

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQUIM

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOFIOS BINÁRIOS DE Mn E Co: ESTUDO DO
EFEITO DA COMPOSIÇÃO NO ARMAZENAMENTO ELETROQUÍMICO DE
ENERGIA**

SAMUEL DA SILVA EDUARDO

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

SÃO LUÍS – MA
Fevereiro – 2024

SAMUEL DA SILVA EDUARDO

**SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOFIOS BINÁRIOS DE Mn E Co: ESTUDO DO
EFEITO DA COMPOSIÇÃO NO ARMAZENAMENTO ELETROQUÍMICO DE
ENERGIA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão (PPGQuim – UFMA), como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de mestre em química.

Área de concentração: Química.

Sub área: Eletroquímica, Química de interface e superfície.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia.

Agência Financiadora: FAPEMA

SÃO LUÍS – MA
Fevereiro – 2024

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Eduardo, Samuel da Silva.

Síntese hidrotermal de nanofios binários de Mn e Co:
Estudo do efeito da composição no armazenamento
eletroquímico de energia / Samuel da Silva Eduardo. -
2024.

71 p.

Orientador(a): Marco Aurélio Suller Garcia.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís -
MA, 2024.

1. Cobalto. 2. Dopagem. 3. MnO₂. 4. Nanofios. 5.
Supercapacitores. I. Garcia, Marco Aurélio Suller. II.
Título.

SAMUEL DA SILVA EDUARDO

**SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOFIOS BINÁRIOS DE Mn E Co:
ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO NO ARMAZENAMENTO
ELETROQUÍMICO DE ENERGIA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão (PPGQuim – UFMA), como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de mestre em química.

Aprovada em: 23/02/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia (Orientador – UFMA)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Prof. Dr^a. Ana Clécia Santos de Alcântara (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado (UNESP)
Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Gostaria de dedicar este trabalho aos meus pais, Nívia e José, aos meus irmãos, Wellington e Gistanny, aos meus padrinhos, Neuma e Raimundo, às minhas primas, Nathátya e Nádia, e à minha cunhada, Rebeca, pelo seu contínuo apoio, incentivo e encorajamento, que foram essenciais para que eu não desistisse e segue meus planos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, desejo expressar minha gratidão a Deus por minha vida e por todas as bênçãos que tenho recebido. Gostaria de estender meu agradecimento aos meus pais, Nívia Maria e José Eduardo, por seu apoio constante em minhas decisões e por me incentivarem a perseguir meus objetivos. Também quero reconhecer o apoio dos meus irmãos, Wellington e Gislanny, que sempre estiveram disponíveis quando precisei.

Agradeço profundamente aos meus padrinhos, Neuma Eduardo e Raimundo Nonato, assim como às minhas primas Nathátya e Nádia, por suas palavras de incentivo e por tudo que fizeram por mim. Quero destacar de maneira especial a Nathátya e minha cunhada Rebeca por me acolherem em São Luís e por todas as aventuras que compartilhamos juntos.

A todos os amigos que adquiri no período de mestrado e por toda troca de conhecimento, Anderson, Charbel, Eleide, Felliipe, Fernando, Ingrid, Jhonatam, Marta, Mylla e de forma especial a Karoline e a Prof^a. Dr^a. Geysel, que me acompanharam durante a fase dos análises experimentais, dedico a elas os meus conhecimentos na área de supercapacitores e pela amizade que carregarei por toda a vida. Ao Grupo de Eletroquímica (LELQ) tanto aos professores quanto aos discentes, pela troca de conhecimento e pelo suporte. Ao Grupo de Inovação em Tecnologia Energéticas e Nanomateriais (ITEN), grupo ao qual fiz parte durante o mestrado e todos os colegas do mesmo. A todos os laboratórios e pessoas parceiras que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia, meu orientador e amigo, pelo seu apoio contínuo, pelos valiosos conhecimentos que adquiri durante este período, pelas oportunidades de crescimento que ele me proporcionou e, acima de tudo, por ter me aceitado como orientando e acreditado no desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, a FAPEMA e EMAP pelo suporte financeiro ao projeto vinculado a este trabalho. À UFMA e ao programa de pós-graduação em química pela oportunidade do mestrado.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

Os efeitos climáticos provocados pelos combustíveis fósseis destacaram a necessidade de buscar por fontes de energia que sejam limpas e renováveis, como a energia eólica e solar. Tão crucial quanto essa busca é o desenvolvimento de dispositivos capazes de armazenar a energia gerada por essas fontes. Nesse contexto, os supercapacitores (SCs) baseados em óxidos de manganês e cobalto destacam-se como materiais promissores para o armazenamento de energia. Neste sentido, o presente estudo teve como objetivo a síntese de nanofios de óxido de manganês, em sua forma pura quanto dopada com cobalto em diferentes concentrações de Co (0,4, 1,4, 3,1 e 5,7% em peso), por meio do método hidrotermal. Os nanofios foram estudados quanto à sua aplicação como materiais ativos em supercapacitores, com o objetivo de melhorar a eficiência desses dispositivos. Por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR), observou-se a formação dos nanofios de óxido de manganês puro, exibindo uma morfologia bem definida e uniforme, com uma largura de 44 nm e comprimento superior a 1 μm . Entretanto, os nanofios de dopados apresentaram dimensões definidas e uniformes, variando de 35 a 19 nm. A técnica de DRX foi empregada para avaliar as estruturas dos nanomateriais, enquanto a técnica de ICP-OES confirmou as concentrações de cobalto nos nanofios de MnO_x . A análise de XPS, revelou o efeito da dopagem com Co na relação Mn(IV)/Mn(III) , pois essa relação mostrou uma correlação direta com a quantidade de Co presente (maior quantidade de Co resultou em uma proporção maior de Mn(IV)/Mn(III)), evidenciando o papel crucial do Co na regulação dos estados de oxidação nesses materiais. Destaca-se que uma amostra contendo 1,4% em peso de cobalto nos nanofios demonstrou uma notável capacitância específica de 3204 F g^{-1} a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} . O eletrodo com 1,4% em peso apresentou uma retenção da capacitância específica de 92,02% ao longo de 5000 ciclos de carga e descarga. O supercapacitor assimétrico derivado desses materiais alcançou uma densidade máxima de energia de 48,08 Wh kg^{-1} e uma densidade máxima de potência de 2339,02 W kg^{-1} , indicando seu potencial como material de destaque para aplicação em supercapacitores de alto desempenho. Os resultados da caracterização validaram a eficácia da dopagem, enquanto as técnicas eletroquímicas confirmaram a aplicação do Co- MnO_x (1,4% Co) no processo de armazenamento de energia.

Palavras- chaves: Supercapacitores; Nanofios; MnO_2 ; Dopagem; Armazenamento de energia e Cobalto.

ABSTRACT

The climate effects caused by fossil fuels have highlighted the need to search for energy sources that are clean and renewable, such as wind and solar energy. As crucial as this search is the development of devices capable of storing the energy generated by these sources. In this context, supercapacitors (SCs) based on manganese and cobalt oxides stand out as promising materials for energy storage. In this sense, the present study aimed to synthesize manganese oxide nanowires, in its pure form and doped with cobalt in different concentrations of Co (0.4, 1.4, 3.1 and 5.7 wt.%), using the hydrothermal method. Nanowires were studied for their application as active materials in supercapacitors, with the aim of improving the efficiency of these devices. Using Transmission Electron Microscopy (TEM) and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) techniques, the formation of pure manganese oxide nanowires was observed, exhibiting a well-defined and uniform morphology, with a width of 44 nm and length greater than 1 μm . However, the doped nanowires had defined and uniform dimensions, ranging from 35 to 19 nm. The XRD technique was used to evaluate the structures of the nanomaterials, while the ICP-OES technique confirmed the cobalt concentrations in the MnO_x nanowires. The XPS analysis revealed the effect of Co doping on the Mn(IV)/Mn(III) ratio, as this relationship showed a direct correlation with the amount of Co present (a greater amount of Co resulted in a greater proportion of Mn(IV)/Mn(III)), highlighting the crucial role of Co in regulating oxidation states in these materials. It is noteworthy that a sample containing 1.4 wt.% cobalt in the nanowires demonstrated a remarkable specific capacitance of 3204 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1} . The electrode with 1.4 wt.% by weight showed a specific capacitance retention of 92.02% over 5000 charge and discharge cycles. The asymmetric supercapacitor derived from these materials achieved a maximum energy density of 48.08 Wh kg^{-1} and a maximum power density of $2339.02 \text{ W kg}^{-1}$, indicating its potential as a prominent material for application in high-performance supercapacitors. The characterization results validated the effectiveness of doping, while electrochemical techniques confirmed the application of Co-MnO_x (1.4 wt.% Co) in the energy storage process.

Keywords: Supercapacitors; Nanowires; MnO_2 ; Doping; Energy storage and Cobalt.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação genérica de um supercapacitor adaptada [42].	20
Figura 2: Sistema esquemático de um capacitor de dupla camada elétrica (CDCE) adaptada [45].	21
Figura 3: Representação de um supercapacitor do tipo pseudocapacitor [45].	22
Figura 4: Potencial aplicado em função do tempo (A) e voltamograma cíclico (B).	28
Figura 5: Voltamograma cíclico para reações reversíveis.	28
Figura 6: Diagramas de Nyquist que correspondem a processos faradaicos controlados pela cinética de transferência de carga e a processos mistos de cinética de transferência de carga e transferência de massa (difusão) adaptada [x].	31
Figura 7: Imagens MET e histogramas de nanofios MnOx (A e B), 0,4% em peso de Co-MnOx (C e D), 1,4% em peso de Co-MnOx (E e F), 3,1% em peso de Co-MnOx (G e H) e 5,7 % em peso de nanofios de Co-MnOx (I e J).	39
Figura 8: MET e METAR de (A e E) 0,4% em peso, (B e F) 1,4% em peso, (C e G) 3,1% em peso e (D e H) 5,7% em peso Co-MnOx nanofios.	40
Figura 9: O padrão de difração da área selecionada da imagem (A) com as estruturas indexadas (B) de 0,4% em peso de Co-MnOx. Planos 1- (110), 2- (200), 3- (310), 4- (211), 5- (301), 6- (411), 7- (521) e 8- (002).	41
Figura 10: METAR de nanofios de 1,4% em peso de Co-MnOx (A e D), 3,1% em peso de Co-MnOx (B e E) e 5,7% em peso de Co-MnOx (C e F) e suas distâncias interplanares.	41
Figura 11: Mapas HAADF-STEM e EDS de Mn (verde), O (azul) e Co (vermelho) de (AD) 0,4% em peso, (EH) 1,4% em peso, (IL) 3,1% em peso e (MP) 5,7% em peso de nanofios Co-MnOx.	42
Figura 12: Análise de DRX dos nanofios de MnOx e nanofios de Co-MnOx com 0,4, 1,4, 3,1 e 5,7% em peso.	43
Figura 13: Refinamento Rietveld para os nanofios de MnOx (A), 0,4% (B), 1,4% (C), 3,1% (D) e 5,7% Co-MnOx (E), respectivamente.	44
Figura 14: Espectros XPS de alta resolução para os nanofios Co-MnOx dopados com 1,4% em peso das transições Mn 2p (A) e Co 2p (B).	47
Figura 15: Curvas CV para nanofios MnOx (A) e nanofios Co-MnOx com 0,4 (B), 1,4 (C), 3,1 (D) e 5,7% em peso de Co (E) em diferentes velocidades de varredura em 2,0 mol L ⁻¹ KOH. Corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (F).	52

Figura 16: Log da densidade de corrente versus log da velocidade de varredura para os nanofios de MnOx e dopados com Co.	53
Figura 17: Curvas CDG de nanofios MnOx (A) e nanofios dopados com 0,4 (B), 1,4 (C), 3,1 (D) e 5,7% em peso Co-MnOx (E) em diferentes densidades de corrente. Capacitâncias específicas das amostras. (F).	56
Figura 18: Relação semelhante a um vulcão entre o desempenho do armazenamento e o carregamento de Co.	56
Figura 19: 5000 ciclos de CDG (A), EIE antes (preto) e depois (vermelho) de 5000 ciclos de CDG (B), para os nanofios de 1,4% Co-MnOx, respectivamente.	57
Figura 20: Voltametria cíclica (A), análise de CDG em diferentes densidades de corrente (B) e teste de 5000 ciclos de carga e descarga (C) para o supercapacitor assimétrico, respectivamente.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fases cristalinas, tamanho médio de cristalito, parâmetros de rede, ocupação de Mn^{+4} e Co^{+3} na fase $\text{Mn}_{0,98}\text{O}_2$ e parâmetros de ajuste GOF e Rwp obtidos pelo método de refinamento de Rietveld.....	46
Tabela 2: Parâmetros de ajuste Casa XPS Mn 2p _{3/2} para quantificação de Mn(IV) e Mn(III) em nanofios Co-MnO _x	48
Tabela 3: Quantificação dos estados de oxidação de Mn em nanofios MnO _x e Co-MnO _x por análises XPS dos picos multipletos de Mn 2p _{3/2}	49
Tabela 4: Resultados de ajuste XPS para nanofios MnO _x e Co-MnO _x com diferentes porcentagens de cobalto.	50
Tabela 5: Capacitância específica a 5 mV s ⁻¹ e dados no registro de corrente de pico <i>versus</i> registro de velocidade de varredura para amostras puras e dopadas.....	53
Tabela 6: Capacitância específica para nanofios MnO _x e Co-MnO _x com diferentes porcentagens de cobalto e em diferentes densidades de corrente.	54
Tabela 7: Comparação do desempenho eletroquímico de eletrodos à base de manganês/cobalto.	57

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

% - Porcentagem em peso;

A g⁻¹ – Amper por grama;

CA – Carbono ativado;

CDCE – Capacitor de dupla camada elétrica;

Co-MnO_x – Óxido de manganês dopado com cobalto;

Cs – Capacitância específica;

DRX – Difração de raios-X;

Ec – Eficiência coulômbica;

ED – Densidade de energia;

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica;

F g⁻¹ – Faraday por grama;

GCD – Carga/descarga galvanostática;

HAADF-STEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura de Campo Escuro de Alto Ângulo, do inglês, "*High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy*."

ICP-OES – Espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente, do inglês, "*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*."

MET – Microscopia eletrônica de transmissão;

METAR – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução;

mV s⁻¹ – Milivolts por segundo;

PCs – Pseudocapacitores;

PD – Densidade de potência;

SAED – Difração de Elétrons de Área Seleccionada, do inglês, "*Selected area electron diffraction*."

SCs – Supercapacitores;

VC – Voltametria Cíclica;

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, do inglês, "*X-ray photoelectron spectroscopy*."

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
Lista de figuras	x
Lista de tabelas	xii
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos.....	13
1 Introdução.....	16
2 Fundamentação teórica.....	19
2.1 Dispositivos aplicados em processos de conversão e armazenamento de energia	
.....	19
2.1.1 Supercapacitores (SCs)	19
2.1.1.1 Capacitores de dupla camada elétrica (CDCE).....	20
2.1.1.2 Pseudocapacitores (PCs)	21
2.2 Materiais pseudocapacitores	22
2.2.1 Óxido de manganês (MnO₂).....	23
2.3 Técnicas físico-químicas	23
2.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	23
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (STEM)	25
2.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS).....	25
2.4 Técnicas eletroanalíticas	26
2.4.1 Voltametria cíclica (VC).....	26
2.4.2 Carga/descarga galvanostática (CDG)	29
2.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	29
3 Objetivos	32
3.1 Objetivo geral.....	32
3.2 Objetivos específicos.....	32
4 Procedimento experimental.....	33
4.1 Reagentes e soluções	33
4.2 Síntese dos nanofios de MnO_x E Co-MnO_x.....	33
4.3 Caracterizações Físico-químicas	34
4.4 Caracterizações eletroquímicas	34

5	Resultados e discussão	38
6	Conclusões.....	61
	Referências	62

1 INTRODUÇÃO

O processo de queima de combustíveis fósseis gera preocupações globais devido as alterações climáticas e aos impactos a saúde pública. Além disso, a demanda por energia, impulsionada pelos avanços tecnológicos, intensifica ainda mais esse problema. Portanto, é crucial buscar soluções renováveis, ecologicamente corretas, eficientes e acessíveis. Neste cenário de matrizes renováveis, as fontes de energia como a eólica e a solar, juntamente com os sistemas de armazenamento de energia, estão ganhando destaque. Dentre essas tecnologias de armazenamento, os supercapacitores (SCs) merecem atenção especial. [1], [2], [3].

Eles se destacam por oferecer alta densidade de potência específica, baixo custo, rápida carga/descarga e longa vida útil, superando as limitações das baterias convencionais [4], [5], [6]. A tecnologia de supercapattery combina características eletroquímicas de um SCs com as de um eletrodo tipo bateria, prometendo vantagens como longa vida útil e capacidade de armazenar grandes quantidades de energia e liberá-la rapidamente quando necessário [7]. Essa abordagem pode aumentar a tensão da célula do dispositivo, permitindo assim alcançar altas densidades de energia sem comprometer o fornecimento de energia. No entanto, o desempenho desses supercapacitores está intrinsecamente ligado aos materiais dos eletrodos, especialmente aqueles que proporcionam alta densidade de energia por meio de reações redox tipo bateria e a capacidade de carga/descarga rápida característica dos supercapacitores [8], [9], [10].

Os materiais carbonáceos, tais como, carbono ativado e nanotubos de carbono, são materiais já estudados pela literatura na aplicação no armazenamento de energia, devido as suas altas áreas superficiais e condutividade. Entretanto, sua principal limitação está relacionada a baixa densidade de energia, comprometendo sua aplicação no processo de armazenamento de energia [11], [12]. Neste sentido, os óxidos metálicos ganharam destaques para este tipo de aplicação, pois fornecem maior capacidade específica, densidade de energia e maior capacidade armazenamento, melhorando o desempenho geral dos SCs [13], [14].

Neste contexto, a utilização de óxidos binários oferece a oportunidade de aprimorar a capacitância e a densidade específica, além de promover interações sinérgicas entre os diferentes óxidos metálicos, resultando em um melhor desempenho eletroquímico desses dispositivos [15]. Portanto, a investigação de óxidos binários abre novas perspectivas para materiais e composições inovadoras, viabilizando o desenvolvimento de supercapacitores de elevado desempenho [16]. É crucial ressaltar que nos últimos anos, diversos óxidos metálicos,

como RuO_2 , MnO_2 , Co_2O_4 , NiO e WO_3 [17], [18], [19], têm sido objeto de estudos para aplicação em supercapacitores. No entanto, a escolha dos materiais utilizados na fabricação dos eletrodos depende de requisitos específicos, como sinergia, custo-benefício e considerações ambientais.

Outro fator importante são os métodos de síntese para nanoestruturas, pois elas desempenham um papel crucial nas propriedades e no desempenho desses materiais na aplicação de armazenamento de energia em supercapacitores. Diferentes técnicas de síntese, como métodos hidrotérmicos, sol-gel e deposição química de vapor, entre outras, oferecem vantagens únicas em termos de controle morfológico, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula, pureza, cristalinidade e estrutura superficial dos materiais nanoestruturados [20], [21]. Essas características têm um impacto direto na capacitância específica, estabilidade cíclica, taxa de descarga, eficiência energética, densidade de potência e densidade de energia dos supercapacitores. Por exemplo, a síntese de nanofios de óxido de manganês por método hidrotérmico pode resultar em nanoestruturas altamente porosas e com alta área superficial. Além disso, permite a incorporação controlada de dopantes ou modificadores de superfície, o que é benéfico para aumentar a capacidade específica e a eficiência energética do supercapacitor [22].

Adicionalmente, a dopagem de cobalto no MnO_2 oferece uma maior estabilidade e maior números de ciclos, assegurando uma confiabilidade a longo prazo [23], [24]. Dentro das diversas nanoestruturas (0, 1, 2 e 3D) investigadas até o momento, os nanofios de MnO_2 se destacam por proporcionar uma notável área superficial específica, condutividade, estabilidade e outros fatores que viabiliza uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para reações eletroquímicas [25]. Essa estrutura unidimensional propicia um transporte eficaz de carga e demonstra uma notável durabilidade e estabilidade nas sucessivas ciclagens, resultando em um incremento substancial na capacidade de armazenamento de energia e no aprimoramento do desempenho eletroquímico [26], [27].

Nesse contexto, o MnO_2 se apresenta como um material altamente promissor para a aplicação em supercapacitores, oferecendo uma elevada capacitância teórica de 1370 F g^{-1} , ao mesmo tempo em que se destaca por ser uma opção econômica e ecologicamente amigável [28], [29]. Contudo, suas limitações específicas em relação à capacidade de carga e descarga estão intrinsecamente ligadas a uma taxa de transferência de íons lenta e uma condutividade elétrica reduzida [30]. Para superar essas questões, são necessárias modificações que envolvem

a correção de defeitos na estrutura cristalina por meio da introdução de íons/impurezas ou a manipulação da morfologia, com o intuito de aprimorar a área superficial, ampliar os sítios eletroquimicamente ativos e acelerar as reações redox na superfície [31].

Por outro lado, o óxido de cobalto (Co_2O_3) surge como um dopante apropriado para o MnO_2 , devido à sua alta capacidade teórica, boa condutividade e estabilidade comprovadas [32], [33]. Assim, essa combinação do MnO_2 com íons de cobalto resulta em uma capacidade específica, condutividade e taxa de transferência de carga melhoradas, possibilitando um maior armazenamento de energia.

B. Shunmugapriya *et al.* (2020). confirmaram eficácia da incorporação de íons de cobalto na nanoestrutura do espinélio de tetraóxido de trimanganês. Neste estudo, os pesquisadores alcançaram uma capacitância específica de 1852 F g^{-1} a uma taxa de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ para o material $\text{Co-Mn}_3\text{O}_4$, mantendo uma impressionante retenção de capacitância específica de 99% ao longo de 9000 ciclos [34].

Neste contexto, o propósito deste estudo foi realizar a síntese de nanofios de óxido de manganês, tanto na forma pura quanto dopada com cobalto em diversas proporções, utilizando o método hidrotermal. Além disso, avaliar como a adição de cobalto influencia o desempenho desses materiais no armazenamento eletroquímico de energia em supercapacitores.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Dispositivos aplicados em processos de conversão e armazenamento de energia

A crescente demanda por matrizes energéticas (nuclear, hidroelétrica, gás natural, etc.), associada ao crescimento e à evolução da sociedade, juntamente com a utilização dos combustíveis fósseis, causa preocupação devido à gravidade dos impactos ambientais e climáticos. Neste sentido, a busca por soluções, que incluem a utilização de fontes de energia renováveis e eficientes, tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias que convertem energia renovável em eletricidade, como por exemplo os painéis solares e turbinas eólicas, além de dispositivos capazes de armazenar a energia gerada [35].

Os dispositivos de conversão de energia desempenham um papel essencial, pois permitem a transformação eficiente e controlada de uma forma de energia em outra. Eles desempenham um papel fundamental em diversas áreas, desde a geração e armazenamento de energia até o funcionamento de dispositivos eletrônicos e sistemas de transporte. Isso inclui geradores que transformam energia mecânica em eletricidade, motores que fazem o inverso, convertendo energia elétrica em movimento mecânico, e dispositivos de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores, que convertem energia elétrica em energia química e vice-versa [36], [37].

Enquanto as baterias, como as de íons de lítio, são ideais para armazenar energia de forma duradoura e fornecer eletricidade constante [38]. Os supercapacitores são excelentes em liberar energia rapidamente, sendo ideais para aplicações que exigem altas taxas de descarga. Combinados, esses dispositivos formam sistemas de armazenamento híbridos que otimizam o desempenho. Essas tecnologias são fundamentais para a transição para fontes de energia renovável, como solar e eólica, garantindo um suprimento de energia estável e eficiente, reduzindo nosso impacto ambiental e promovendo um futuro energético sustentável [35], [36], [37].

2.1.1 Supercapacitores (SCs)

Os capacitores eletroquímicos ou supercapacitores são dispositivos que consistem em um eletrodo do tipo bateria como negativo e um eletrodo do tipo capacitor como positivo, como ilustrado na **Figura 1**. Sua montagem é notavelmente simples, sendo sua distinção principal derivada dos materiais empregados. Uma característica destacada desse dispositivo é sua área

eletroquimicamente ativa em comparação com sistemas convencionais, como baterias e capacitores, resultando em uma maior capacidade de conversão e armazenamento de carga [39], [40]. Consequentemente, os supercapacitores podem ser utilizados de maneira independente ou em conjunto com outros dispositivos de conversão e armazenamento de energia, dependendo das exigências específicas de cada aplicação [41].

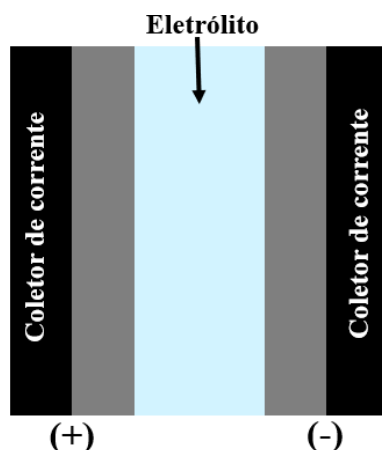


Figura 1: Representação genérica de um supercapacitor adaptada [42].

Os SCs são divididos em duas categorias, os quais dependem do mecanismo de conversão e armazenamento de energia. Essas categorias incluem os capacitores de dupla camada elétrica (CDCE) e os pseudocapacitores. Essa classificação leva em consideração tanto o mecanismo de armazenamento de carga adotado quanto a tecnologia dos materiais empregados na fabricação dos eletrodos. [43]

2.1.1.1 Capacitores de dupla camada elétrica (CDCE)

Nos Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE), a carga é armazenada por meio da formação de uma dupla camada elétrica na interface eletrólito/eletrodo. Esse processo é caracterizado pela adsorção física de íons, sem qualquer ocorrência de reações eletroquímicas, representando um mecanismo puramente físico. Conforme ilustrado na **Figura 2**, a eficiência dos CDCE se baseia na atração eletrostática dos íons do eletrólito para o eletrodo, resultando na separação de cargas na interface eletrodo/eletrólito [44].

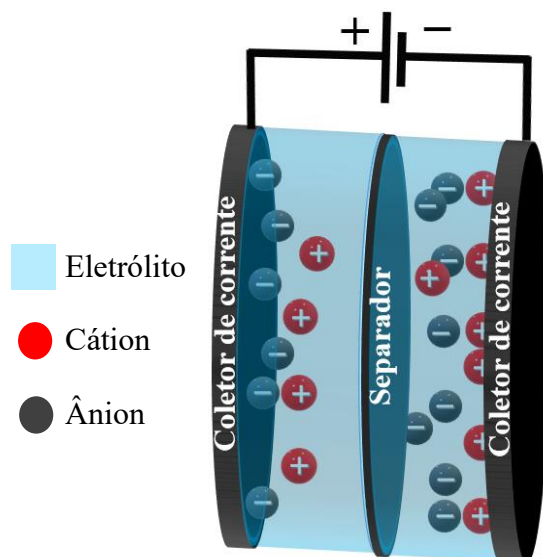


Figura 2: Sistema esquemático de um capacitor de dupla camada elétrica (CDCE) adaptada [45].

Os íons são adsorvidos de forma reversível pelos eletrodos porosos, criando assim uma dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrolito. Dado que o processo de adsorção é completamente reversível e não implica em alterações físicas nos materiais dos eletrodos, os CDCE podem suportar um número significativamente maior de ciclos de carga e descarga em comparação com outros dispositivos que envolvem processos redox, o que representa uma das principais vantagens desse sistema [39].

2.1.1.2 Pseudocapacitores (PCs)

Nos pseudocapacitores (PCs), o armazenamento de carga ocorre por meio de reações faradaicas reversíveis, permitindo uma densidade de energia maior em comparação com outros sistemas eletroquímicos. Entretanto, uma desvantagem associada a esses sistemas é a perda gradual de condutividade ao longo de muitos ciclos de carga e descarga [46]. No entanto, a quantidade de energia que podem armazenar ainda é inferior à de outros sistemas, como baterias ou processos baseados em hidrogênio [47].

Nos PCs, as reações faradaicas ocorrem na superfície ou em proximidade imediata dos materiais ativos do eletrodo. Isso se deve à curta distância entre o eletrólito e os sítios ativos do material, especialmente quando se utiliza um eletrólito com coeficiente de difusão elevado em relação ao tempo (s) [31], [46]. Em processos faradaicos nos PCs, não há limitação na difusão de íons nem transformação de fase nos materiais dos eletrodos [44]. Esse processo pode ser observado na Erro! Fonte de referência não encontrada..

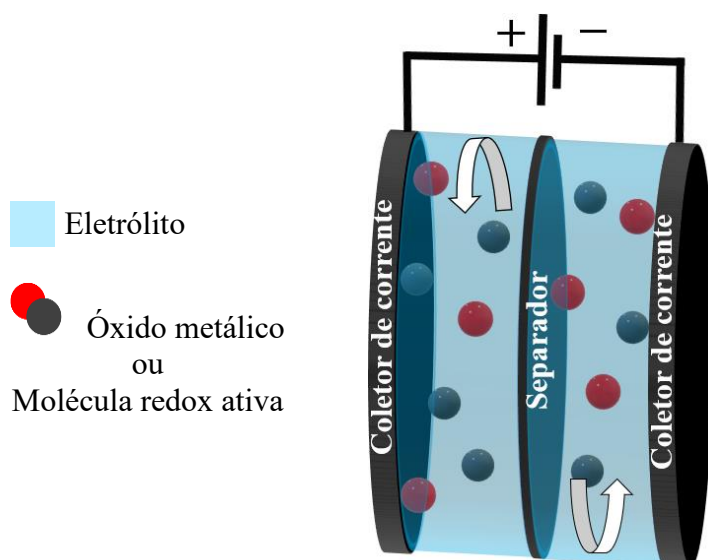


Figura 3: Representação de um supercapacitor do tipo pseudocapacitor [45].

Neste tipo de dispositivo a escolha adequada de materiais nos pseudocapacitores é fundamental para otimizar sua densidade energética e desempenho geral. Esses materiais são escolhidos devido às suas propriedades eletroquímicas distintas, que incluem alta capacidade de armazenamento de carga, excelente condutividade elétrica e alta reversibilidade de reações [15].

Materiais comuns em pseudocapacitores abrangem óxidos metálicos, como o óxido de manganês (MnO_2) [48], óxido de cobalto (Co_2O_4) [49] e óxido de níquel (NiO) [50], bem como condutores poliméricos, como polipirrol e polianilina. Além disso, materiais de carbono funcionalizados, como o carbono ativado e nanotubos de carbono, são amplamente empregados devido à sua considerável área superficial e condutividade [51].

2.2 Materiais pseudocapacitores

É evidente que os óxidos metálicos desempenham um papel comum e significativo como componentes de suporte ou materiais ativos em uma variedade de aplicações, incluindo eletrocatalisadores, materiais condutores, processos catalíticos e sistemas eletroquímicos. A síntese desses óxidos pode ocorrer de várias maneiras, resultando em monocristais, partículas policristalinas ou não cristalinas, sendo a finalidade do sistema o fator determinante para a escolha de sua forma e tamanho. Cada óxido possui propriedades específicas, como elétricas, ópticas e magnéticas, que, quando combinadas, possibilitam sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia [52].

Quando as partículas de óxidos metálicos são produzidas em escala nanométrica, apresentam características distintas em comparação com materiais quimicamente semelhantes, mas de dimensões maiores. Portanto, esses óxidos são utilizados como materiais aplicados em supercapacitores (SCs) [53], [54], [55].

2.2.1 Óxido de manganês (MnO₂)

O dióxido de manganês (MnO₂) é um material explorado e aplicado em supercapacitores devido às suas propriedades eletroquímicas. Esse óxido desempenha um papel fundamental no processo de armazenamento de energia de alta densidade e eficiência. O atributo mais notável do MnO₂ que torna os supercapacitores atraentes é sua elevada capacitância teórica, que pode alcançar valores consideráveis, atingindo aproximadamente 1370 F g⁻¹ [28], [29]. Isso é possível devido à capacidade do MnO₂ de armazenar carga por meio de uma reação pseudocapacitiva, que envolve a transferência reversível de elétrons entre o eletrodo e o eletrólito.

Além disso, o MnO₂ é uma escolha econômica, amplamente disponível e ecologicamente responsável, o que o torna uma alternativa atrativa para aplicações de armazenamento de energia sustentável. Entretanto, o desempenho do MnO₂ como material de eletrodo de supercapacitor também enfrenta desafios. Essas limitações incluem taxas de transferência de íons relativamente lentas e uma condutividade intrinsecamente baixa [48], [56].

Afim de superar essas limitações, estudos voltados na a modificação das nanoestruturas do MnO₂, como nanofios, nanobastões [57], nanoflores [58] e nanofolhas [59], assim como a incorporação de impurezas nas nanoestruturas no MnO₂, como outros óxidos metálicos melhoram o desempenho, aumentando a capacidade específica e a taxa de transferência de carga.

2.3 Técnicas físico-químicas

2.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica fundamental para a caracterização de materiais, pois não apenas permite a visualização da morfologia, mas também a identificação de defeitos, estrutura cristalina, e relações de orientação entre fases, entre outros aspectos. Quando combinada com técnicas espectroscópicas como a Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) e a Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons

(EELS), o MET se torna um instrumento poderoso para análise química qualitativa e quantitativa, com alta resolução espacial [57], [58].

O princípio básico do MET consiste na geração de um feixe de elétrons que é transmitido através de uma amostra suficientemente fina para ser transparente ao feixe. Os feixes resultantes da interação com a amostra, combinados através da lente objetiva, fornecem informações internas do material analisado, como morfologia, estrutura cristalina e defeitos. Além disso, utilizando detectores especiais, os sinais gerados pela interação do feixe com a amostra podem ser coletados para obter informações composicionais [59], [75].

O instrumento utiliza elétrons como fonte de iluminação devido ao seu pequeno comprimento de onda, o qual é inversamente proporcional à energia do feixe incidente na amostra, permitindo a observação de estruturas com resolução inclusive na escala atômica. No entanto, a resolução teórica é afetada por diferentes tipos de aberrações, como esférica, cromática e astigmatismo [74], [75].

O MET é composto basicamente por um sistema de iluminação, uma coluna contendo o sistema de lentes, um sistema de aquisição de informação, o porta amostras e detectores externos (EDS, EELS, etc.). O sistema de iluminação é responsável por gerar o feixe de elétrons, utilizando fontes de emissão termiônica (como filamento de tungstênio (W) e hexaboreto de lantânio (LaB₆)) e emissão de campo (FEG), este último desejado pela sua alta coerência e brilho para aplicações de ultra-alta resolução e microscopia analítica [60].

Dentro da coluna, estão localizadas as lentes condensadoras, objetivas, intermediárias e projetoras. Dependendo da excitação das lentes condensadoras junto com o "Wehnelt", um feixe fino, paralelo ou convergente pode ser formado, dependendo do modo de operação utilizado. A lente objetiva é considerada o coração do MET, limitando essencialmente o poder de resolução do microscópio devido à aberração esférica. No entanto, atualmente existem corretores não apenas para aberração esférica (hexapolo ou octupolo/quadrupolo), mas também para aberração cromática (monocromador). As lentes intermediárias e projetores são responsáveis por projetar e magnificar tanto a imagem quanto o padrão de difração [74], [75].

Por fim, a imagem é projetada em uma tela fosforescente, podendo também ser impressa em filme fotográfico ou capturada por uma câmera CCD. Embora o sistema pareça simples em sua concepção geral, há uma complexidade de elementos dentro do instrumento.

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (STEM)

No modo de operação Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (STEM), o feixe de elétrons incidente é focalizado de forma convergente, formando um spot com dimensões da ordem de poucos angstroms, que varre a amostra sem alterações na inclinação. Os microscópios TEM-STEM geralmente empregam fontes de elétrons de emissão de campo (FEG) devido à sua coerência e alto brilho. A resolução do STEM é principalmente determinada pelo diâmetro do feixe, sendo limitada pela aberração esférica devido ao uso de bobinas (lentes) para focalizar o feixe. Entretanto, corretores de aberração já são incorporados na coluna do microscópio para minimizar esse problema [25], [60].

Os feixes resultantes da interação da amostra com o feixe de elétrons são coletados por detectores especiais, os quais processam a informação para formar a imagem ou obter informação composicional. Os detectores principais no modo STEM incluem o de campo claro (BF), campo escuro anular (ADF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). Trabalhos recentes utilizando um novo detector de campo claro anular para análise de nanotubos de carbono usando baixas voltagens têm apresentado resultados de alta resolução, permitindo até mesmo visualizar as posições dos átomos de carbono [30], [31].

Quando o feixe de elétrons interage com os potenciais atômicos da amostra, ocorre o fenômeno de espalhamento tipo Rutherford, no qual feixes incoerentes são espalhados em altos ângulos. Esses feixes são coletados pelo detector HAADF, fornecendo informações sobre a composição química da amostra. O contraste formado, denominado contraste "Z", é proporcional ao quadrado do número atômico (Z^2) e é sensível à variação da espessura do material. A obtenção de imagens em alta resolução em HAADF permite identificar as posições reais das colunas atômicas, facilitando a detecção e visualização de elementos individuais.

2.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)

A Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS) é uma técnica que se baseia no fenômeno do efeito fotoelétrico. Quando um fóton de alta energia, como os raios X ou a luz ultravioleta, incide sobre um átomo, parte dessa energia pode ser absorvida, resultando na excitação do átomo e na emissão de um elétron, conhecido como fotoelétron [80]. A energia cinética do elétron emitido, é descrito pela **equação 2.3**.

$$E_k = E_i - E_b \quad (2.3)$$

Onde (E_i) representa a energia da radiação incidente e (E_b) é a energia de ligação do elétron. A energia cinética (E_k) do elétron emitido é determinada pela diferença entre a energia da radiação incidente e a energia de ligação do elétron. Medindo a energia dos fotoelétrons emitidos, é possível determinar a energia de ligação dos elétrons, a qual depende do átomo de origem, seus vizinhos mais próximos e seu estado de oxidação [80], [81].

Na análise de XPS, as amostras são colocadas em uma câmara de ultra-alto vácuo e irradiadas por um feixe de raios X. Os fotoelétrons emitidos são então separados de acordo com sua energia cinética e capturados por um detector. Comparando essas energias com tabelas padrão de energias de ligação, é possível obter conclusões sobre as ligações entre os átomos na amostra [90] .

Como o efeito fotoelétrico ocorre na superfície, a técnica de XPS é fundamental para analisar a composição química das superfícies. Em nanocompósitos, por exemplo, o XPS tem sido utilizado para analisar a eficiência da oxidação dos CNTs durante o processo de funcionalização covalente, assim como para identificar compostos intermetálicos na interface entre os CNTs e o alumínio, formada durante o processamento [17], [75].

2.4 Técnicas eletroanalíticas

Técnicas eletroquímicas, tais como Voltametria Cíclica (VC), CDG (Carga/Descarga Galvanostática), e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), desempenham um papel fundamental na análise e no aprimoramento de sistemas de armazenamento de energia eletroquímica. A voltametria cíclica é uma ferramenta valiosa para investigar comportamentos redox e a estabilidade de materiais eletroativos, sujeitando-os a variações de potencial controladas. O GCD avalia a capacidade e a eficiência de supercapacitores e baterias, controlando o processo de carga e descarga sob corrente constante. Por outro lado, a EIS fornece informações cruciais sobre a resistência eletroquímica e a cinética de reações na interface eletrodo-eletrólito, contribuindo para o desenvolvimento de sistemas altamente eficientes e de alto desempenho. Essas técnicas desempenham um papel essencial na evolução da tecnologia de armazenamento de energia.

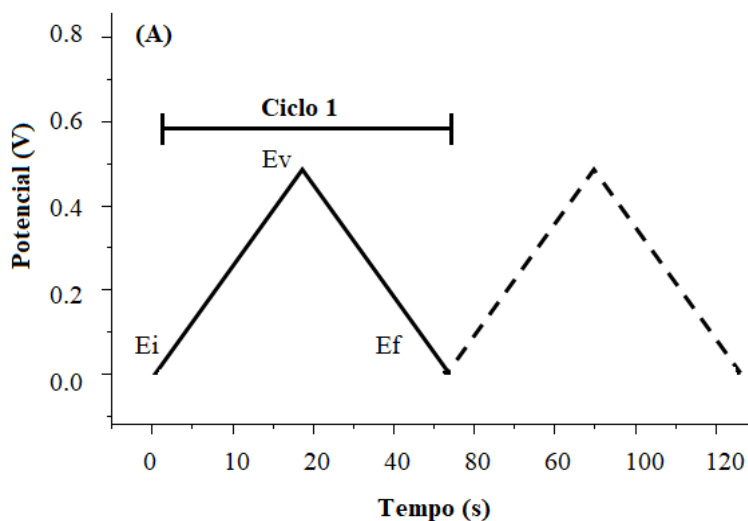
2.4.1 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica de grande importância aplicada na caracterização e no estudo de supercapacitores, dispositivos de armazenamento de energia de

alta densidade de potência. Essa técnica oferece uma abordagem dinâmica e versátil para entender o comportamento eletroquímico desses dispositivos durante ciclos repetidos de variação de potencial [60]. Essa abordagem dinâmica e versátil possibilita uma compreensão aprofundada do comportamento eletroquímico dos supercapacitores ao longo de ciclos repetidos de variação de potencial. Isso permite observar as respostas de corrente elétrica em função do tempo, revelando informações cruciais sobre o desempenho e as propriedades dos supercapacitores.

A voltametria cíclica também desempenha um papel vital na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais de eletrodo para supercapacitores. Ela permite testar diferentes materiais e analisar seu desempenho, contribuindo para a seleção dos mais adequados para alcançar alta capacitância e ciclagem estável. Essa abordagem experimental é essencial para otimizar o design dos supercapacitores, melhorando sua eficiência energética e sua vida útil. [61]

De modo geral, essa técnica baseia-se na aplicação de um potencial variável linearmente com o tempo, **Erro! Fonte de referência não encontrada.A**, denominado de janela de potencial que é varrido em uma velocidade de varredura em mV s^{-1} (milivolts por segundo) e na medida de corrente resultante que flui através da célula eletroquímica, **Erro! Fonte de referência não encontrada.B**. Durante a análise eletroquímica, a variação do potencial para regiões mais negativas (catódica) e positivas (anódica) ocorre as reações de redução e oxidação do composto em solução, respectivamente [61], [62]. E o resultado é expresso em um gráfico que geralmente correlaciona corrente (I) e potencial (V), denominado voltamograma.



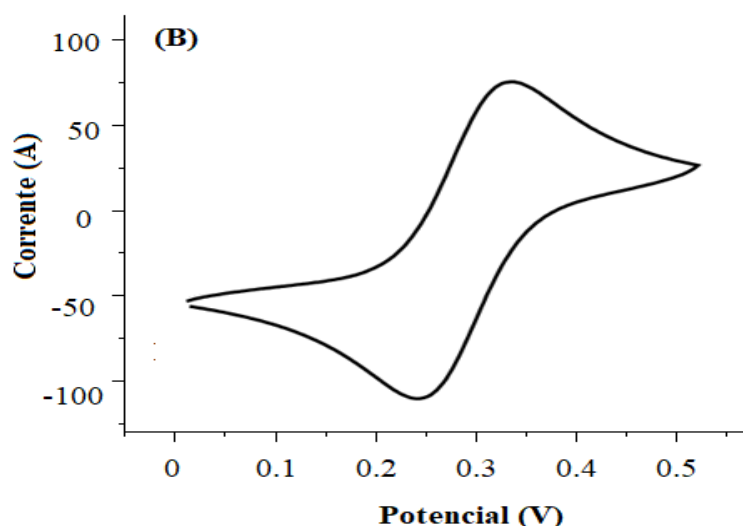


Figura 4: Potencial aplicado em função do tempo (A) e voltamograma cíclico (B).

Uma das principais vantagens da voltametria cíclica é sua capacidade de analisar a reversibilidade de reações eletroquímicas nos eletrodos. Através da identificação de picos de corrente (I_p) e potenciais de pico (E_p), é possível determinar se as reações ocorrem de forma reversível, o que é fundamental para a operação estável do supercapacitor ao longo do tempo, Erro! Fonte de referência não encontrada.. Além disso, a técnica fornece dados sobre a capacitância eletroquímica dos dispositivos, que é um parâmetro crítico para medir a capacidade de armazenamento de energia [63].

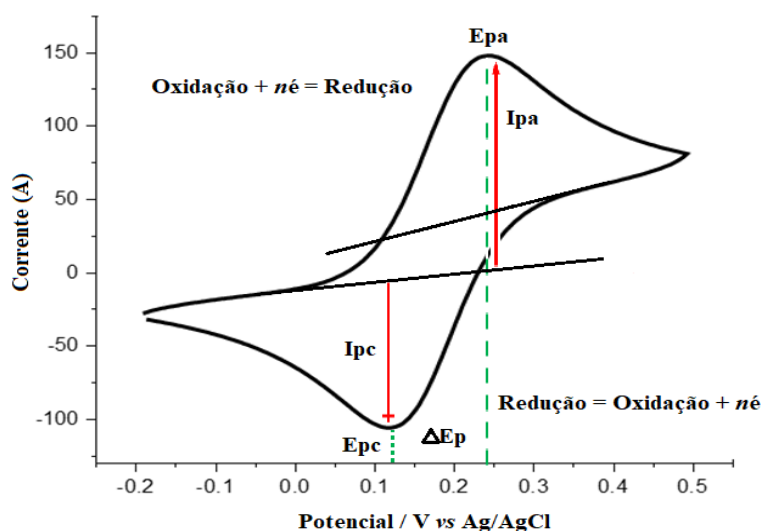


Figura 5: Voltamograma cíclico para reações reversíveis.

Contudo, esta técnica é fundamental na análise e no aprimoramento de supercapacitores, oferecendo informações valiosas sobre seu comportamento eletroquímico, a

reversibilidade de reações e o desempenho de materiais, o que representa uma contribuição significativa para o progresso da tecnologia de armazenamento de energia.

2.4.2 Carga/descarga galvanostática (CDG)

A técnica de Carga/Descarga Galvanostática (CDG), consiste no controle rigoroso a taxa de corrente de carga e descarga dos supercapacitores ao longo do tempo. Isso permite uma análise detalhada de sua capacidade de armazenamento de energia, eficiência e estabilidade. Durante a fase de carga, os supercapacitores acumulam energia elétrica, enquanto na fase de descarga, liberam essa energia rapidamente, característica notável que os diferencia das baterias convencionais [64].

Durante o processo de carga, os supercapacitores acumulam carga elétrica, e nesta fase, a corrente galvânica é aplicada ao eletrodo e sua resposta eletroquímica é monitorada ao longo do tempo. Após esta etapa, ocorre a interrupção da corrente, neste processo a resposta eletroquímica do sistema é registrada durante a descarga, onde liberam essa energia armazenada rapidamente, característico desse material e os que diferem das baterias convencionais [65].

O CDG fornece informações cruciais sobre a capacitância dos supercapacitores, que é um indicador-chave de sua capacidade de armazenamento de energia. Além disso, permite avaliar a eficiência do dispositivo ao monitorar perdas de energia durante o processo de carga e descarga. A análise das curvas de carga e descarga ao longo do tempo também ajuda a identificar possíveis problemas de degradação e a determinar a vida útil dos supercapacitores [66].

A versatilidade desta técnica auxilia na avaliação e no desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho, auxiliando na seleção de materiais de eletrodo, otimização de design e garantia de que esses dispositivos atendam às necessidades de armazenamento de energia.

2.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), é uma ferramenta de análise utilizada em eletroquímica para investigar a resposta elétrica de sistemas eletroquímicos, como células eletroquímicas, eletrodos, filmes finos e interfaces sólido-líquido, fornecendo uma visão das propriedades elétricas e cinéticas desses materiais [67]. O princípio básico desta técnica baseia-se na aplicação de um pequeno sinal de amplitude conhecida,

geralmente uma onda senoidal, em uma célula eletroquímica. Esse sinal elétrico é aplicado na forma de uma variação sinusoidal de potencial ou corrente, e a resposta do sistema é medida em termos de impedância elétrica [68].

A impedância elétrica é uma medida da resistência oferecida por um sistema a uma corrente alternada, e é representada por um número complexo que inclui uma parte real (resistência) e uma parte imaginária (reatância). A partir da análise da resposta de impedância do sistema em diferentes frequências, é possível extrair informações sobre a cinética eletroquímica, a capacidade de armazenamento de carga, a difusão de íons, entre outros parâmetros importantes [69], [70].

Embora muita informação seja obtida durante a aquisição de um espectro de impedância, a abordagem mais comum para extrair informações é através do ajuste de um modelo ao espectro experimental, utilizando como base um circuito elétrico equivalente. Os dados obtidos são geralmente apresentados na forma de um gráfico de impedância complexa em função da frequência.

O circuito de Randles é uma representação comum e simples de sistemas eletroquímicos nos quais os processos são controlados pela cinética. Quando o espectro de impedância é dominado por características de um semicírculo, indica que o processo eletroquímico na superfície do eletrodo é limitado pela velocidade de transferência eletrônica. Essa característica pode ser visualizada graficamente no diagrama de Nyquist, onde a parte real da impedância (resistência) é representada no eixo x e a parte imaginária (reatância) no eixo y, apresentando um semicírculo com duas interseções no eixo real: uma em altas (curva preta) e outra em baixas frequências (curva vermelha), observados na **Figura 6** [68], [69]. A interseção em baixas frequências representa a resistência da solução (R_s), enquanto a interseção em alta frequência representa a soma da resistência da solução e a resistência à transferência de carga ($R_s + R_{ct}$). Portanto, a resistência à transferência de carga é determinada pelo diâmetro do semicírculo. O capacitor ideal C_{dl} representa a dupla camada elétrica, mas em sistemas reais é comum substituí-lo por um elemento de circuito equivalente (CPE) [70].

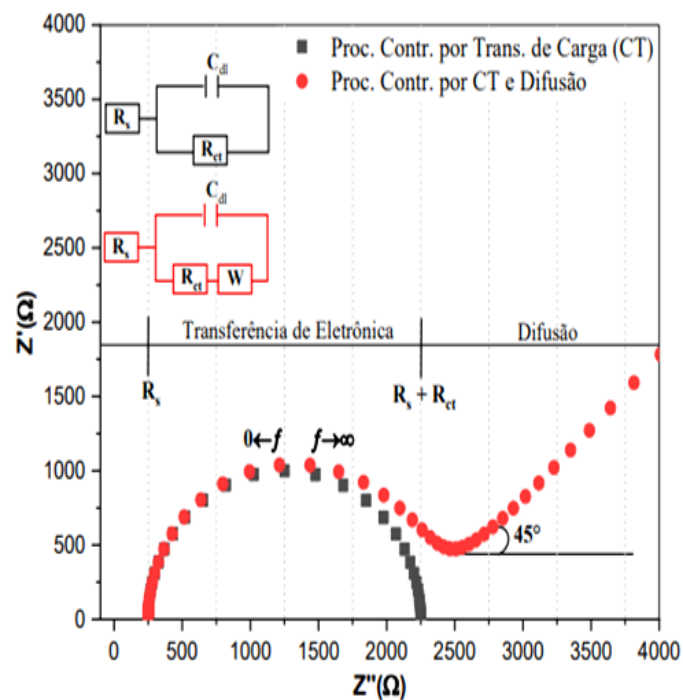


Figura 6: Diagramas de Nyquist que correspondem a processos faradaicos controlados pela cinética de transferência de carga e a processos mistos de cinética de transferência de carga e transferência de massa (difusão) adaptada [69].

Em processos onde a corrente faradaica é limitada pela difusão da espécie eletroativa, devido à rápida transferência eletrônica, é frequente observar o surgimento de uma região linear em frequências baixas. Essa característica indica que o sistema eletroquímico está sujeito a processos controlados tanto pela difusão quanto pela transferência de carga. Esse comportamento linear pode ser representado e modelado pelo uso de um elemento de Warburg (Z_w) [69].

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar materiais 1D (nanofios) à base de Mn e Co, em diferentes razões molares, para aplicações em armazenamento em energia eletroquímica usando SCs.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar nanofios de MnO₂ pelo método hidrotermal;
- Preparar nanofios bimetálicos de Mn e Co com diferentes razões molares (0,4, 1,4, 3,1 e 5,7% em peso) hidrotermicamente;
- Caracterizar eletroquimicamente os materiais através de Voltametria Cíclica (VC), Carga/Descarga Galvanostática (CDG) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);
- Avaliar a performance em supercapacitores;
- Caracterizar as nanoestruturas obtidas através das técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR), Difração de Raios – X (DRX), Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), mapeamento químico por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDX) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios – X (XPS).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes químicos usados eram de grau analítico. Permanganato de potássio (KMnO_4 , 99%, Sigma-Aldrich), sulfato de manganês monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich), nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Sigma-Aldrich), etanol (95%, Vetec), hidróxido de potássio (99%, Isopar), carbon black Super P (Super P, >99%, Alfa Aesar), 1-Metil-2-pirrolidona (NMP, 99,5%, Sigma-Aldrich), Difluoreto de polivinilideno (PVDF, M_w médio $\sim 534,000$, Sigma-Aldrich) e água deionizada, purificada através do sistema Milli-Q da Millipore (resistividade $\geq 18\text{M}\Omega \text{ cm}$).

4.2 Síntese dos nanofios de MnO_x E Co-MnO_x

A síntese dos nanofios de MnO_2 foram preparados pelo método hidrotermal [69]. Tipicamente, 0,4 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 1,0 g de KMnO_4 foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada. A solução foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida por Teflon de capacidade de 100 mL e aquecida a 140°C em forno tipo mufla durante 19 horas. Em seguida, o sistema foi arrefecido a temperatura ambiente, e o material obtido foram lavados 3 vezes com etanol (15 mL) e 3 vezes com água deionizada (15 mL) por centrifugação a 5.000 rpm e remoção do sobrenadante. Por fim, secos a 80°C durante 6 horas em estufa, desaglomerados com o auxílio de almofariz e pestilo de ágata e guardados adequadamente.

Para sintetizar os nanofios de MnO_x dopados com Co (Co-MnO_x), adotou-se um procedimento análogo ao mencionado previamente. As proporções dos precursores de Mn ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e KMnO_4) permaneceram inalteradas, a saber, 0,4 g e 1,0 g, respectivamente. Contudo, diferentes quantidades de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14 mg, 70 mg, 140 mg e 280 mg) foram adicionadas separadamente ao sistema, utilizando o mesmo volume de água deionizada (30 mL). As soluções foram então transferidas individualmente para autoclaves de aço inoxidável revestidas com Teflon (100 mL) e aquecidas a 140°C por 19 horas em um forno mufla. Posteriormente, as etapas de lavagem e secagem seguiram o mesmo protocolo utilizado na síntese dos nanofios de MnO_2 .

4.3 Caracterizações Físico-químicas

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram capturadas usando um FEI TALOS F200A equipado com X-FEG e SuperX, apresentando quatro detectores de desvio de silício (SDDs). O equipamento HT 7800 também foi utilizado para aquisição de imagens MET (HITACHI, Tóquio, Japão). A análise de espectroscopia dispersiva de energia de raios X (XEDS) foi conduzida em um FEI Titan com quatro SDDs, operando a 200 kV no modo de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM). Os conjuntos de dados de imagens do espectro STEM-XEDS foram adquiridos com um tempo de permanência de 100 μ s por pixel, resultando em um tempo total de aquisição de 900 segundos. A preparação da amostra para análises de MET envolveu a criação de uma suspensão das nanoestruturas em álcool isopropílico, seguida de agitação ultrassônica e deposição de uma gota em uma grade de MET Cu revestida com um filme amorfo e perfurado. A morfologia das amostras foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microscópio JEOL JSM 7100F (JEOL, Tóquio, Japão), operado a 15 kV. As amostras foram preparadas colocando-as sobre uma pastilha de silício. O teor de Co foi medido por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) com equipamento Spectro Arcos (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Alemanha). Os padrões de DRX foram obtidos por um D8 Discover (Bruker Corporation, Massachusetts, EUA), utilizando radiação Cu K α operando a 40 kV e 40 mA, filtro de Ni e detector LynxEye. Os padrões de difração foram adquiridos na faixa 2 θ de 10° a 75°, com tamanho de passo de 0,02° e 5s por passo. Uma faca de feixe foi empregada para suprimir a dispersão de ar em ângulos baixos de 2 θ . O método Rietveld analisou os padrões obtidos através do programa Topas 5.0 (Bruker). Os dados de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foram obtidos com um instrumento Specs com Al K α monocromático de energia de excitação = 1486,71 eV. Uma energia de passagem constante de 40 eV e um passo de 0,1 eV foram aplicados a todos os espectros de alta resolução. O software CasaXPS foi utilizado para ajuste de pico, e o pico C 1s no carbono adventício foi calibrado para 284,8 eV.

4.4 Caracterizações eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 302N (Metrohm, Herisau, Switzerland), com o software de processamento NOVA 2.0. O eletrodo de trabalho foi preparado a partir de uma espuma de níquel (com 1,2 mm de espessura e dimensões de 1 cm x 1 cm), que foi modificada com as amostras, juntamente com uma folha de níquel (0,125 mm de espessura e dimensões de 1 mm x 3 mm). A preparação do

eletrodo seguiu os seguintes passos: Inicialmente, a espuma de níquel foi submetida a um processo de condicionamento em uma solução de HCl 3,0 mol L⁻¹, por 1 hora e seguido por enxágue extenso com isopropanol e água deionizada, posteriormente foi seca a 60°C por 12 horas. Em seguida, a espuma foi cortada em seções de 1 cm², pesadas e reservadas para uso posterior.

O “*Slurry*” ou pasta foi preparada para cada amostra, consistindo da própria amostra, condutor Super P e ligante PVDF dissolvido no solvente NMP, em uma proporção de peso de 8:1:1. As espumas tratadas foram utilizadas para reter 20 µL da pasta resultante. Após a secagem durante a noite, a massa do material ativo foi determinada pela pesagem da espuma, que agora continha as amostras. Um fio de níquel foi prensado sobre a espuma, atuando como coletor de corrente, preparando o eletrodo para os testes. Este eletrodo foi então inserido em uma célula de vidro de compartimento único, juntamente com um eletrodo auxiliar de Pt e um eletrodo de referência Ag/AgCl (saturado com KCl), utilizado como referência para todos os potenciais aplicados. Os experimentos foram conduzidos em uma solução de hidróxido de potássio 2,0 mol L⁻¹.

Foram efetuadas medidas de voltametria cíclica (CV) em um eletrólito saturado com N₂, variando a velocidade de varredura, abrangendo valores de 5 a 80 mV s⁻¹, em um intervalo de potencial de 0,0 V a 0,5 V. Também foram conduzidos ensaios de carga/descarga galvanostáticas (CDG) utilizando diferentes densidades de corrente, incluindo 1, 2, 5, 10 e 20 A g⁻¹.

As capacitâncias específicas (C_s, Fg⁻¹) foram determinadas por VC a partir da equação 1 e por CDG pela equação 2 [70], [71]:

$$C_s = \frac{\int I(v) dv}{ms^2(V_f - V_i)} \quad (1)$$

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta E} \quad (2)$$

Onde o numerador corresponde à integral da curva CV, m é a massa ativa depositada na superfície da espuma de níquel, s é a velocidade de varredura do CV e V_f e V_i são os

potenciais final e inicial, m é a massa ativa do material, ΔE a diferença de potencial, I corresponde a corrente e Δt o tempo de descarga, respectivamente.

A eficiência coulômbica (η) foi calculada através da equação 3 [72]:

$$\eta = \frac{t_d}{t_c} \times 100\% \quad (3)$$

Onde t_d e t_c corresponde ao tempo de descarga e carga, respectivamente.

Para os testes eletroquímicos do supercapacitor híbrido foram realizados usando uma configuração de dois eletrodos. Onde, a espuma de níquel modificada com Co-MnO_x foi usada como parte positiva e espuma de níquel modificada com carvão ativado (AC) comercial como parte negativa. A carga acumulada (q) foi calculada a partir da equação 4 [72]:

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta v \quad (4)$$

Onde, C_s é a capacitância específica (F g⁻¹), m é a massa do material do eletrodo ativo e ΔV é a diferença de potencial do comportamento de carga/descarga. A massa do material ativo carregado no cátodo para o supercapacitor híbrido para obter $q^+ = q^-$ foi calculado a partir da equação (5) [73]:

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{q_+}{q_-} \quad (5)$$

Onde, m_+ e m_- correspondem a massa ativa do material positivo e negativo, respectivamente. A densidade de energia (ED) e densidade de potencia (PD) foram calculados usando as equações 6 e 7:

$$ED = \frac{1}{2} \cdot C_s (\Delta V)^2 \quad (6)$$

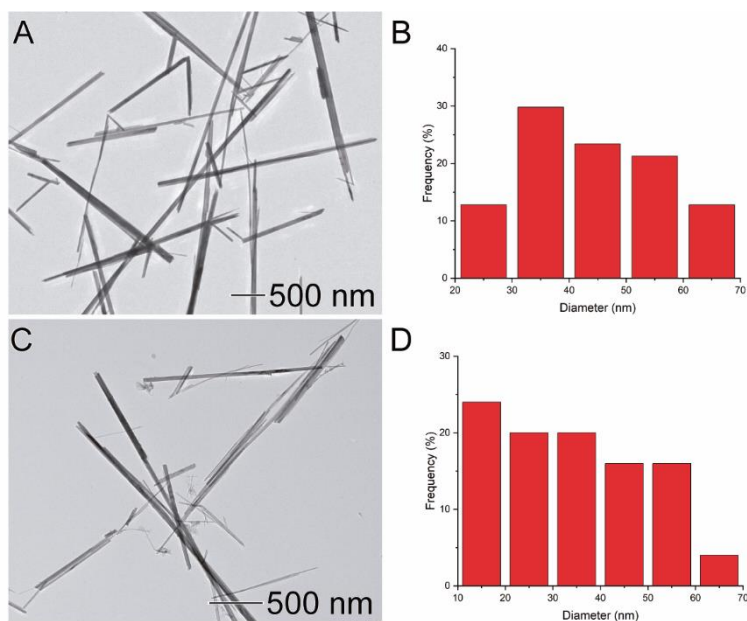
$$PD = 3600 \cdot \frac{ED}{\Delta t} \quad (7)$$

No qual, C_s corresponde a capacitância específica ($F \text{ g}^{-1}$) obtida através do teste de GCD, ΔV a faixa de potencial entre o eletrodo positivo e negativo (V) e Δt o tempo de descarga (s) do supercapacitor híbrido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este estudo envolveu a síntese hidrotermal de nanofios de MnO_x , tanto puros quanto dopados com cobalto. Na **Figura 7**, são apresentadas as micrografias dos materiais sintetizados. Nas **Figura 7A, C, E, G e I**, são mostrados os materiais sintetizados, enquanto nas **Figura 7B, D, F, H e J** estão os histogramas correspondentes aos seus tamanhos. Na síntese dos nanofios de MnO_x puros (sem adição de Co), foram utilizados sulfato de manganês e permanganato de manganês como agentes redutores e oxidantes, respectivamente. A síntese foi conduzida a uma temperatura de 140°C por 19 horas. Os materiais sintetizados exibiram formas de fios bem definidas e dimensões uniformes, com largura de 44 ± 12 nm e comprimento superior a $1 \mu\text{m}$ (Figura 6A).

Posteriormente, os nanofios de MnO_x dopados com cobalto (Co-MnO_x), em proporções de 1, 5, 10 e 20% em peso, foram submetidos a investigações das suas quantidades reais por meio da técnica de ICP-OES. Os resultados confirmaram concentrações de cobalto de 0,4, 1,4, 3,1 e 5,7% em peso. Consideravelmente, os Co-MnO_x dopados apresentaram formas e comprimentos bem definidos de nanofios, excedendo $1 \mu\text{m}$ (**Figura 7 C, E, G, I**), semelhantes aos nanofios não modificados. Contudo, o efeito da quantidade de Co refletiu nos diâmetros da seção transversal, com larguras de 35 ± 15 nm, 33 ± 13 nm, 26 ± 6 nm e 19 ± 8 nm, correspondendo a 0,4, 1,4, 3,1 e 5,7% em peso dos nanofios Co-MnO_x , respectivamente.



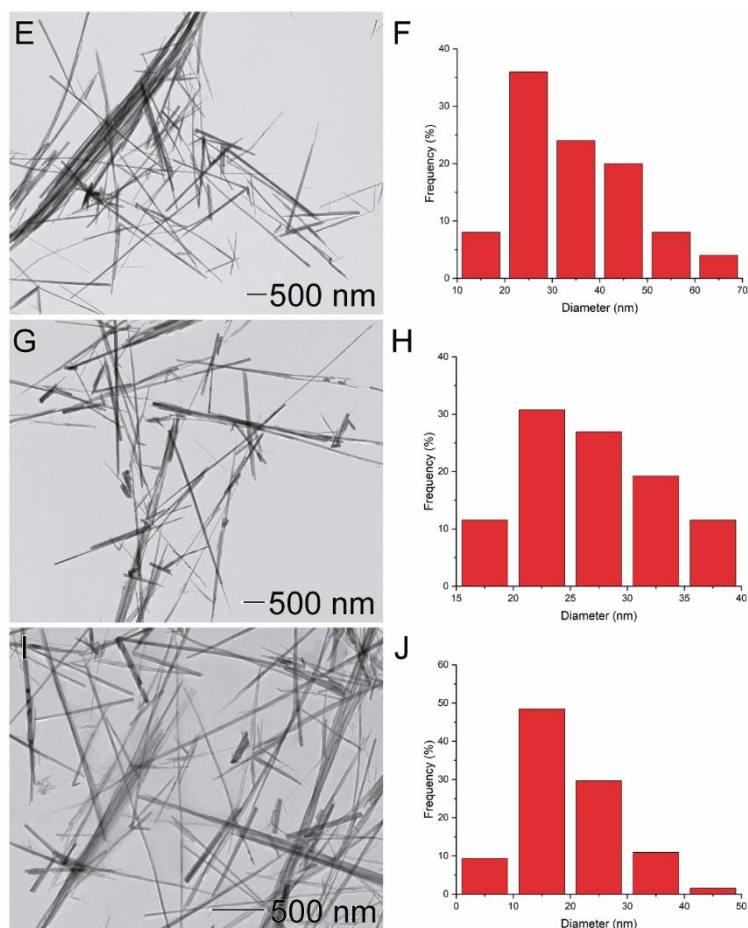


Figura 7: Imagens MET e histogramas de nanofios MnO_x (A e B), 0,4% em peso de Co-MnO_x (C e D), 1,4% em peso de Co-MnO_x (E e F), 3,1% em peso de Co-MnO_x (G e H) e 5,7 % em peso de nanofios de Co-MnO_x (I e J).

A **Figura 8** apresenta imagens obtidas por MET/METAR dos nanofios Co-MnO_x com diferentes teores de Co, destacando sua notável uniformidade estrutural. Além disso, por meio da análise de difração de elétrons em áreas selecionadas das amostras (conforme demonstrado na **Figura 9** para a amostra com 0,4% em peso de Co e na **Figura 10** para as demais concentrações de Co), pudemos identificar orientações de crescimento distintas relacionadas aos diferentes níveis de incorporação de Co. Concretamente, foram observadas franjas de rede bem definidas com espaçamentos de 0,410, 0,442, 0,414 e 0,318 nm nos nanofios Co-MnO_x correspondentes a teores de Co de 0,4, 1,4, 3,1 e 5,7% em peso, respectivamente. Esses dados coincidem com as distâncias entre os planos cristalográficos (índices de Miller) da estrutura da placa de Mn_{0,98}O₂ (ICSD 73363).

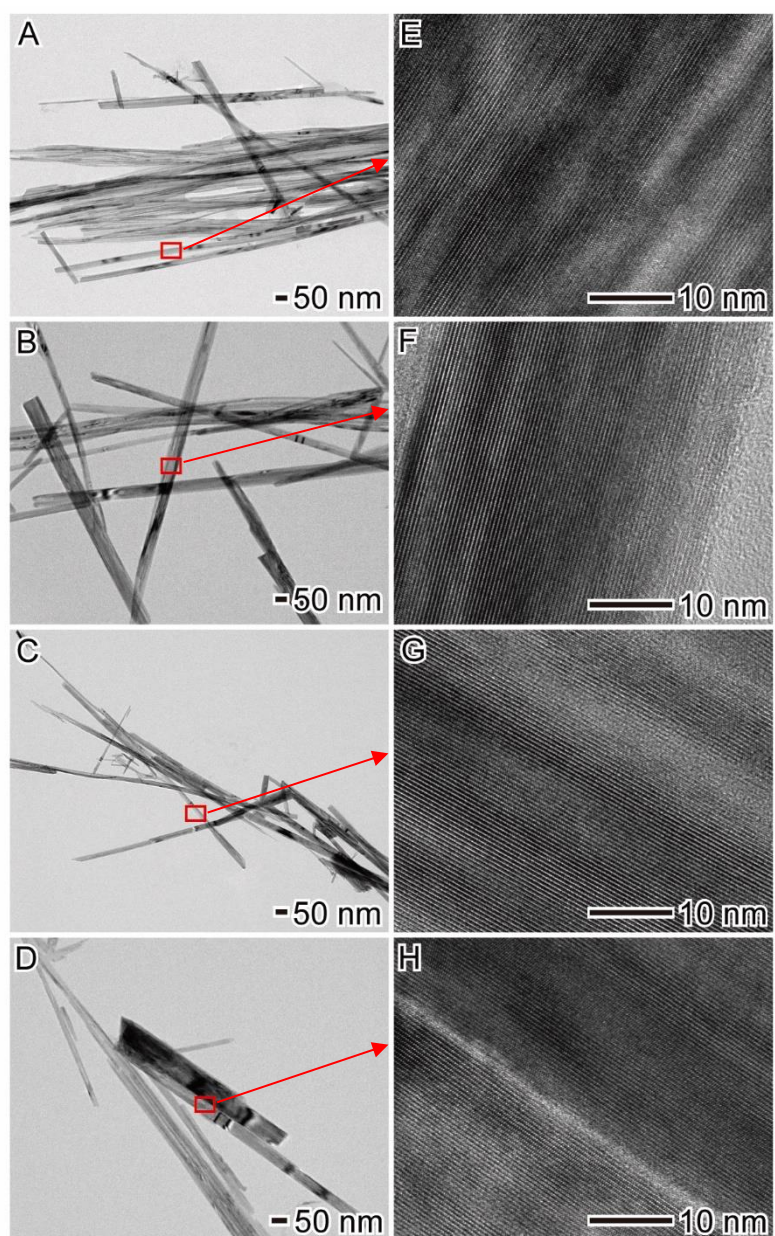


Figura 8: MET e METAR de (A e E) 0,4% em peso, (B e F) 1,4% em peso, (C e G) 3,1% em peso e (D e H) 5,7% em peso Co-MnOx nanofios.

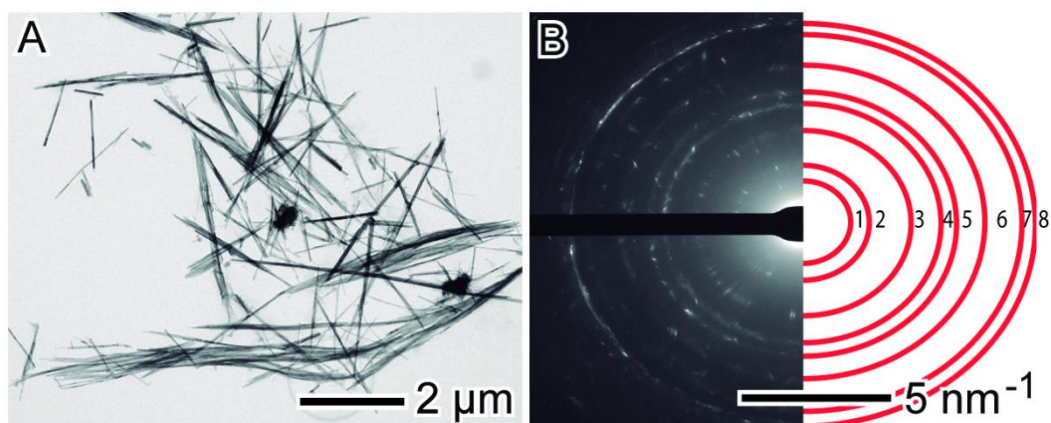


Figura 9: O padrão de difração da área selecionada da imagem (A) com as estruturas indexadas (B) de 0,4% em peso de Co-MnOx. Planos 1- (110), 2- (200), 3- (310), 4- (211), 5- (301), 6- (411), 7- (521) e 8- (002).

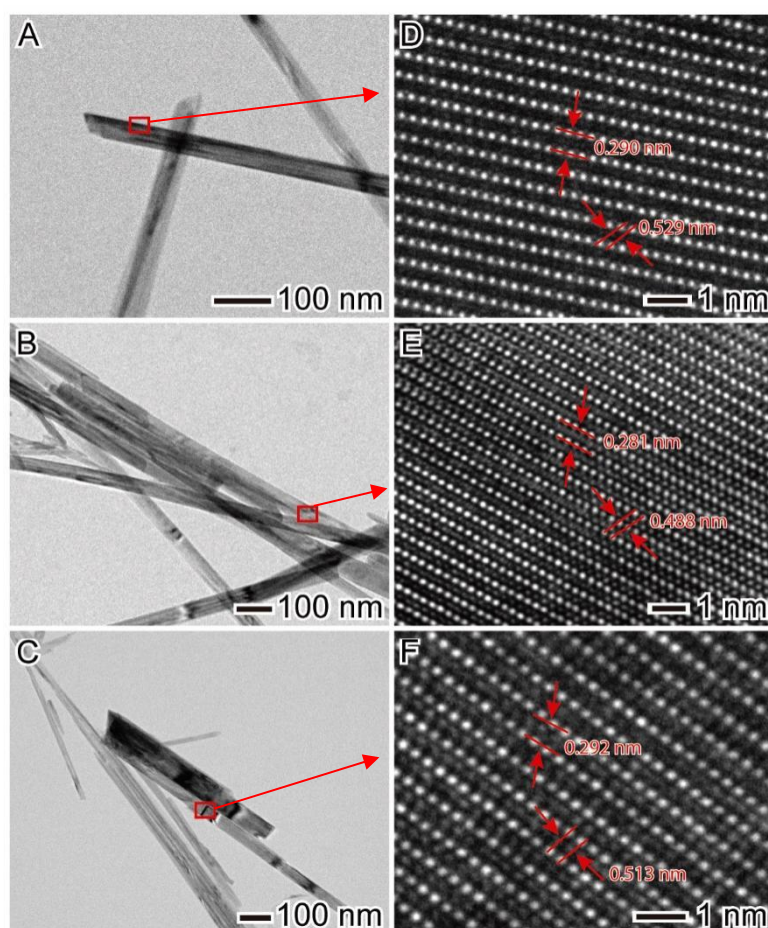


Figura 10: METAR de nanofios de 1,4% em peso de Co-MnOx (A e D), 3,1% em peso de Co-MnOx (B e E) e 5,7% em peso de Co-MnOx (C e F) e suas distâncias interplanares.

Ademais, foi realizada uma análise de imagem de espectro STEM-EDX em todos os nanofios Co-MnO_x dopados com Co, com o propósito de investigar a distribuição dos elementos Mn, O e Co, como apresentado na **Figura 11**. Notavelmente, essa análise confirmou

a uniformidade na distribuição de Mn e O, ao passo que evidenciou um aumento gradual na intensidade do sinal de Co nas imagens resultantes do mapeamento elemental STEM-EDX. Vale ressaltar que a distribuição homogênea de cobalto ao longo dos nanofios evita a formação de aglomerações locais, um fator que poderia ter impactos negativos nas propriedades magnéticas e eletrônicas desse nanomaterial [74], [75].

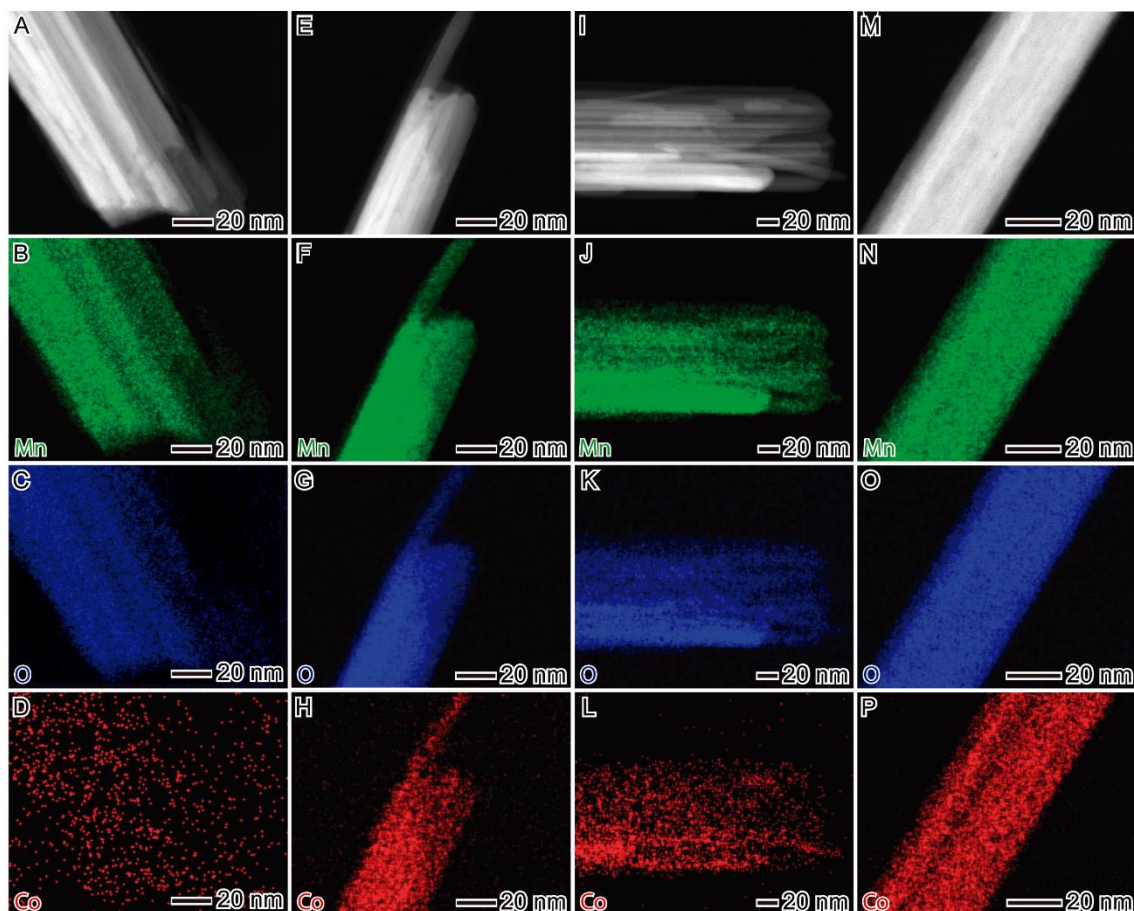


Figura 11: Mapas HAADF-STEM e EDS de Mn (verde), O (azul) e Co (vermelho) de (AD) 0,4% em peso, (EH) 1,4% em peso, (IL) 3,1% em peso e (MP) 5,7% em peso de nanofios Co-MnO_x.

A **Figura 12** a seguir ilustra a Difração de Raios-X (DRX) dos nanofios não dopados MnO_x e dopados Co-MnO_x. Observa-se que, à medida que o teor de cobalto nas amostras aumenta, os picos tendem a se alargar. Além disso, na **Figura 13** e **Tabela 1** apresentam os resultados do refinamento de Rietveld. Os valores obtidos para os parâmetros de ajuste GOF (Goodness of Fit) e Rwp (Residual Weighted Profile) as análises indicam que as amostras se ajustam às fases previstas para o manganês. Todas as amostras exibem fases cristalinas idênticas: Mn_{0,98}O₂ (ICSD 73363) e K_{1,33}Mn₈O₁₆ (ICSD 59159). É importante observar que a ficha cristalográfica ICSD 59159 está relacionada aos reagentes utilizados na síntese das

amostras, enquanto a ficha ICSD 73363 está em concordância com a distância entre planos observada nas imagens de METAR. Além disso, ambas as fases apresentam tamanhos médios de cristalitos relativamente pequenos, conforme calculado pelo método Integral Breadth, variando de 26 a 74 nm para $\text{Mn}_{0,98}\text{O}_2$ e de 7 a 16 nm para $\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$.

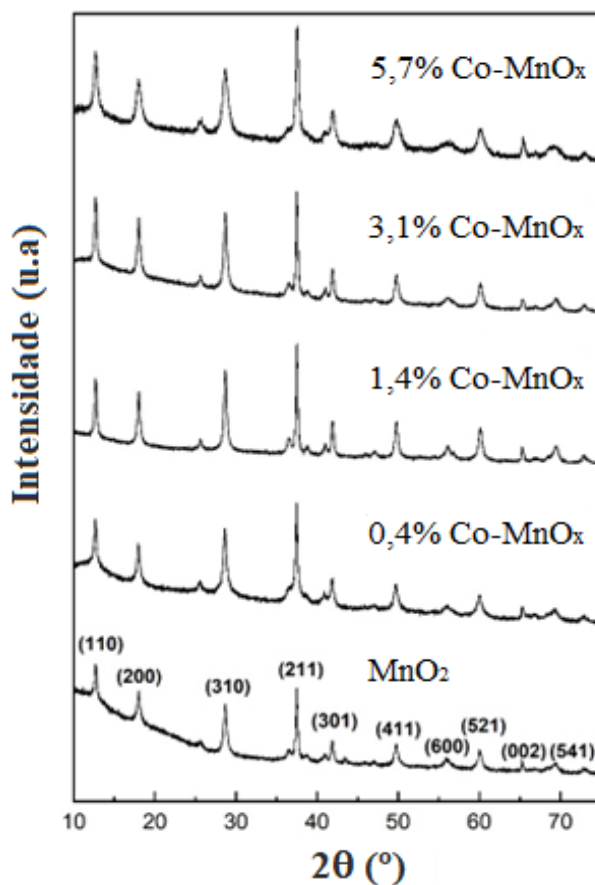


Figura 12: Análise de DRX dos nanofios de MnO_x e nanofios de Co-MnO_x com 0,4, 1,4, 3,1 e 5,7% em peso.

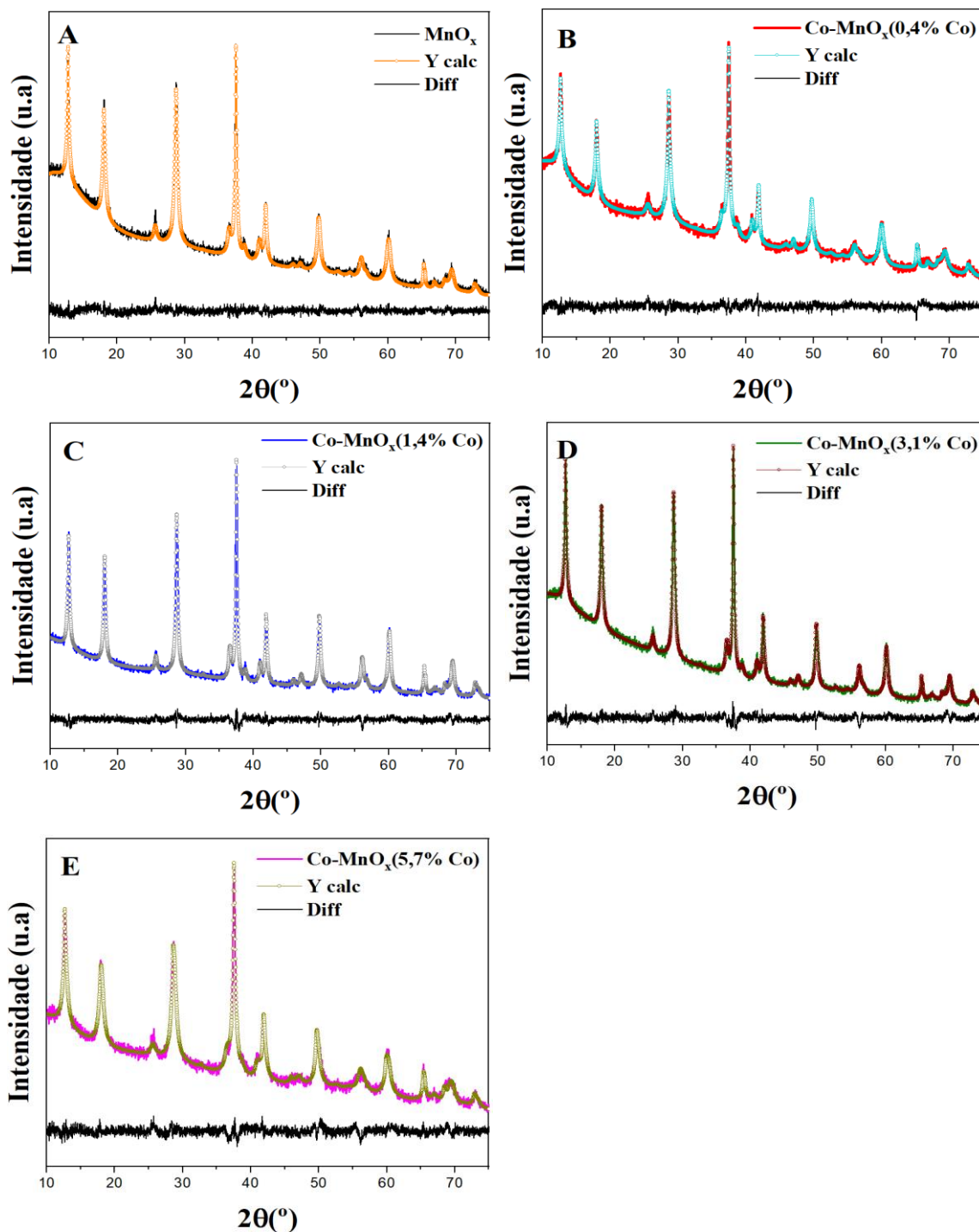


Figura 13: Refinamento Rietveld para os nanofios de MnO_x (A), 0,4% (B), 1,4% (C), 3,1% (D) e 5,7% Co-MnO_x (E), respectivamente.

A **Tabela 1** também demonstra variações nos parâmetros de rede das fases cristalinas presentes nas amostras. Nota-se um aumento perceptível nesses parâmetros à medida que a quantidade de cobalto (Co) aumenta, sugerindo fortemente que o processo de dopagem ocorreu internamente nas amostras, em vez de se limitar às suas superfícies. É plausível que o cobalto possa substituir o manganês na estrutura do $\text{Mn}_{0,98}\text{O}_2$, uma vez que os raios iônicos para o Co^{+3}

e Mn^{+4} são de 68,5 e 67,0 pm, respectivamente [76], [77]. Devido à sua semelhança, o cobalto poderia efetivamente ocupar o lugar do manganês na rede cristalina, seguindo as Regras de Goldschmidt [78], [79]. Além disso, as substituições observadas nas amostras de nanofios de Co-MnO_x , com 1,4% e 3,1% em peso, são comparáveis, enquanto as amostras com 5,7% em peso e 0,4% em peso apresentaram valores mais altos e mais baixos, respectivamente.

Tabela 1: Fases cristalinas, tamanho médio de cristalito, parâmetros de rede, ocupação de Mn^{+4} e Co^{+3} na fase $\text{Mn}_{0,98}\text{O}_2$ e parâmetros de ajuste GOF e Rwp obtidos pelo método de refinamento de Rietveld.

Amostras	Fases cristalinas (% em massa)		Tamanho médio do cristalito (LVoIIB/nm)		Parâmetro de rede (Å)				Ocupação do átomo $\text{Mn}_{0,98}\text{O}_2$		GOF	Rwp
	$\text{Mn}_{0,98}\text{O}_2$	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	$\text{Mn}_{0,98}\text{O}_2$	$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	$\text{Mn}_{0,98}\text{O}_2$		$\text{K}_{1,33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$		Mn^{+4}	Mn^{+3}		
					a	c	a	c			0,312	0,688
1 – 0%	23,1	76,9	37	11	9,8638	2,8580	9,8476	2,8600			0,442	0,558
2 – 5,7%	27,2	72,8	26	7	9,8849	2,8520	9,8279	2,8500	0,312	0,688	0,419	0,581
3 – 3,1%	20,9	79,1	68	15	9,8570	2,8545	9,8265	2,8549	0,442	0,558	0,686	0,314
4 – 1,4%	20,3	79,7	74	16	9,8517	2,8554	9,8304	2,8567	0,419	0,581	0,312	0,688
5 – 0,4%	41,4	58,6	32	7	9,8451	2,8563	9,8397	2,8632	0,686	0,314	0,312	0,688

GOF – goodness off it e Rwp - weighted profile R-factor

Contudo, deparamo-nos com desafios ao tentar identificar uma fase de cobalto distinta. Uma tentativa foi realizada para associar a fase CoMnO_3 (ICSD 31854), que aparentemente se manifestava apenas como um único pico em torno de $2\theta = 26^\circ$, o qual também estava presente nas outras duas fases cristalinas. Como resultado, a análise de Difração de Raios-X (DRX) por si só não proporcionou evidências suficientes para confirmar a existência dessa fase, apesar de termos obtido confirmação da presença de cobalto por meio de ICP-OES.

Foram realizadas análises por XPS para uma melhor avaliação das espécies de Co na superfície dos materiais, já que os resultados obtidos pelo DRX foram inconclusivos. Além disso, empregamos essa técnica para examinar as espécies de Mn. Inicialmente, o XPS de baixa resolução dos nanofios Co-MnO_x , cujos resultados não são apresentados aqui, revelou a presença de Mn, O, Co, C e K na superfície das amostras (este último sendo resíduo da síntese, também observado no DRX). Posteriormente, foram obtidos espectros de alta resolução das transições Mn 2p e Co 2p para as amostras tanto não dopadas quanto dopadas. Devido à similaridade dos processos de desconvolução para todas as amostras, optamos por mostrar apenas os espectros referentes aos nanofios de Co-MnO_x dopados com 1,4% em peso (**Figura 14**). Todos os espectros foram ajustados usando uma subtração do tipo fundo Shirley. As análises das espécies de manganês em todas as amostras foram realizadas durante a transição Mn 2p, que exibe uma divisão significativa de multipletos devido à presença de elétrons desemparelhados na camada de valência e a um núcleo parcialmente preenchido [80].

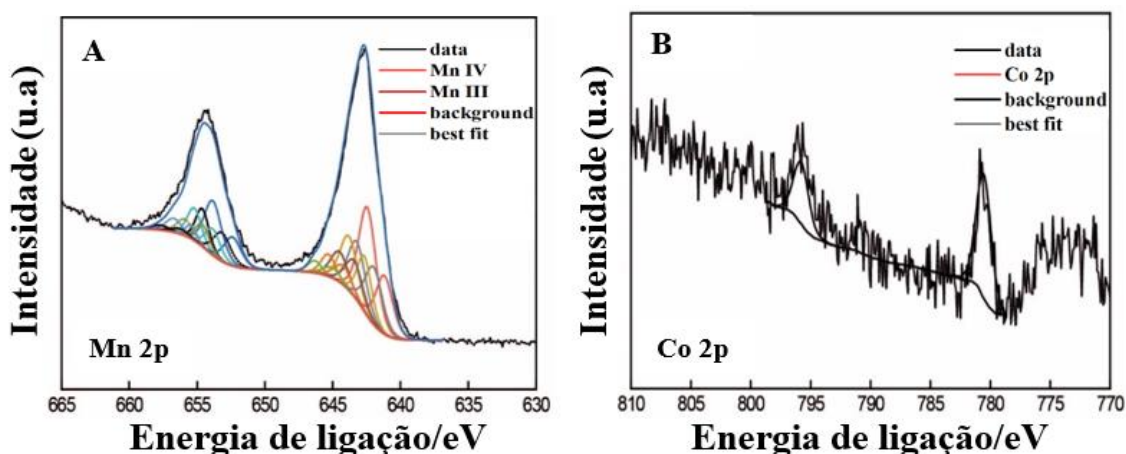


Figura 14: Espectros XPS de alta resolução para os nanofios Co-MnO_x dopados com 1,4% em peso das transições Mn 2p (A) e Co 2p (B).

Para determinar a distribuição de Mn(III) e Mn(IV) em todas as amostras, os conjuntos de picos multipletos de Mn 2p foram restringidos usando a metodologia estabelecida por Ilton

et al. (2016) [81]. Um resumo das restrições aplicadas aos conjuntos multipletos Mn 2p_{3/2} está disponível na **Tabela 3**. O valor da Energia de Ligação (BE) do primeiro pico multipletar de Mn(IV) 2p_{3/2} foi permitido variar entre 641,0 e 642,5 eV, com o valor de melhor ajuste sendo 641,98 eV. Os demais componentes do pico multipletar foram restritos a desvios de BE em relação ao primeiro pico do multipletar Mn(IV) 2p_{3/2}. Essa tolerância à variação de BE dentro de uma amostra específica reflete as diferenças no caráter iônico/covalente e na estrutura dos nanofios Co-MnO_x e dos padrões monovalentes. As intensidades relativas de cada pico nos conjuntos multipletos de Mn(IV) e Mn(III) 2p foram ajustadas para corresponder às intensidades relativas dos picos multipletos nas amostras padrão correspondentes de Mn(IV) e Mn(III). Um formato de linha Gaussiana-Lorentziana de 50% foi aplicado a todos os picos multipletos de Mn 2p. A largura total na metade do máximo (FWHM) foi restrita a variar entre 0,9 e 1,5, e os valores de melhor ajuste aproximaram-se do limite superior. Os conjuntos multipletos Mn 2p_{1/2} foram ajustados com um desvio de BE de 11,4 eV (Mn(IV)) ou 11,2 eV (Mn(III)) em relação ao pico Mn 2p_{3/2} correspondente, com uma razão de intensidade de ½.

Tabela 2: Parâmetros de ajuste Casa XPS Mn 2p_{3/2} para quantificação de Mn(IV) e Mn(III) em nanofios Co-MnO_x.

Mn(IV) 2p _{3/2}	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
BE shift	-	+ 0,78	+ 1,37	+ 2,07	+ 2,88	+ 3,89
(Pico 1 de Mn(IV))/ eV						
Intensidade relativa	1	0,534	0,496	0,277	0,167	0,087
Mn(III) 2p _{3/2}	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
BE shift	- 1,25	- 0,46	+ 0,22	+ 0,98	+ 1,8	+ 2,64
(Pico 1 de Mn(IV))/ eV						
Intensidade relativa	0,995	1	0,798	0,618	0,326	0,175

^aTodos os picos foram ajustados em formato de linha GL(50).

^bFWHM foi restringido de 0,9 a 1,5.

A quantificação dos estados de oxidação III e IV do Mn foi realizada somando as porcentagens atômicas (em%) dos componentes Mn 2p_{3/2} dentro dos conjuntos multipletos Mn(IV) e Mn(III). Os resultados dessa quantificação, obtidos por meio da análise de melhor ajuste dos dados XPS, estão resumidos na **Tabela 3**. É evidente que o aumento na quantidade

de Co tem um impacto significativo nas espécies de Mn; à medida que os níveis de Co aumentam, a presença de espécies de Mn(IV) na amostra torna-se mais proeminente. Esses resultados são notáveis, pois as análises de XRD não conseguiram revelar uma mudança significativa nos nanofios Co-MnO_x em 1,4 e 3,1% em peso. No entanto, nossos resultados XPS demonstraram claramente que, conforme o teor de Co no material aumenta, há um correspondente aumento na presença de espécies de Mn(IV). Como resultado, a relação Mn(IV)/Mn(III) aumenta com o aumento do teor de Co. Essas descobertas oferecem informações para entender e explicar as variações de desempenho observadas.

Tabela 3: Quantificação dos estados de oxidação de Mn em nanofios MnO_x e Co-MnO_x por análises XPS dos picos multipletos de Mn 2p_{3/2}.

Pico		at.%			
	MnO _x	Co-MnO _x			
		0,4%	1,4%	3,1%	5,7%
Mn(IV) 2p _{3/2}	51,11	52,15	55,33	60,74	64,47
1	19,96	20,36	21,60	23,72	25,17
2	10,66	10,87	11,54	12,67	13,44
3	9,90	10,10	10,72	11,76	12,49
4	5,53	5,64	5,98	6,57	6,97
5	3,33	3,40	3,61	3,96	4,20
6	1,74	1,77	1,88	2,06	2,19
Mn(III) 2p _{3/2}	48,89	47,85	44,67	39,26	35,53
1	12,43	12,17	11,36	9,98	9,04
2	12,50	12,23	11,42	10,03	9,08
3	9,97	9,76	9,11	8,01	7,25
4	7,72	7,56	7,06	6,20	5,61
5	4,07	3,99	3,72	3,27	2,96
6	2,19	2,14	2,00	1,76	1,59

at.% - Porcentagem atômica.

Além disso, as principais descobertas das análises XPS dos nanofios Co-MnO_x para as espécies de Co estão resumidas na **Tabela 4**. A região 2p do cobalto não apresentou uma relação sinal-ruído adequada para permitir sua desconvolução multipleta, devido à baixa quantidade de Co na superfície desses nanofios. No entanto, a região Co 2p do XPS de todas as amostras mostrou certa semelhança, e a identificação do Co₃O₄ como a forma de cobalto presente em suas superfícies foi feita através do BE do Co 2p_{3/2} de ~780 eV, com uma divisão spin-órbita de ~15,1 eV. Isso foi confirmado ao comparar o formato do pico de Co 2p em

nanofios Co-MnO_x com padrões XPS de Co₃O₄, CoO, Co(OH)₂, Co metálico e CoO_x formado naturalmente sobre Co metálico, todos exibindo formas de pico distintas [82].

Tabela 4: Resultados de ajuste XPS para nanofios MnO_x e Co-MnO_x com diferentes porcentagens de cobalto.

Amostras	at.% Co	BE Co 2p _{3/2} / eV
MnO _x	0,0	-
Co-MnO _x (0,4% Co)	0,0	780,9
Co-MnO _x (1,4% Co)	0,4	780,6
Co-MnO _x (3,1% Co)	0,9	779,9
Co-MnO _x (5,7% Co)	1,2	780,1

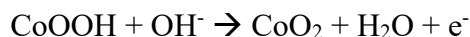
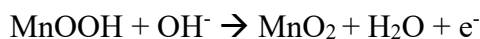
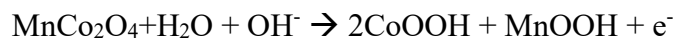
at.% - porcentagem atômica

Na fase subsequente, nosso foco se concentrou na aplicação dos materiais que foram preparados como eletrodos para fins de armazenamento. Estes foram subsequentemente analisados através de curvas de voltametria cíclica (VC) em uma faixa de potencial de -0,2 a 0,5 V, em diferentes taxas de varredura, utilizando uma solução alcalina de KOH a 2 mol L⁻¹. Esta análise é de suma importância para a avaliação do comportamento eletroquímico dos materiais. Como demonstrado na

A-E, os voltamogramas dos nanofios MnO_x e Co-MnO_x exibem variações significativas com o aumento da taxa de varredura, com os picos anódicos e catódicos deslocando-se para regiões mais positivas e negativas, respectivamente, como era esperado. Essa alteração pode ser atribuída às limitações cinéticas associadas à transferência de carga, resultantes da difusão de íons entre o material ativo presente na espuma de níquel e a solução eletrolítica [83], [84], [85].

Em condições alcalinas, tanto o cobalto quanto o manganês passam por processos de oxidação para formar seus respectivos compostos oxi-hidróxi, por meio de transições eletrônicas, culminando na subsequente formação de seus óxidos correspondentes. Este processo redox, que envolve a transição entre Co⁺³/Co⁺⁴ e Mn⁺³/Mn⁺⁴, desempenha um papel preponderante no padrão de voltametria característico, que se assemelha a uma resposta típica

de uma bateria [86], [87]. Portanto, os voltamogramas ilustrados na **Figura 15A-E** delineiam o comportamento das reações redox que se desenvolvem entre o eletrodo e o eletrólito [88], as quais podem ser explicadas com base no seguinte mecanismo:



Na **Figura 15F**, apresenta a relação entre a corrente de pico dos nanofios sem dopagem e dopados (expressa em mA g^{-1}) e a velocidade de varredura (em mV s^{-1}). Neste estudo, é possível explorar a cinética de armazenamento de carga por meio da análise logarítmica da corrente de pico em relação ao logaritmo da velocidade de varredura. O gráfico possibilita a distinção entre se os processos de difusão redox ou mecanismos capacitivos controlam o comportamento. Nos processos faradaicos, a carga é gerada por meio de reações redox, enquanto aos não-faradaicos, ela surge da formação de uma dupla camada elétrica. A influência desses processos pode ser examinada através do ajuste da velocidade de varredura (v) juntamente com a aplicação da lei de potência (conforme a Equação 8). A intensidade da corrente está diretamente relacionada à velocidade de varredura, e essa dependência é caracterizada pela lei de potência, na qual 'b' atua como um parâmetro de controle [89], [90]:

$$i = au^b \Leftrightarrow \log(i) = b \times \log(u) + \log(a) \quad (8)$$

Onde a e b representam constantes proporcionais.

Quando b se aproxima de 0,5, o material exibe um comportamento geralmente semelhante ao de uma bateria; quando b se aproxima de 1,0, o material demonstra um comportamento de pseudocapacitância. Por outro lado, quando o valor de b está na faixa de 0,5 a 1,0, o material exibe propriedades que combinam características de pseudocapacitância e comportamento semelhante ao de uma bateria. Os valores obtidos para os nanofios MnO_x e Co-MnO_x em concentrações de 0,4, 1,4, 3,1 e 5,7% em peso foram, respectivamente, 0,67, 0,69, 0,73, 0,69 e 0,75, o que evidencia que os materiais investigados apresentam tanto comportamento pseudocapacitivo quanto comportamento semelhante ao de uma bateria (**Figura 16**) [91], [92].

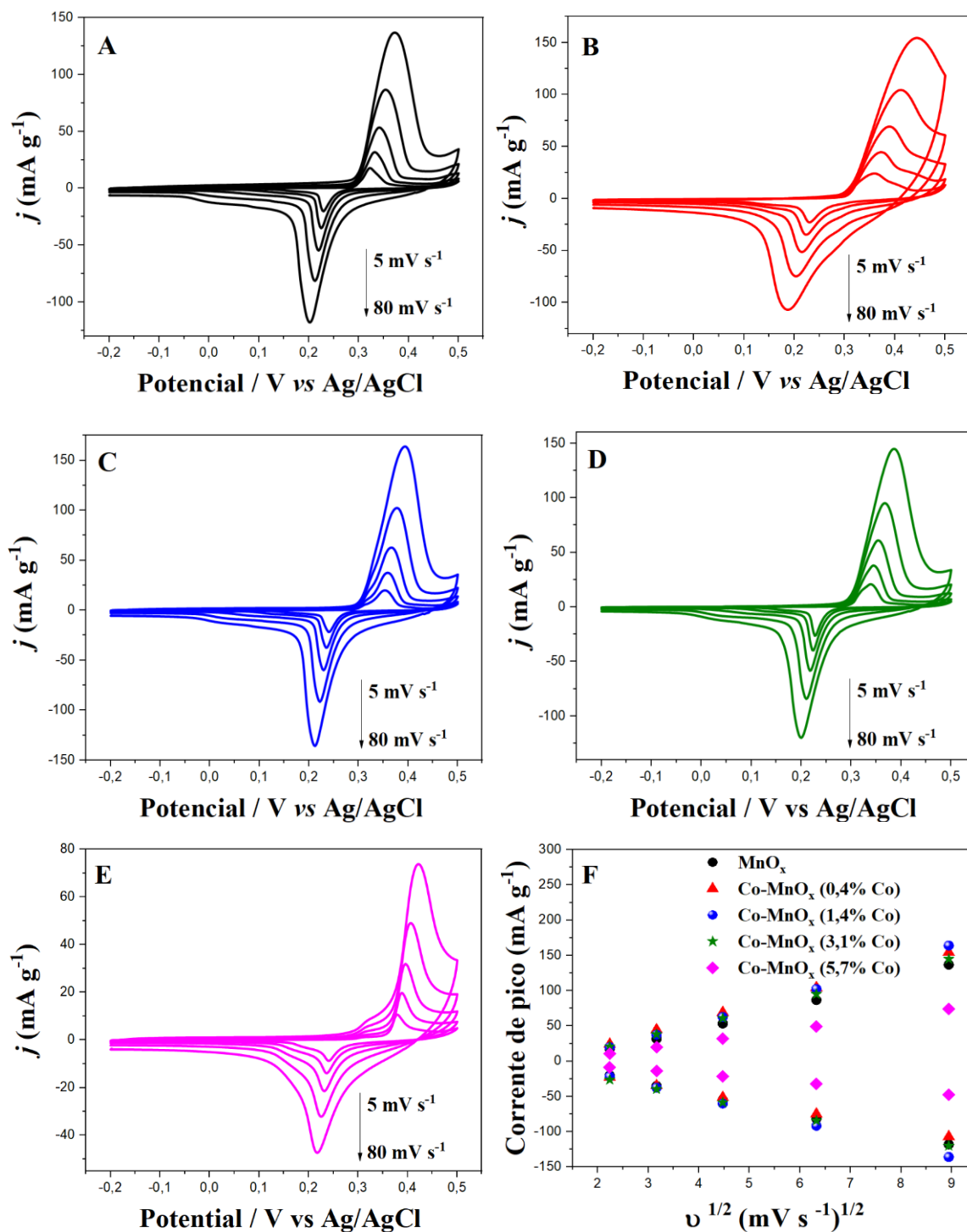


Figura 15: Curvas CV para nanofios MnO_x (A) e nanofios Co-MnO_x com 0,4 (B), 1,4 (C), 3,1 (D) e 5,7% em peso de Co (E) em diferentes velocidades de varredura em 2,0 mol L⁻¹ KOH. Corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (F).

Adicionalmente, é possível determinar as capacitâncias das amostras por meio da análise das curvas CV utilizando a **Equação 1**, e os valores calculados para as diferentes amostras são detalhados na **Tabela 5**. É notável que a capacitância específica de todos os materiais apresente uma diminuição à medida que a velocidade de varredura aumenta. Esse fenômeno é resultado do aumento da velocidade de varredura, o qual dificulta a difusão das

espécies eletroativas e afeta a cinética das reações eletroquímicas na interface entre o eletrodo e o eletrólito [89], [90]. No entanto, é importante destacar que as amostras contendo cobalto demonstram capacitâncias específicas mais elevadas quando comparadas aos nanofios de MnO_x puros, mesmo em velocidades de varredura mais elevadas.

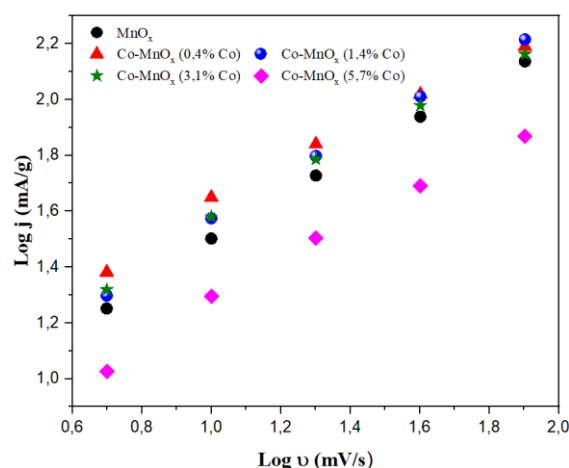


Figura 16: Log da densidade de corrente *versus* log da velocidade de varredura para os nanofios de MnO_x e dopados com Co.

Tabela 5: Capacitância específica a 5 mV s^{-1} e dados no registro de corrente de pico *versus* registro de velocidade de varredura para amostras puras e dopadas.

Amostras	Capacitância Específica (F g^{-1})	Log I_p vs Log v	
	5 mV s^{-1}	R^2	b
MnO_x	147,85	0,990	0,66
0,4% Co	318,57	0,996	0,69
1,4% Co	671,43	0,998	0,73
3,1% Co	168,57	0,995	0,69
5,7% Co	105,71	0,996	0,75

I_p – Corrente de pico, v – Raiz quadrada da velocidade de varredura, R^2 – Coeficiente de correlação e b – Coeficiente angular.

A avaliação do desempenho de armazenamento de carga e da estabilidade do eletrodo foi conduzida por meio da técnica de CDG. Na **Figura 17A-E**, são apresentados os perfis de descarga para os nanofios de MnO_x puros e os nanofios de Co-MnO_x com várias concentrações, sob diferentes densidades de corrente de descarga constante (1, 2, 5, 10 e 20 A g^{-1}). Essas medições foram conduzidas dentro de uma faixa de potencial de 0,0 a 0,4 V (em 2 M de KOH). As curvas CDG revelam um comportamento de armazenamento de energia com contribuições de processos faradaicos controlados pela difusão, características tanto de baterias quanto de supercapacitores [91], [92], [93]. Todos os nanofios dopados exibiram capacitâncias específicas superiores em comparação com os nanofios de MnO_x não dopados. Conforme observado nas

curvas CV, os materiais dopados demonstraram maiores valores de capacitância específica, alcançando até 3204 F g⁻¹ a uma densidade de corrente de 1 A g⁻¹ (conforme detalhado na Tabela 6).

Tabela 6: Capacitância específica para nanofios MnO_x e Co-MnO_x com diferentes percentagens de cobalto e em diferentes densidades de corrente.

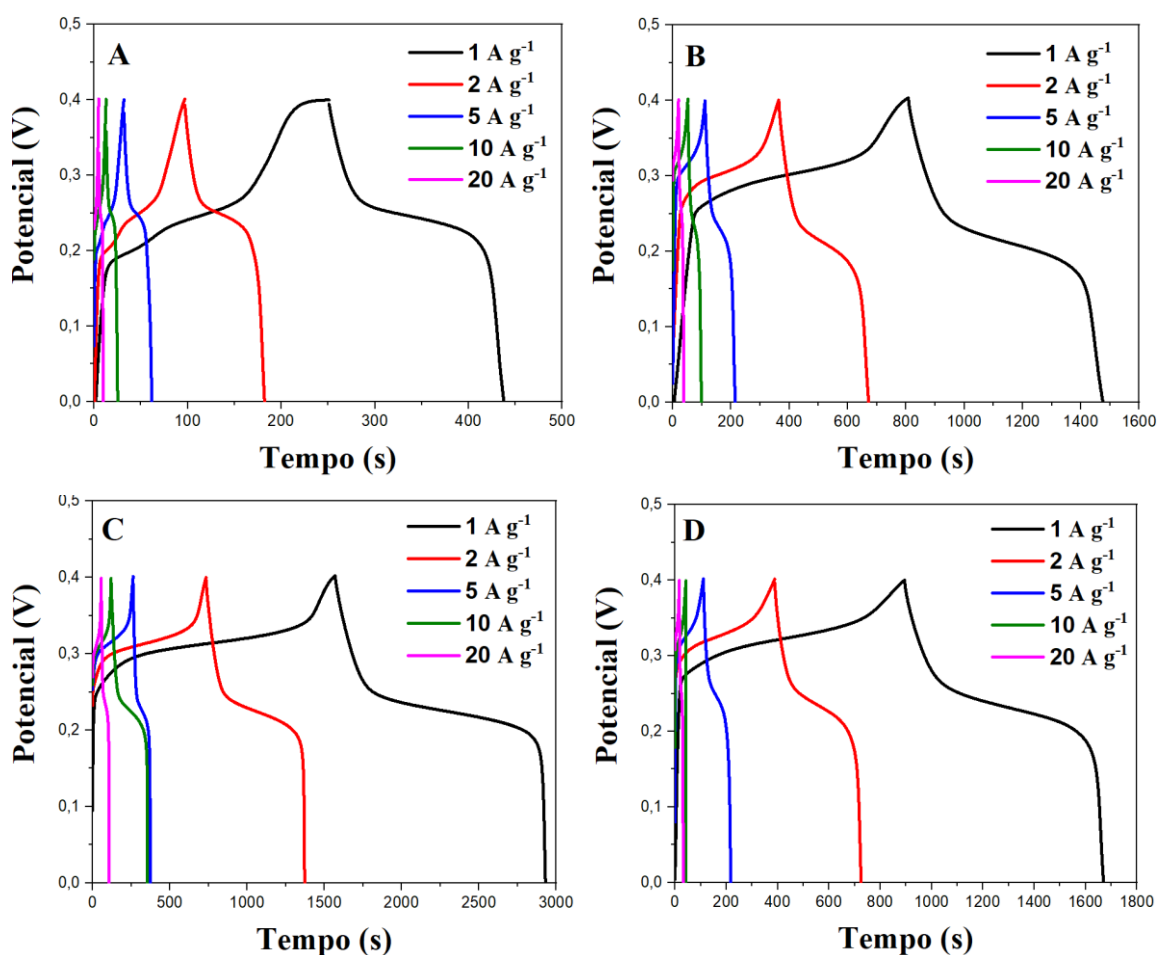
	MnO _x	Co-MnO _x			
		0,4%	1,4%	3,1%	5,7%
Densidade de Corrente (A g ⁻¹)	Capacitância Específica (F g ⁻¹)				
1	432,65	1547,73	3204	1852,38	1136,36
2	379,59	1431,82	2304	1609,52	1013,64
5	316,32	1204,54	1963	1273,81	863,64
10	265,31	1068,18	1438	1000	704,54
20	204,08	863,4	1114	761,90	545,45

Entretanto, à medida que a densidade de corrente aumenta, observa-se uma diminuição em Cs. Esse decréscimo na capacitância específica em todos os materiais pode ser atribuído à restrição na difusão iônica nas proximidades da superfície ativa do material quando as densidades de corrente são elevadas. Em outras palavras, essa redução está relacionada à diminuição da participação do material ativo no processo de armazenamento de energia. Isso implica que, em densidades de corrente mais baixas, o processo de acumulação de cátions ocorre a uma taxa mais lenta, permitindo que todos os sítios ativos e poros acessíveis participem plenamente no mecanismo de armazenamento de energia [89], [94], [95].

O aumento das concentrações de dopantes e a subsequente redução na capacitância específica podem ser atribuídos a diversos fatores, incluindo alterações na estrutura da interface do material e modificações na morfologia e na estrutura cristalina. Fundamentalmente, a introdução de cobalto na nanoestrutura de MnO_x pode influenciar a área superficial, afetando, assim, a acessibilidade dos sítios ativos para as reações eletroquímicas [60]. Embora haja uma diminuição nas capacitâncias específicas em todos os materiais, os nanofios que contêm cobalto apresentam valores de Cs mais elevados em comparação com os nanofios de MnO_x puro, indicando que o cobalto presente nas nanoestruturas aprimora a condutividade elétrica do material.

Mesmo o eletrodo de 3,1% Co-MnO_x exibe uma capacitância específica cerca de 4,3% superior à do MnO_x puros, ele ainda é inferior à do eletrodo de 1,4% Co-MnO_x. Esses resultados

confirmam que a presença de íons de cobalto nos nanofios melhora a capacitância específica do MnO_x , mas até certo limite de concentração do dopante. Notavelmente, observamos uma relação em forma de vulcão entre o desempenho de armazenamento e a quantidade de carga de cobalto, conforme ilustrado na **Figura 18**, o que sugere que há um teor ideal de cobalto que melhora as propriedades de armazenamento do material. Além desse limite, a capacidade do material diminui.



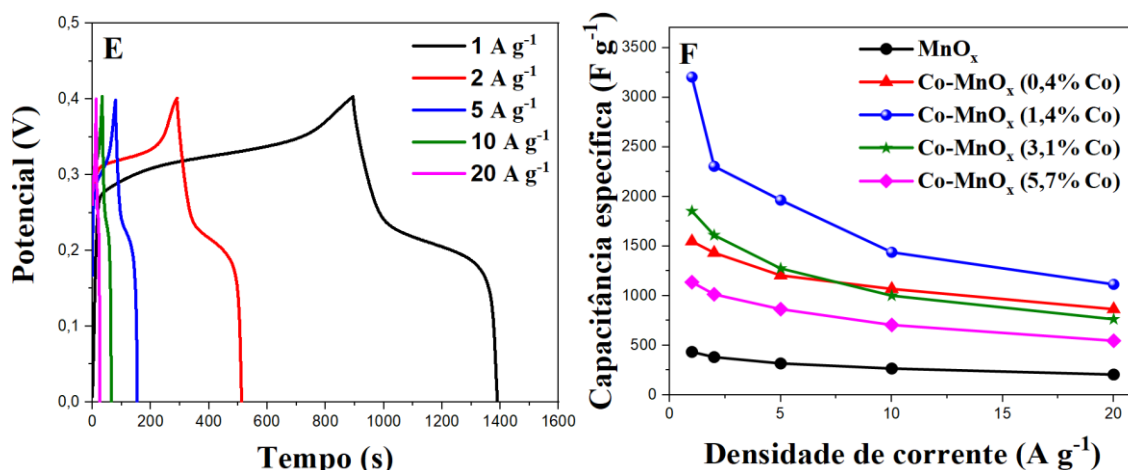


Figura 17: Curvas CDG de nanofios MnO_x (A) e nanofios dopados com 0,4 (B), 1,4 (C), 3,1 (D) e 5,7% em peso Co-MnO_x (E) em diferentes densidades de corrente. Capacitâncias específicas das amostras. (F).

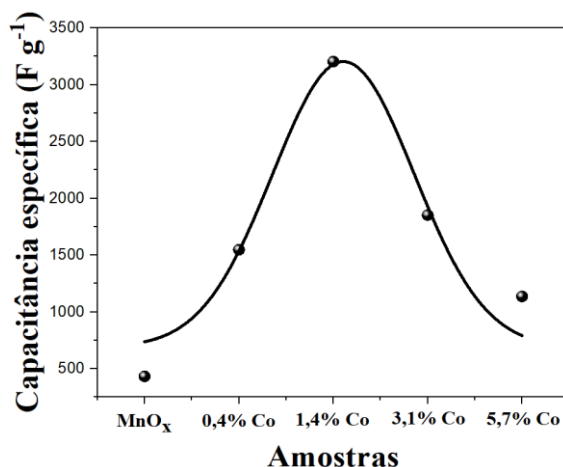


Figura 18: Relação semelhante a um vulcão entre o desempenho do armazenamento e o carregamento de Co.

Para avaliação de estabilidade em longo prazo do material de alto desempenho contendo 1,4% em peso de Co, o eletrodo modificado foi submetido a 5000 ciclos contínuos de carga/descarga galvanostática (**Figura 19A**), a uma densidade de corrente de 15 A g⁻¹. Durante o ciclo inicial, foi alcançada uma capacitância específica de 931,2 F g⁻¹. Notavelmente, mesmo após 5000 ciclos, a capacitância específica se manteve em 897,3 F g⁻¹, representando apenas uma diminuição de 7,78% em relação ao valor inicial. É importante destacar que, após a ativação, o eletrodo exibiu uma capacitância específica de pico de 1370,7 F g⁻¹, embora esse valor tenha diminuído após os primeiros 100 ciclos. O eletrodo demonstrou uma notável estabilidade de ciclo, retraindo 92,02% de sua capacitância inicial após 5000 ciclos. Esse desempenho impressionante e a estabilidade podem ser atribuídos ao papel benéfico dos íons de cobalto na melhoria da condutividade eletrônica dentro do óxido metálico. Os valores de

capacitância específica determinados para os nanofios de Co-MnO_x dopados com 1,4% em peso superam aqueles relatados para nanocompósitos de MnO_x dopados com cobalto, conforme indicado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

As características cinéticas dos íons na interface eletrodo/eletrólito foram examinadas utilizando a técnica de impedância eletroquímica (EIE). A **Figura 19B** apresenta o espectro de impedância, também conhecido como gráfico de Nyquist, gerado a partir dessas medições, antes e depois de 5000 ciclos de CDG, fornecendo uma representação visual das propriedades da interface. Neste gráfico, a parte real (Z') está associada à resistência ôhmica, refletindo as resistências internas do sistema, enquanto a parte imaginária ($-Z''$) está ligada à capacitância, representando as propriedades de armazenamento de carga [96], [97].

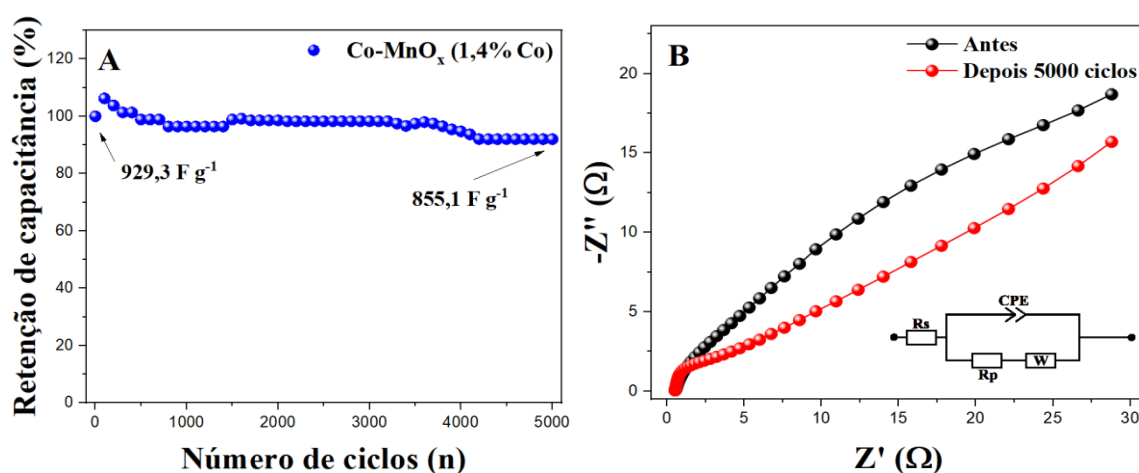


Figura 19: 5000 ciclos de CDG (A), EIE antes (preto) e depois (vermelho) de 5000 ciclos de CDG (B), para os nanofios de 1,4% Co-MnO_x, respectivamente.

Tabela 7: Comparação do desempenho eletroquímico de eletrodos à base de manganês/cobalto.

Materiais eletrodos	Eletrólito	Capacitância específica (F g ⁻¹)	Performance	Ref.
CoMn ₂ O ₄	6 M KOH	614,80 (1 A g ⁻¹)	82,40% (5000 ciclos)	[98]
MnO/Co ₃ O ₄ @NSG S	6 M KOH	614,08 (1 A g ⁻¹)	>95% (10000 ciclos)	[99]
Co-doped@MnO ₂ nanosheets	2 M KOH	337,80 (0,5 A g ⁻¹)	82,5% (3000 ciclos)	[100]
ZMO ₃ Co	1 M KOH	1196 (2 A g ⁻¹)	90,8% (4000 ciclos)	[101]
C/Co-CoO _x /Mn-CNF	6 M KOH	0,96 (5 A g ⁻¹)	110% (10000 ciclos)	[102]
Co-MnO _x (1,4% Co)	2 M KOH	3204 (1 A g ⁻¹)	92,02% (5000 ciclos)	Este trabalho

Ao analisar a **Figura 19B**, é evidente a formação de um semicírculo na região de alta frequência, relacionado às resistências de série (R_s) e de transferência de carga (R_p/R_{ct}). No entanto, é importante observar que o semicírculo é insignificante, indicando uma contribuição relativamente pequena dessas resistências para o comportamento global da interface. Isso sugere que o sistema apresenta uma boa condutividade elétrica e uma baixa resistência à transferência de carga, resultando em uma resposta mais eficiente do circuito eletroquímico [96], [97].

Na região de alta frequência do espectro de impedância, é possível observar uma inclinação na linha que fornece uma medida quantitativa da resistência oferecida à difusão de íons no eletrodo, conhecida como resistência de Warburg (Z_w). A inclinação da reta é oblíqua, indicando uma resistência mediada em relação à difusão de íons no material [103].

A partir do ajuste do espectro de impedância eletroquímica (EIE), foi possível construir o circuito equivalente do sistema. Inicialmente, o sistema apresentou uma R_s de 509 m Ω e uma R_p de 10,2 Ω antes de completar 5000 ciclos de carga e descarga galvanostática (CDG). Após os 5000 ciclos de CDG, os valores foram ajustados para R_s de 509 m Ω e R_p de 4,65 Ω .

Essas alterações nos valores de R_p indicam mudanças na resistência de transferência de carga do sistema ao longo dos ciclos de carga e descarga. A diminuição da resistência de transferência de carga após os 5000 ciclos de CDG pode ser atribuída a processos de otimização ou aprimoramento do sistema, resultando em uma melhor eficiência e desempenho eletroquímico [104].

Para uma avaliação minuciosa do desempenho dos nanofios Co-MnO_x, que contêm 1,4% de Co em peso, empregou-se uma célula eletroquímica. Essa configuração envolveu a inclusão de dois tipos de eletrodos: um com o material Co-MnO_x como ânodo e outro com carvão ativado como cátodo. A operação da célula ocorreu em uma faixa de potencial que variou de 0,0 a 1,3 V. Os resultados obtidos a partir da análise CDG e sua substituição na Equação 4 levaram a uma razão de massa de 11,25, o que significa que a proporção entre os nanofios de Co-MnO_x e o carvão ativado foi de 1:11,25, respectivamente.

Ao conduzir análises de VC em diferentes taxas de varredura (conforme ilustrado na **Figura 20A**, foi possível constatar que o dispositivo operou eficazmente dentro dessa faixa de potencial, apresentando um pico de oxidação a uma tensão de 0,37 V em relação à referência Ag/AgCl. Além disso, as curvas exibiram uma forma retangular distorcida, indicando a

ocorrência de processos que lembram comportamentos típicos de baterias, capacitores de dupla camada e pseudocapacitores [105].

Através da análise da CDG conforme ilustrado na **Figura 20B**, as capacitâncias específicas calculadas foram as seguintes: $56,9 \text{ F g}^{-1}$ (1 A g^{-1}); $33,8 \text{ F g}^{-1}$ (2 A g^{-1}); $11,5 \text{ F g}^{-1}$ (5 A g^{-1}); $7,7 \text{ F g}^{-1}$ (10 A g^{-1}); e $4,5 \text{ F g}^{-1}$ (20 A g^{-1}). Os valores de densidade de energia e densidade de potência foram determinados usando as equações 6 e 7, resultando em uma densidade de energia máxima de $48,08 \text{ Wh kg}^{-1}$ e uma densidade de potência máxima de $2339,02 \text{ W kg}^{-1}$.

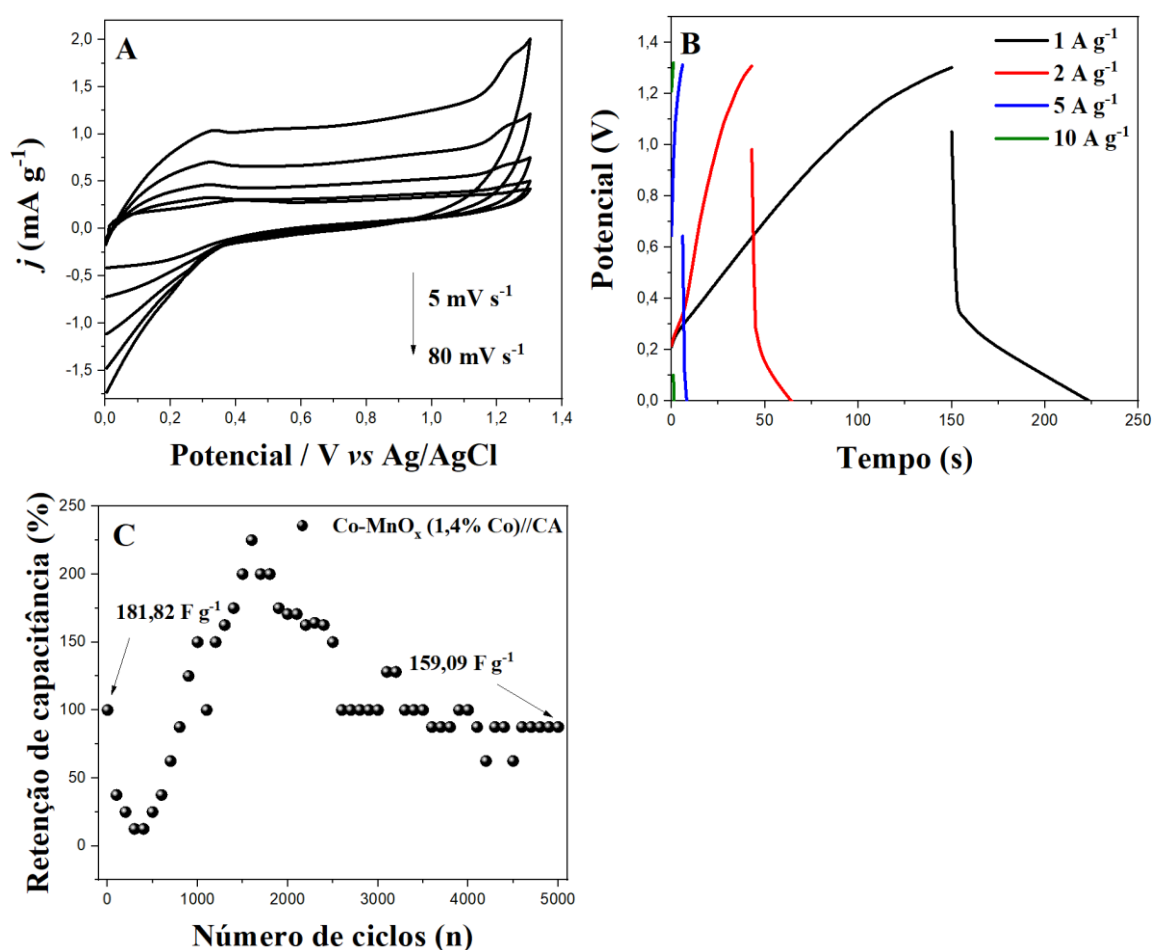


Figura 20: Voltametria cíclica (A), análise de CDG em diferentes densidades de corrente (B) e teste de 5000 ciclos de carga e descarga (C) para o supercapacitor assimétrico, respectivamente.

A célula eletroquímica foi submetida a 5000 ciclos de CDG a uma densidade de corrente de 5 A g^{-1} . Durante esse teste, foi observada uma diminuição na capacitância específica da célula. No entanto, ao final dos 5000 ciclos, a célula conseguiu manter 87,5% da sua capacitância específica inicial, conforme demonstrado na **Figura 20C**.

Esses resultados destacam a robustez e a durabilidade da célula eletroquímica sob condições de ciclo de CDG prolongadas. Apesar da diminuição na capacitância específica ao longo do teste, a célula demonstrou uma boa capacidade de retenção de capacitância, mantendo a maior parte de sua capacidade inicial após os 5000 ciclos. Isso é indicativo de sua estabilidade e desempenho confiável ao longo do tempo, o que é fundamental para aplicações práticas no armazenamento de energia.

6 CONCLUSÕES

Em síntese, este estudo investigou nanofios de Co-MnO_x em uma abordagem hierárquica, analisando suas propriedades composicionais, estruturais e eletroquímicas. A análise por ICP-OES revelou a capacidade de alcançar diferentes concentrações de Co em materiais distintos através da síntese hidrotérmica. Observou-se, por meio de microscopia, que a largura dos nanofios variava conforme a quantidade de Co, diminuindo à medida que o teor de Co aumentava. Análises por XRD indicaram que o Co poderia substituir efetivamente o manganês na estrutura cristalina, o que foi corroborado pela distribuição uniforme de Co observada por STEM-EDX. A introdução controlada de cobalto também influenciou a relação Mn(IV)/Mn(III), conforme avaliado por XPS, destacando o papel do Co na modulação desses estados estruturais fundamentais. Os resultados eletroquímicos demonstraram que os nanofios dopados com cobalto exibiram uma excepcional capacitância específica, atingindo valores impressionantes de até 3204 F g⁻¹ a uma densidade de corrente de 1 A g⁻¹, para a amostra de 1,4% em peso de Co-MnO_x. Adicionalmente, o eletrodo dopado revelou uma notável estabilidade de ciclo, mantendo 92,02% de sua capacitância inicial após 5000 ciclos de carga e descarga. Por fim, o supercapacitor assimétrico obtido a partir desses materiais apresentou uma densidade de energia máxima de 48,08 Wh kg⁻¹ e uma densidade de potência máxima de 2339,02 W kg⁻¹. Esses resultados reforçam o potencial promissor dos nanofios dopados como materiais ativos para supercapacitores de alto desempenho, indicando um caminho importante para o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia mais eficazes e sustentáveis no futuro.

REFERÊNCIAS

- [1] B. Huang *et al.*, “Two-dimensional porous cobalt–nickel tungstate thin sheets for high performance supercapattery,” *Energy Storage Mater*, vol. 32, pp. 105–114, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2020.07.014.
- [2] O. Gerard, A. Numan, M. Khalid, S. Ramesh, and K. Ramesh, “Fabrication of binder-free nickel-manganese phosphate battery-type electrode by microwave-assisted hydrothermal technique,” *J Alloys Compd*, vol. 941, p. 168878, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.168878.
- [3] M. A. Suller Garcia, “Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems – A Short Review,” *Journal of Mineral and Material Science (JMMS)*, vol. 3, no. 3, pp. 1–2, Aug. 2022, doi: 10.54026/JMMS/1041.
- [4] Poonam, K. Sharma, A. Arora, and S. K. Tripathi, “Review of supercapacitors: Materials and devices,” *J Energy Storage*, vol. 21, pp. 801–825, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.01.010.
- [5] L. T. Teixeira *et al.*, “Sustainable Cellulose Nanofibers-Mediated Synthesis of Uniform Spinel Zn-Ferrites Nanocorals for High Performances in Supercapacitors,” *Int J Mol Sci*, vol. 24, no. 11, p. 9169, May 2023, doi: 10.3390/ijms24119169.
- [6] K. C. S. Lakshmi and B. Vedhanarayanan, “High-Performance Supercapacitors: A Comprehensive Review on Paradigm Shift of Conventional Energy Storage Devices,” *Batteries*, vol. 9, no. 4, p. 202, Mar. 2023, doi: 10.3390/batteries9040202.
- [7] M. Alzaid, M. Z. Iqbal, S. Siddique, and N. M. A. Hadia, “Exploring the electrochemical performance of copper-doped cobalt–manganese phosphates for potential supercapattery applications,” *RSC Adv*, vol. 11, no. 45, pp. 28042–28051, 2021, doi: 10.1039/D0RA09952J.
- [8] A. M. Afzal *et al.*, “Exploring the charge storage mechanism in high-performance Co@MnO₂-based hybrid supercapacitors using Randles–Ševčík and Dunn’s models,” *J Appl Electrochem*, Jul. 2023, doi: 10.1007/s10800-023-01939-3.
- [9] M. M. Ndipingwi *et al.*, “Engineering the chemical environment of lithium manganese silicate by Mn ion substitution to boost the charge storage capacity for application in high efficiency supercapattery,” *Electrochim Acta*, vol. 414, p. 140180, May 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140180.
- [10] M. Z. Iqbal *et al.*, “Copper doped cobalt-manganese phosphate ternary composites for high-performance supercapattery devices,” *J Energy Storage*, vol. 35, p. 102307, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102307.

- [11] L. Hao, X. Li, and L. Zhi, "Carbonaceous Electrode Materials for Supercapacitors," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 28, pp. 3899–3904, Jul. 2013, doi: 10.1002/adma.201301204.
- [12] S. Q. Zheng *et al.*, "Recent Progress on the Applications of Carbonaceous and Metal-Organic Framework Nanomaterials for Supercapacitors," *Front Mater*, vol. 8, Dec. 2021, doi: 10.3389/fmats.2021.777149.
- [13] C. K. Maity, G. Hatui, S. Sahoo, P. Saren, and G. C. Nayak, "Boron Nitride based Ternary Nanocomposites with Different Carbonaceous Materials Decorated by Polyaniline for Supercapacitor Application," *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 13, pp. 3672–3680, Apr. 2019, doi: 10.1002/slct.201803560.
- [14] J. Zhi, O. Reiser, and F. Huang, "Hierarchical MnO₂ Spheres Decorated by Carbon-Coated Cobalt Nanobeads: Low-Cost and High-Performance Electrode Materials for Supercapacitors," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 13, pp. 8452–8459, Apr. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b12779.
- [15] F. Alam, M. Z. Iqbal, S. Alam, and N. Alhassan, "Binary composites of sonochemically synthesized cobalt phosphates/polyaniline for supercapattery devices," *J Energy Storage*, vol. 42, p. 103150, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.103150.
- [16] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, P. Gomez-Romero, and D.-H. Kim, "Fundamentals of Binary Metal Oxide–Based Supercapacitors," in *Metal Oxides in Supercapacitors*, Elsevier, 2017, pp. 79–98. doi: 10.1016/B978-0-12-810464-4.00004-8.
- [17] M. Jayachandran, A. Rose, T. Maiyalagan, N. Poongodi, and T. Vijayakumar, "Effect of various aqueous electrolytes on the electrochemical performance of α -MnO₂ nanorods as electrode materials for supercapacitor application," *Electrochim Acta*, vol. 366, p. 137412, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137412.
- [18] A.-L. Yan, W.-D. Wang, W.-Q. Chen, X.-C. Wang, F. Liu, and J.-P. Cheng, "The Synthesis of NiCo₂O₄–MnO₂ Core–Shell Nanowires by Electrodeposition and Its Supercapacitive Properties," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, p. 1398, Oct. 2019, doi: 10.3390/nano9101398.
- [19] Y. Dong *et al.*, "Facile synthesis of hierarchical nanocage MnCo₂O₄ for high performance supercapacitor," *Electrochim Acta*, vol. 225, pp. 39–46, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.109.
- [20] H. M. Abuzeid, S. A. Elsherif, N. A. Abdel Ghany, and A. M. Hashem, "Facile, cost-effective and eco-friendly green synthesis method of MnO₂ as storage electrode materials for supercapacitors," *J Energy Storage*, vol. 21, pp. 156–162, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.est.2018.11.021.

- [21] A. Nayak *et al.*, “Nanomaterials for supercapacitors as energy storage application: Focus on its characteristics and limitations,” *Mater Today Proc*, vol. 73, pp. 227–232, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2022.11.259.
- [22] H. M. Saleh and A. I. Hassan, “Synthesis and Characterization of Nanomaterials for Application in Cost-Effective Electrochemical Devices,” *Sustainability*, vol. 15, no. 14, p. 10891, Jul. 2023, doi: 10.3390/su151410891.
- [23] V. Quispe-Garrido, G. A. Cerron-Calle, A. Bazan-Aguilar, J. G. Ruiz-Montoya, E. O. López, and A. M. Baena-Moncada, “Advances in the design and application of transition metal oxide-based supercapacitors,” *Open Chem*, vol. 19, no. 1, pp. 709–725, Jun. 2021, doi: 10.1515/chem-2021-0059.
- [24] Y. Zhang, L. Li, H. Su, W. Huang, and X. Dong, “Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 1, pp. 43–59, 2015, doi: 10.1039/C4TA04996A.
- [25] S. L. S. de Lima *et al.*, “MnO₂-Ir Nanowires: Combining Ultrasmall Nanoparticle Sizes, O-Vacancies, and Low Noble-Metal Loading with Improved Activities towards the Oxygen Reduction Reaction,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 17, p. 3039, Sep. 2022, doi: 10.3390/nano12173039.
- [26] J. Liu *et al.*, “MnO₂-based materials for supercapacitor electrodes: challenges, strategies and prospects,” *RSC Adv*, vol. 12, no. 55, pp. 35556–35578, 2022, doi: 10.1039/D2RA06664E.
- [27] S. Pundir *et al.*, “Synthesis of 1D β -MnO₂ for high-performance supercapacitor application,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 27, no. 2, pp. 531–538, Feb. 2023, doi: 10.1007/s10008-022-05347-z.
- [28] M. Alzaid, M. Z. Iqbal, S. Alam, N. Almoisheer, A. M. Afzal, and S. Aftab, “Binary composites of nickel-manganese phosphates for supercapattery devices,” *J Energy Storage*, vol. 33, p. 102020, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102020.
- [29] J. Shin, J. K. Seo, R. Yaylian, A. Huang, and Y. S. Meng, “A review on mechanistic understanding of MnO₂ in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems,” *International Materials Reviews*, vol. 65, no. 6, pp. 356–387, Aug. 2020, doi: 10.1080/09506608.2019.1653520.
- [30] X. Dai *et al.*, “Effect of current on electrodeposited MnO₂ as supercapacitor and lithium-ion battery electrode,” *Vacuum*, vol. 195, p. 110692, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110692.
- [31] Avtar *et al.*, “Exploring Renewable Energy Resources Using Remote Sensing and GIS—A Review,” *Resources*, vol. 8, no. 3, p. 149, Aug. 2019, doi: 10.3390/resources8030149.

- [32] Z. J. Yu, Y. Dai, and W. Chen, "Synthesis of Co₂O₄ Microspheres by Hydrothermal-Precipitation for Electrochemical Supercapacitors," *Adv Mat Res*, vol. 66, pp. 280–283, Apr. 2009, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.66.280.
- [33] R. B. Rakhi, W. Chen, D. Cha, and H. N. Alshareef, "Substrate Dependent Self-Organization of Mesoporous Cobalt Oxide Nanowires with Remarkable Pseudocapacitance," *Nano Lett*, vol. 12, no. 5, pp. 2559–2567, May 2012, doi: 10.1021/nl300779a.
- [34] B. Shunmugapriya, A. Rose, T. Maiyalagan, and T. Vijayakumar, "Effect of cobalt doping on the electrochemical performance of trimanganese tetraoxide," *Nanotechnology*, vol. 31, no. 28, p. 285401, Apr. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab824e.
- [35] J. Xie, P. Yang, Y. Wang, T. Qi, Y. Lei, and C. M. Li, "Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions," *J Power Sources*, vol. 401, pp. 213–223, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.08.090.
- [36] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, and J. Liu, "Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects," *Advanced Science*, vol. 4, no. 7, Jul. 2017, doi: 10.1002/advs.201600539.
- [37] B. E. Conway, "Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage," *J Electrochem Soc*, vol. 138, no. 6, pp. 1539–1548, Jun. 1991, doi: 10.1149/1.2085829.
- [38] S. Pei, X. Ge, and L. Sun, "Metal Ions Doping for Boosting Luminescence of Lanthanide-Doped Nanocrystals," *Front Chem*, vol. 8, Dec. 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.610481.
- [39] D. Pakulski *et al.*, "Novel Keplerate type polyoxometalate-surfactant-graphene hybrids as advanced electrode materials for supercapacitors," *Energy Storage Mater*, vol. 17, pp. 186–193, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2018.11.012.
- [40] R. Reece, C. Lekakou, and P. A. Smith, "A High-Performance Structural Supercapacitor," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 23, pp. 25683–25692, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b23427.
- [41] W. Raza *et al.*, "Recent advancements in supercapacitor technology," *Nano Energy*, vol. 52, pp. 441–473, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.08.013.
- [42] A. Patra, N. K., J. R. Jose, S. Sahoo, B. Chakraborty, and C. S. Rout, "Understanding the charge storage mechanism of supercapacitors: in situ/operando spectroscopic approaches and theoretical investigations," *J Mater Chem A Mater*, vol. 9, no. 46, pp. 25852–25891, 2021, doi: 10.1039/D1TA07401F.
- [43] A. Riaz, M. R. Sarker, M. H. M. Saad, and R. Mohamed, "Review on Comparison of Different Energy Storage Technologies Used in Micro-Energy Harvesting, WSNs, Low-Cost

- Microelectronic Devices: Challenges and Recommendations,” *Sensors*, vol. 21, no. 15, p. 5041, Jul. 2021, doi: 10.3390/s21155041.
- [44] S. Dong *et al.*, “Surface modification of biomass-derived hard carbon by grafting porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 33, pp. 15954–15960, 2018, doi: 10.1039/C8TA04080J.
- [45] I. H. W. S. Rezende, L. E. P. Borges, and R. P. Pereira, “Supercapacitores: Revisão,” *Research, Society and Development*, vol. 11, no. 15, p. e226111537069, Nov. 2022, doi: 10.33448/rsd-v11i15.37069.
- [46] J.-H. Lee, G. Yang, C.-H. Kim, R. L. Mahajan, S.-Y. Lee, and S.-J. Park, “Flexible solid-state hybrid supercapacitors for the internet of everything (IoE),” *Energy Environ Sci*, vol. 15, no. 6, pp. 2233–2258, 2022, doi: 10.1039/D1EE03567C.
- [47] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, “Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage,” *Energy Environ Sci*, vol. 7, no. 5, p. 1597, 2014, doi: 10.1039/c3ee44164d.
- [48] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, and D. Bélanger, “Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors,” *J Electrochem Soc*, vol. 153, no. 12, p. A2171, 2006, doi: 10.1149/1.2352197.
- [49] P. Bhojane, L. Sinha, R. S. Devan, and P. M. Shirage, “Mesoporous layered hexagonal platelets of Co₃O₄ nanoparticles with (111) facets for battery applications: high performance and ultra-high rate capability,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 4, pp. 1779–1787, 2018, doi: 10.1039/C7NR07879J.
- [50] M. L. Huang, C. D. Gu, X. Ge, X. L. Wang, and J. P. Tu, “NiO nanoflakes grown on porous graphene frameworks as advanced electrochemical pseudocapacitor materials,” *J Power Sources*, vol. 259, pp. 98–105, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.088.
- [51] Q. Sun, H. Lv, S. Wang, S. Gao, and K. Wei, “Optimized State of Charge Estimation of Lithium-Ion Battery in SMES/Battery Hybrid Energy Storage System for Electric Vehicles,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 31, no. 8, pp. 1–6, Nov. 2021, doi: 10.1109/TASC.2021.3091119.
- [52] P. Bhojane, “Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding,” *J Energy Storage*, vol. 45, p. 103654, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.est.2021.103654.
- [53] Y. Hu *et al.*, “Urchin-like NiCo₂S₄ structures synthesized through a one-step solvothermal process for high-performance supercapacitors,” *Particuology*, vol. 45, pp. 66–73, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.partic.2018.07.008.

- [54] Y. A. Kumar, K. D. Kumar, and H.-J. Kim, "Reagents assisted ZnCo₂O₄ nanomaterial for supercapacitor application," *Electrochim Acta*, vol. 330, p. 135261, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135261.
- [55] S. Yadav and A. Devi, "Recent advancements of metal oxides/Nitrogen-doped graphene nanocomposites for supercapacitor electrode materials," *J Energy Storage*, vol. 30, p. 101486, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101486.
- [56] M. Xu, Y. Cai, T. Wang, X. Wang, A. Zhou, and Z. Yang, "Two-dimensional Mg-doped MnO₂@ carbon cloth nanosheets for high performance typical flexible solid supercapacitor," *J Alloys Compd*, vol. 877, p. 160243, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160243.
- [57] Z. Guo *et al.*, "Facile preparation of MnO₂@C composite nanorods for high-performance supercapacitors," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 12, pp. 13314–13322, Dec. 2016, doi: 10.1007/s10854-016-5481-6.
- [58] L.-L. Yu, J.-J. Zhu, and J.-T. Zhao, "Beta-manganese dioxide nanoflowers self-assembled by ultrathin nanoplates with enhanced supercapacitive performance," *J Mater Chem A Mater*, vol. 2, no. 24, p. 9353, 2014, doi: 10.1039/c4ta00155a.
- [59] X. Sun, T. Xu, J. Bai, and C. Li, "MnO₂ Nanosheets Grown on Multichannel Carbon Nanofibers Containing Amorphous Cobalt Oxide as a Flexible Electrode for Supercapacitors," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 2, no. 12, pp. 8675–8684, Dec. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b01650.
- [60] F. Marken, A. Neudeck, and A. M. Bond, "Cyclic Voltammetry," in *Electroanalytical Methods*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 57–106. doi: 10.1007/978-3-642-02915-8_4.
- [61] D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, and M. J. Kelly, "Cyclic voltammetry," *J Chem Educ*, vol. 60, no. 4, p. 290, Apr. 1983, doi: 10.1021/ed060p290.
- [62] C. Costentin, J. Fortage, and M.-N. Collomb, "Electrophotocatalysis: Cyclic Voltammetry as an Analytical Tool," *J Phys Chem Lett*, vol. 11, no. 15, pp. 6097–6104, Aug. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcelett.0c01662.
- [63] D. Semenova *et al.*, "Mechanistic modeling of cyclic voltammetry: A helpful tool for understanding biosensor principles and supporting design optimization," *Sens Actuators B Chem*, vol. 259, pp. 945–955, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.12.088.
- [64] L. Zeng, T. Wu, T. Ye, T. Mo, R. Qiao, and G. Feng, "Modeling galvanostatic charge–discharge of nanoporous supercapacitors," *Nat Comput Sci*, vol. 1, no. 11, pp. 725–731, Nov. 2021, doi: 10.1038/s43588-021-00153-5.

- [65] A. Malak, K. Fic, G. Lota, C. Vix-Guterl, and E. Frackowiak, "Hybrid materials for supercapacitor application," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, no. 5, pp. 811–816, May 2010, doi: 10.1007/s10008-009-0856-8.
- [66] P. Sinha and K. K. Kar, "Characteristics of Supercapacitors," 2020, pp. 71–87. doi: 10.1007/978-3-030-52359-6_3.
- [67] B. Y. Chang and S. M. Park, "Electrochemical impedance spectroscopy," *Annual Review of Analytical Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 207–229, Jul. 2010, doi: 10.1146/annurev.anchem.012809.102211.
- [68] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, and M. E. Orazem, "Electrochemical impedance spectroscopy," *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1. Springer Nature, Dec. 01, 2021. doi: 10.1038/s43586-021-00039-w.
- [69] A. G. M. da Silva *et al.*, "MnO₂ nanowires decorated with Au ultrasmall nanoparticles for the green oxidation of silanes and hydrogen production under ultralow loadings," *Appl Catal B*, vol. 184, pp. 35–43, May 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.11.023.
- [70] S. Sivakumar and L. Nelson Prabu, "Enhancement in electrochemical behavior of cobalt doped α -MnO₂ nanoparticles," *Inorg Chem Commun*, vol. 147, p. 110247, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2022.110247.
- [71] S. Sahoo, K. K. Naik, and C. S. Rout, "Electrodeposition of spinel MnCo₂O₄ nanosheets for supercapacitor applications," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 45, p. 455401, Nov. 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/45/455401.
- [72] H. A. Ghaly, A. G. El-Deen, E. R. Souaya, and N. K. Allam, "Asymmetric supercapacitors based on 3D graphene-wrapped V₂O₅ nanospheres and Fe₃O₄@3D graphene electrodes with high power and energy densities," *Electrochim Acta*, vol. 310, pp. 58–69, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.071.
- [73] C. Guo *et al.*, "Co₃O₄@Co₃S₄ core-shell neuroid network for high cycle-stability hybrid-supercapacitors," *J Power Sources*, vol. 485, p. 229315, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229315.
- [74] M. Murugesan, N. Nallamuthu, R. Ranjithkumar, M. Krishnakumar, P. Devendran, and K. Ramesh, "Synthesis and Electrochemical Investigation of Hetero Bimetallic Complexes CoMn₂O₄ Micro Rods for Novel Supercapacitor Electrode," *Electronic Materials Letters*, vol. 19, no. 1, pp. 108–118, Jan. 2023, doi: 10.1007/s13391-022-00380-6.
- [75] T. Ramachandran *et al.*, "KOH mediated hydrothermally synthesized hexagonal-CoMn₂O₄ for energy storage supercapacitor applications," *Int J Energy Res*, vol. 46, no. 12, pp. 16823–16838, Oct. 2022, doi: 10.1002/er.8350.

- [76] H. Xie *et al.*, “Promoting H₂O/SO₂ resistance of Ce-Mn/TiO₂ nanostructures by Sb⁵⁺/Sb³⁺ addition for Selective catalytic reduction of NO with NH₃,” *Appl Surf Sci*, vol. 600, p. 154146, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154146.
- [77] J. W. Graff, X. Zeng, A. M. Dehkordi, J. He, and T. M. Tritt, “Exceeding the filling fraction limit in CoSb₃ skutterudite: multi-role chemistry of praseodymium leading to promising thermoelectric performance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 23, pp. 8933–8940, 2014, doi: 10.1039/C4TA00600C.
- [78] V. M. Goldschmidt, “Die Gesetze der Krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, May 1926, doi: 10.1007/BF01507527.
- [79] T. J. Jacobsson, M. Pazoki, A. Hagfeldt, and T. Edvinsson, “Goldschmidt’s Rules and Strontium Replacement in Lead Halogen Perovskite Solar Cells: Theory and Preliminary Experiments on CH₃NH₃SrI₃,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 46, pp. 25673–25683, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b06436.
- [80] H. W. Nesbitt and D. Banerjee, “Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation,” *American Mineralogist*, vol. 83, no. 3–4, pp. 305–315, Apr. 1998, doi: 10.2138/am-1998-3-414.
- [81] E. S. Ilton, J. E. Post, P. J. Heaney, F. T. Ling, and S. N. Kerisit, “XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides,” *Appl Surf Sci*, vol. 366, pp. 475–485, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.12.159.
- [82] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. St. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni,” *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [83] J. Liu *et al.*, “MnO₂-based materials for supercapacitor electrodes: challenges, strategies and prospects,” *RSC Adv*, vol. 12, no. 55, pp. 35556–35578, 2022, doi: 10.1039/D2RA06664E.
- [84] Y. Dong *et al.*, “Facile synthesis of hierarchical nanocage MnCo₂O₄ for high performance supercapacitor,” *Electrochim Acta*, vol. 225, pp. 39–46, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.109.
- [85] J. Rodriguez-Romero, I. Ruiz de Larramendi, and E. Goikolea, “Nanostructured Manganese Dioxide for Hybrid Supercapacitor Electrodes,” *Batteries*, vol. 8, no. 12, p. 263, Nov. 2022, doi: 10.3390/batteries8120263.
- [86] Sk. Khaja Hussain and J. Su Yu, “Cobalt-doped zinc manganese oxide porous nanocubes with controlled morphology as positive electrode for hybrid supercapacitors,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 361, pp. 1030–1042, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.12.152.

- [87] B. C. Kim, C. Justin Raj, W.-J. Cho, W.-G. Lee, H. T. Jeong, and K. H. Yu, "Enhanced electrochemical properties of cobalt doped manganese dioxide nanowires," *J Alloys Compd*, vol. 617, pp. 491–497, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.08.018.
- [88] M. Haripriya, A. M. Ashok, S. Hussain, and R. Sivasubramanian, "Nanostructured MnCo₂O₄ as a high-performance electrode for supercapacitor application," *Ionics (Kiel)*, vol. 27, no. 1, pp. 325–337, Jan. 2021, doi: 10.1007/s11581-020-03788-y.
- [89] S. M. Jadhav *et al.*, "Cobalt-Doped Manganese Dioxide Hierarchical Nanostructures for Enhancing Pseudocapacitive Properties," *ACS Omega*, vol. 6, no. 8, pp. 5717–5729, Mar. 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c06150.
- [90] A. M. Afzal *et al.*, "Exploring the charge storage mechanism in high-performance Co@MnO₂-based hybrid supercapacitors using Randles–Ševčík and Dunn's models," *J Appl Electrochem*, Jul. 2023, doi: 10.1007/s10800-023-01939-3.
- [91] Z. Song *et al.*, "Cobalt hexacyanoferrate/MnO₂ nanocomposite for asymmetrical supercapacitors with enhanced electrochemical performance and its charge storage mechanism," *J Power Sources*, vol. 465, p. 228266, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228266.
- [92] J. S. Moon, A. Nulu, Y. G. Hwang, V. Nulu, and K. Y. Sohn, "Facile Synthesis of Porous Hollow Cobalt-Doped λ -MnO₂ Nano Architectures as a High-performance Anode Material for Li-ion Batteries and Li-ion Hybrid Supercapacitors," *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 28, pp. 7012–7024, Jul. 2021, doi: 10.1002/slct.202102278.
- [93] S. Nasuha, M. Pershaanaa, S. Bashir, K. Ramesh, and S. Ramesh, "Manganese-doped zinc sulfide binary nanostructures as binder-free electrode materials for supercapattery," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 26, no. 8, pp. 1733–1746, Aug. 2022, doi: 10.1007/s10008-022-05218-7.
- [94] S. Sivakumar and L. Nelson Prabu, "Enhancement in electrochemical behavior of cobalt doped α -MnO₂ nanoparticles," *Inorg Chem Commun*, vol. 147, p. 110247, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2022.110247.
- [95] R. Nasser, G.-F. Zhang, and J.-M. Song, "Facile and low-cost synthesis of cobalt-doped MnO₂ decorated with graphene oxide for high performance 2.3 V aqueous asymmetric supercapacitors," *Electrochim Acta*, vol. 345, p. 136198, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136198.
- [96] X. Liu *et al.*, "Electrochemical performances of niobium-doped new spherical low-cobalt Li-rich Mn-based Li_{1.14}Mn_{0.476}Ni_{0.254}Co_{0.048}Al_{0.016}O₂ cathode," *Mater Today Commun*, vol. 32, p. 104170, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104170.

- [97] T. Xu *et al.*, “One-pot synthesis of a CoS-AC electrode in a redox electrolyte for high-performance supercapacitors,” *J Appl Electrochem*, vol. 49, no. 11, pp. 1069–1077, Nov. 2019, doi: 10.1007/s10800-019-01341-y.
- [98] H. Li, D. Chen, S. Li, C. Kang, and Q. Liu, “Synthesis of mesoporous cobalt-doped manganese oxides for high-performance supercapacitors,” *Ionics (Kiel)*, vol. 27, no. 5, pp. 2181–2192, May 2021, doi: 10.1007/s11581-021-03957-7.
- [99] P. Sivakumar, C. J. Raj, L. Kulandaivel, J. Park, and H. Jung, “Impact of oxygen-defects induced electrochemical properties of three-dimensional flower-like CoMoO₄ nanoarchitecture for supercapacitor applications,” *Int J Energy Res*, vol. 46, no. 12, pp. 17043–17055, Oct. 2022, doi: 10.1002/er.8367.
- [100] M. Moniruzzaman, Y. Anil Kumar, M. R. Pallavolu, H. M. Arbi, S. Alzahmi, and I. M. Obaidat, “Two-Dimensional Core-Shell Structure of Cobalt-Doped@MnO₂ Nanosheets Grown on Nickel Foam as a Binder-Free Battery-Type Electrode for Supercapacitor Application,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 18, p. 3187, Sep. 2022, doi: 10.3390/nano12183187.
- [101] Sk. Khaja Hussain and J. Su Yu, “Cobalt-doped zinc manganese oxide porous nanocubes with controlled morphology as positive electrode for hybrid supercapacitors,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 361, pp. 1030–1042, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.12.152.
- [102] S. More *et al.*, “Oriented attachment of carbon/cobalt-cobalt oxide nanotubes on manganese-doped carbon nanofibers for flexible symmetric supercapacitors,” *Appl Surf Sci*, vol. 615, p. 156386, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.156386.
- [103] D. Majumdar, “Recent progress in copper sulfide based nanomaterials for high energy supercapacitor applications,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 880, p. 114825, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114825.
- [104] S. Lindberg, C. Cavallo, G. Calcagno, A. M. Navarro-Suárez, P. Johansson, and A. Matic, “Electrochemical Behaviour of Nb-Doped Anatase TiO₂ Microbeads in an Ionic Liquid Electrolyte,” *Batter Supercaps*, vol. 3, no. 11, pp. 1233–1238, Nov. 2020, doi: 10.1002/batt.202000076.
- [105] A. K. Singh, D. Sarkar, K. Karmakar, K. Mandal, and G. G. Khan, “High-Performance Supercapacitor Electrode Based on Cobalt Oxide–Manganese Dioxide–Nickel Oxide Ternary 1D Hybrid Nanotubes,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 32, pp. 20786–20792, Aug. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b05933.