DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES ASSIMÉTRICOS DE ALTA PERFORMANCE COM ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS COM NANOFOLHAS DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO

Raphael de Souza dos Santos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Instrumentação e Óptica do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor.

Orientador(a): Ana Lucia Ferreira de Barros

Rio de Janeiro,

Julho, 2024

DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES ASSIMÉTRICOS DE ALTA PERFORMANCE COM ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS COM NANOFOLHAS DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Instrumentação e Óptica do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor.

Raphael de Souza dos Santos

Banca Examinadora:

Ana Lucia Ferreira de Barros Assinado de forma digital por Ana Lucia Ferreira de Barros Dados: 2024.09.16 11:34:36 -03'00'

Presidente, Profa. Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros (CEFET/RJ) (Orientador(a))

Documento assinado digitalmente gov.br LILIAN FERREIRA DE SENNA Data: 15/09/2024 16:41:21-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Lilian Ferreira de Senna (UERJ)

Documento assinado digitalmente gov.br ELIVELTON ALVES FERREIRA Data: 13/09/2024 13:56:25-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira (UFF)

Documento assinado digitalmente gov.br LEANDRO MARQUES SAMYN Data: 13/09/2024 14:01:42-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Leandro Marques Samyn (CEFET/RJ)

Diego Barreto Haddad

Prof. Dr. Diego Barreto Haddad (CEFET/RJ)

Rio de Janeiro,

Julho, 2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

S237 Santos, Raphael de Souza dos
Desenvolvimento de supercapacitores assimétricos de alta performance com óxidos metálicos dopados com nanofolhas de nitreto de carbono grafítico / Raphael de Souza dos Santos. — 2024.
109f. : il. color. , enc.

Tese (Doutorado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2024.
Bibliografia : f. 99-109
Orientadora: Ana Lucia Ferreira de Barros

1. Capacitores. 2. Energia - Armazenamento. 3. Dispositivos elétricos. I. Barros, Ana Lucia Ferreira de (Orient.). II. Título.

CDD 621.315

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a Deus, Ele é a razão de tudo.

AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos:

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por ter me dado o dom da vida, os recursos e capacitação para tornar todo este trabalho possível, assim como a minha esposa Hellena, minha filha Helloísa, meus pais, parentes e amigos que estão sempre me apoiando na busca pelo conhecimento.

Agradeço também a minha orientadora a professora e pesquisadora Ana Barros por todo apoio, orientação e confiança ao longo desses anos de convivência, ao pós-doutorando Rajendran Suresh Babu, ao professor doutor Leandro Samyn, e aos demais alunos do Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA), por sempre me apoiarem, incentivarem e auxiliarem em diversos momentos, além da oportunidade de compartilhar conhecimento com todos, aprendendo mais e mais em cada dia de convivência com essas pessoas.

Agradeço ao CEFET/RJ, CAPES, CNPq, FINEP e FAPERJ pelo apoio financeiro, através de recursos disponibilizados para pesquisa, possibilitando a realização desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Bolsa de Doutorado da CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE SUPERCAPACITORES ASSIMÉTRICOS DE ALTA PERFORMANCE COM ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS COM NANOFOLHAS DE NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO

Com o elevado desenvolvimento tecnológico e a vasta exploração de diferentes formas de geração de energia elétrica, houve a necessidade do desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia mais versáteis e eficientes. Os supercapacitores enquadram-se de maneira promissora nessa lacuna e têm sido o foco de diversas instituições de pesquisa ao redor do mundo. Com isso, este trabalho tem como objetivo demonstrar a fabricação de diferentes eletrodos revestidos com óxidos metálicos de transição dopados com g-C_3N_4, a fim de construir supercapacitores com características eletroquímicas adequadas ao armazenamento de energia e eficiência elétrica.

A síntese de cinco óxidos metálicos de transição (M = Cu, Mn, Co, Ni, Fe) dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) foi realizada por polimerização térmica, com o intuito de fabricarmos materiais ativos para revestimento de eletrodos. Foram utilizados em todos os eletrodos a concentração de 6 mol/L de KOH como eletrólito, pois essa concentração apresentou comportamentos pseudocapacitivos para todas as amostras. O g-C_3N_4 foi usado para aumentar a área de superfície do revestimento sobre a espuma de níquel, e isso resultou na melhor aderência dos óxidos metálicos, fornecendo mais locais eletroativos para as reações Faradaicas. Foram empregadas diversas técnicas de análise, tais como: Voltametria Cíclica, Carga-Descarga, EIS, XRD, FTIR, FESEM e EDS.

Como resultado deste trabalho, o g-C_3N_4/NiO foi o eletrodo que demonstrou a mais alta capacitância específica (815,6 F/g), além de estabilidade cíclica em diferentes taxas de varredura. O g-C_3N_4/NiO, apresentou a maior eficiência Coulômbica (85%) em 0,5 A/g entre os cinco eletrodos analisados. Na capacitância específica, o eletrodo revestido com óxido de ferro (g-C_3N_4/Fe_2O_3) foi o que apresentou a melhor capacitância (697,5 F/g) em relação aos demais eletrodos analisados. O eletrodo de óxido de cobalto (g-C_3N_4/CoO) e manganês (g-C_3N_4/Mn_3O_2) alcançaram 458,3 e 436,3 F/g, respectivamente, e o óxido de cobre (g-C_3N_4/CuO) atingiu 154,5 F/g. Todos os cinco eletrodos revestidos obtiveram elevados valores de eficiência coulômbica em comparação com a literatura, tendo os valores variando por eletrodo de 75,2% a 85%. A EIS demonstrou, através do diagrama de Nyquist, que os cinco eletrodos apresentaram capacidade de armazenamento (ou retenção) de cargas, além dos elevados valores de densidade de energias alcançados através dos eletrodos de óxido de níquel (18,8 Wh/kg) e manganês (22,2 Wh/kg).

Os resultados revelaram que todos os eletrodos revestidos de nitreto de carbono grafítico com óxido de metal são promissores na aplicação de supercapacitores, apresentando interessantes características peseudocapacitivas e EDLC. Os eletrodos com óxido de níquel e manganês apresentaram os melhores desempenhos dentre eles.

Palavras-chave: Supercapacitor; óxidos metálicos; armazenamento de energia; dispositivos elétricos; nitreto de carbono grafítico.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF HIGH PERFORMANCE ASYMMETRIC SUPERCAPACITORS WITH METAL OXIDES DOPED WITH GRAPHIC CARBON NITRIDE NANOSHEETS

Due to high technological development and the extensive exploitation of different forms of electric power generation, there was a need for the development of more versatile and efficient energy storage devices. Supercapacitors are promising in this gap and have been the focus of various research institutions around the world. With this, this work aims to demonstrate the manufacture of different electrodes coated with transition metal oxides doped with g-C_3N_4, in order to build supercapacitors with electrochemical performance, energy storage and efficiency.

The synthesis of five transitional metal oxides (M = Cu, Mn, Co, Ni, Fe) doped with graphite carbon nitrite (g-C_3N_4) was carried out by thermal polymerization, with the aim of manufacturing active materials for electrode coating. All electrodes used the same concentration of 6 mol/L of KOH as electrolyte as this concentration showed pseudocapacitive behavior for all samples. The g-C_3N_4 was used to increase the surface area of the coating on nickel foam, and this resulted in better adhesion of metal oxides, providing more electroactive locations for the Faradaic reactions. Various analysis techniques were employed, such as: Cyclic Voltometry, Charge-Discharge, EIS, XRD, FTIR, FESEM e EDS.

According to the presented results, g-C_3N_4/NiO electrode demonstrated the highest specific capacitance (815.6 F/g), with good cyclical stability at different scanning rates, as well as the higher Coulombic efficiency (85%) at 0.5 A/g among the five electrodes analyzed. The specific capacitance of the iron oxide-coated electrode (g-C_3N_4/Fe_2O_3) showed optimum capacitance (697.5 F/g) compared to the others electrodes analyzed. The cobalt oxide electrode (g-C_3N_4/CoO) and manganese (g-C_3N_4/Mn_3O_4) reached 458.3 and 436.3 F/g, respectively, and the copper oxide (g-C_3 N_4/CuO) achieved 154.5 F/g. All five coated electrodes obtained high values of coulombic efficiency compared to the literature, having values ranging per electrode from 75.2% to 85%. The EIS demonstrated, through the Nyquist diagram, that the five electrodes with the metal oxides showed capacity for storage (or retention) of loads, in addition to the high values of energy density achieved through the nickel oxide (18.8 Wh/kg) and manganese (22.2 Wh/ kg).

The results revealed that electrodes coated with graphite carbon nitrite with metal oxide are promising in the application of supercapacitors, showing interesting pseudocapacitive and EDLC characteristics. The electrodes with oxide nickel and manganese performed best among them.

Keywords: Supercapacitor; metals oxides; energy storage; electrical devices; graphitic carbon nitride.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma da Tese e Publicações 19

Figura 2 – Gráfico de Ragone. 22

Figura 3 – Tipos de Supercapacitores [98]. 23

Figura 4 – Fotografia das espumas de níquel usadas como eletrodo-base para os experimentos. 28

Figura 5 – Fotografia dos óxidos usados: (A) óxido de cobre (g-C_3N_4/CuO), (B) óxido de manganês (g-C_3N_4/Mn_3O_2), (C) óxido de cobalto (g-C_3N_4/CoO), (D) óxido de níquel ((g-C_3N_4/NiO)) e (E) óxido de ferro (g-C_3N_4/Fe_2O_3). 30

Figura 6 – Fotografia da bancada do laboratório mostrando, da esquerda para a direita, a espuma de níquel, N-metil pirrolidona (N-metil pirrolidona (NMP)), fluoreto polivinilideno (Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)) e o carbono ativado (AC). 31

Figura 7 – (a) Balança analítica, (b) Destilador- Cristófoli WS-303 e (c) Banho de ultrassom - UltraCleaner 1400. 35

Figura 8 – Espuma de níquel: (a) antes do revestimento com óxidos metálicos, (b) após o revestimento com óxidos metálicos e (c) dimensões do eletrodo e da aplicação do revestimento. 38

Figura 9 – À esquerda, método de deposição mecânica do material ativo no substrato do eletrodo. À direita, temos o eletrodo recém-depositado. 38

Figura 10 – (a) Topologia com três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra-eletrodo (CE), (b) Potenciostato IVIUM COMPACTSTAT.h utilizado nos processos de deposição e na caracterização eletroquímica. 40

Figura 11 – (a) Ilustração dos três eletrodos submersos, (b) Fotografia dos três eletrodos durante o ensaio eletroquímico. 41

Figura 12 – Equipamento Quattro S utilizado na análise por FESEM na Vels University, Chennai, Tamil Nadu, Índia. 46
Figura 13 – Funcionamento da técnica Difração por Raio-X (XRD), onde T é a fonte de Raio-X, C é o detector do Raio-X, S é a amostra e O é eixo de giro da amostra e do detector. Fonte: [72]. 46
Figura 14 – Fotografia do equipamento do Modelo Rigaku Ultima IV utilizado na análise por XRD na Vels University, Chennai, Tamil Nadu, Índia. 47
Figura 15 – Fotografia (a) do *Setup* do Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com o equipamento de medida, (b) A amostra pronta para a análise no LAFEA. 48
Figura 16 – Diagrama de funcionamento do FTIR. Fonte Adaptada: [31] 49
Figura 17 – Topologia (a) Três eletrodos (meia-célula) e (b) dois eletrodos (célula-completa). 51
Figura 18 – Curvas de voltametria cíclica do (a) capacitor ideal, (b) supercapacitor de dupla camada e (c) pseudocapacitor. Fonte adaptada: [61]. 52
Figura 19 – Curva típica de voltametria cíclica. Fonte adaptada: [65]. 53
Figura 20 – Modelo Geral do Circuito de Randles e do Diagrama de Nyquist como resposta ideal no plano da impedância complexa. Fonte adaptada: [39]. 54
Figura 21 – Modelo Típico do Circuito de Randles e do Diagrama de Nyquist para Eletrodos porosos. Fonte adaptada: [69]. 55
Figura 22 – Gráfico de Carga/Descarga de materiais (a) EDLC e (b) pseudocapacitivo. Fonte adaptada: [61]. 56
Figura 23 – Imagens obtidas através do FESEM: (a) do nitreto grafítico puro, (b) óxido de cobre(g-C_3N_4/CuO), (c) óxido de manganês (g-C_3N_4/Mn_2O_4), (d) óxido de cobalto (g-C_3N_4/CoO), (e) óxido de níquel (g-C_3N_4/NiO) e (f) óxido de ferro (g-C_3N_4/Fe_2O_3). 60
Figura 24 – Imagens obtidas da análise por XRD do (a) GCN (g-C_3N_4), (b) óxido de cobalto (g-C_3N_4/CoO), (c) óxido de cobre (g-C_3N_4/CuO), (d) óxido de manganês (g-C_3N_4/Mn_3O_4), (e) óxido de níquel (g-C_3N_4/NiO) e (f) óxido de ferro (g-C_3N_4/Fe_2O_3). 62

Figura 25 – Espectros obtidos através da análise por FTIR dos óxidos de (a) g-C_3N_4/CuO, (b) g-C_3N_4/Mn_3O_4, (c) g-C_3N_4/CoO. Os números de onda analisados estão compreendidos entre 1400 e 400 cm^{-1}. 64

Figura 26 – Espectros obtidos através da análise por FTIR dos óxidos de (d) g-C_3N_4/Fe_2O_3 e (e) g-C_3N_4/NiO. Os números de onda analisados estão compreendidos entre 1000 e 400 cm^{-1}. 65

Figura 27 – Resultado da análise morfológica por Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia (EDS) do (a) GCN puro, (b)GCN/Óxido de Cobre (CuO), (c) GCN/Óxido de manganês (MnO), (d) GCN/Óxido de Níquel (NiO) e (e) GCN/Óxido de Ferro (FeO). 66

Figura 28 – Resultado da voltametria do CuO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO). 68

Figura 29 – Resultado da voltametria do Mn_3O_4 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/ Mn_3O_4). 69

Figura 30 – Resultado da voltametria do Óxido de Cobalto (CoO) dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO). 69

Figura 31 – Resultado da voltametria do NiO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO). 70

Figura 32 – Resultado da voltametria do Fe_2O_3 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3). 71

Figura 33 – Resultado da carga-descarga galvanostática do CuO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO), para diferentes densidades de corrente. 72

Figura 34 – Resultado da carga-descarga galvanostática do Mn_3O_4 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Mn_3O_4), para diferentes densidades de corrente. 73

Figura 35 – Resultado da carga-descarga galvanostática do CoO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO), para diferentes densidades de corrente. 74

Figura 36 – Resultado da carga-descarga galvanostática do NiO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO), para diferentes densidades de corrente. 75

Figura 37 – Resultado da carga-descarga galvanostática do Fe_2O_3 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3), para diferentes densidades de corrente. 76
Figura 38 – Resultado da carga-descarga galvanostática comparativa entre o CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3 dopados com o nitreto de carbono grafítico, submetidos à densidade de corrente de 0,5 A/g. 76
Figura 39 – Resultado comparativo da capacitância específica do CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3 dopados com o nitreto de carbono grafítico. 78
Figura 40 – Resultado do Diagrama de Nyquist da análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) dos eletrodos de (a) g-C_3N_4/CuO, (b) g-C_3N_4/Mn_3O_4, (c) g-C_3N_4/CoO, (d) g-C_3N_4/NiO e (e) g-C_3N_4/Fe_2O_3. 81
Figura 41 – Resultado da voltametria do CuO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO//AC). 84
Figura 42 – Resultado da voltametria do Mn_3O_4 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Mn_3O_4//AC). 85
Figura 43 – Resultado da voltametria do CoO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO//AC). 85
Figura 44 – Resultado da voltametria do NiO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO//AC). 86
Figura 45 – Resultado da voltametria do Fe_2O_3 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3//AC). 87
Figura 46 – Resultado da carga-descarga galvanostática do CuO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO//AC). 88
Figura 47 – Resultado da carga-descarga galvanostática do Mn_3O_4 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Mn_3O_4//AC). 88
Figura 48 – Resultado da carga-descarga galvanostática do CoO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO//AC). 89
Figura 49 – Resultado da carga-descarga galvanostática do NiO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO//AC). 90
Figura 50 – Resultado da carga-descarga galvanostática do Fe_2O_3 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3//AC). 90

Figura 51 – Resultado comparativo da capacitância específica do CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3 dopados com o nitreto de carbono grafítico. 92

Figura 52 – Resultado da densidade de potência versus densidade de energia do NiO, Fe_2O_3, CuO, Mn_3O_4 e CoO dopados com o nitreto de carbono grafítico (Gráfico de Ragone). 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados dos Materiais utilizados com pureza de 99,9 % da Sigma Aldrich [52]. 33

Tabela 2 – Resultados eletroquímicos de cada um dos cinco eletrodos submetidos à densidade de corrente de 0,5 (A/g). 79

Tabela 3 – Resultados eletroquímicos. 82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CoO	Óxido De Cobalto
CuO	Óxido De Cobre
FeO	Óxido De Ferro
MnO	Óxido De Manganês
NiO	Óxido De Níquel
AC	Carbono Ativado
CD	Teste De Carga E Descarga
CE	Contra-Eletrodo
CV	Teste De Voltametria Cíclica
EDLC	Capacitor De Dupla Camada Elétrica
EDS	Espectroscopia De Raio X Por Dispersão Em Energia
EIS	Espectroscopia De Impedância Eletroquímica
FESEM	Microscopia Eletrônica De Varredura Por Emissão De Campo
FTIR	Espectroscopia De Infravermelho Por Transformada De Fourier
GCN	Nitreto De Carbono Grafítico
KOH	Hidróxido De Potássio
NMP	N-metil Pirrolidona
PVDF	Fluoreto De Polivinilideno
RE	Eletrodo De Referência
WE	Eletrodo De Trabalho
XRD	Difração Por Raio-X

SUMÁRIO

1	**Prefácio**	**14**
2	**Introdução**	**15**
2.1	História dos Armazenadores de Energia	15
2.1.1	Estado da Arte	16
2.1.2	Breve Histórico dos Capacitores	18
2.2	Desenvolvimento da Tese e Publicações	18
2.3	Motivação	20
2.4	Objetivo	21
2.5	Supercapacitores	21
2.5.1	Pseudocapacitores	24
2.5.2	EDLC - Capacitor de Dupla Camada Elétrica	24
2.5.3	Híbridos	25
3	**Materiais Utilizados e Suas Funções**	**27**
3.1	Materiais utilizados na construção dos eletrodos dos supercapacitores	27
3.1.1	Espuma de Níquel	28
3.1.2	Óxidos Metálicos	29
3.1.3	Carbono Ativado	30
3.2	Fluoreto Polivinilideno (PVDF)	31
3.2.1	N-Metil Pirrolidona (NMP)	31
3.2.2	Nitreto de Carbono Grafítico	32
3.2.3	Hidróxido de Potássio (KOH) como eletrólito	33
4	**Procedimentos Experimentais**	**34**
4.1	Preparo dos Revestimentos, dos Eletrodos e do Eletrólito	34
4.1.1	Quantidade dos Materiais Utilizados	35
4.1.2	Preparo dos Revestimentos	36

4.1.3 Preparo do Eletrodo 37
4.1.4 Preparo do Eletrólito 39
4.1.5 Ativação Eletroquímica do Sistema 40

5 Caracterização dos Eletrodos 43
5.1 Propriedades Estruturais, Morfológica e Elementar 44
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - FESEM 45
5.1.2 Difração por Raios-X - XRD 45
5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR 47
5.1.4 Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia - EDS 49
5.2 Propriedades Eletroquímicas 50
5.2.1 Voltametria Cíclica 51
5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS 53
5.2.3 Carga e Descarga Galvanostática 56

6 Resultados e Discussão 58
6.1 Resultado da análise estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – FESEM 59
6.2 Resultados da análise estrutural por Difração de Raios-X - XRD 61
6.3 Resultados da Análise estrutural por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR 63
6.4 Espectroscopia de Raios X por por Dispersão em Energia - EDS 65
6.5 Resultados da Voltametria Cíclica - Meia-Célula 67
6.6 Resultados do Teste de Carga-Descarga Galvanostática - Meia-Célula 72
6.6.1 Resultados da Eficiência Coulômbica 78
6.7 Resultados do Teste de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS 80
6.8 Resultados da Voltametria Cíclica - Célula-Completa 83
6.9 Resultados do Teste de Carga-Descarga Galvanostática - Célula-Completa 87
6.9.1 Aplicação do Gráfico de Ragone: Densidade de Potência (u_P) e Densidade de Energia (u_E) 92

7 Conclusões 95

8 Trabalhos Futuros 98

1- Prefácio

Esta tese de doutorado está dividida em 8 Capítulos. Ao longo do texto serão apresentados e discutidos os procedimentos experimentais para fabricação dos eletrodos e eletrólitos utilizados na fabricação dos supercapacitores desenvolvidos neste trabalho e os resultados obtidos a partir das análises eletroquímicas, morfológica e estruturais realizadas. O intuito deste trabalho é analisar o desempenho de materiais ativos promissores para o desenvolvimento de supercapacitores assimétricos e suas aplicações em sistemas de armazenamento de energia [1].

O Capítulo 2 apresenta o apanhado histórico dos supercapacitores de dupla camada, pseudocapacitores e supercapacitores híbridos, assim como a motivação para esse estudo. O Capítulo 3 descreve os materiais que serão utilizados e suas características na aplicação de eletrodos de supercapacitores.

No Capítulo 4, está apresentado o procedimento experimental com as etapas de fabricação do eletrodo, quantidade de materiais empregados no preparo e a deposição eletroquímica utilizada. O Capítulo 5 relata os tipos de caracterizações eletroquímica e estrutural utilizadas para análise do eletrodo.

No Capítulo 6, apresentamos os resultados obtidos de voltametria cíclica, teste de carga-descarga galvanostática, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia pelo FSEM, microscopia pelo XRD e finalmente a espectroscopia pelo FTIR. O Capítulo 7 conclui a tese e ressalta os resultados mais relevantes obtidos. O Capítulo 8 diz respeito aos trabalhos futuros no pós-doutorado.

2- Introdução

Esta tese relata todo processo de fabricação e análises eletroquímicas, estruturais e morfológicas de materiais para revestimento de eletrodos para supercapacitores. Neste capítulo são apresentados o desenvolvimento dos capacitores ao longo dos anos, o estado da arte, os tipos de supercapacitores, o objetivo e a motivação do trabalho.

2.1- História dos Armazenadores de Energia

Ao longo dos anos a sociedade tem avançado tecnologicamente, desde a evolução dos dispositivos eletrônicos até veículos aéreos autônomos não tripulados. A fim de contribuir com as novas tecnologias desenvolvidas, os dispositivos capazes de armazenar energia também evoluíram e diversificaram-se, principalmente diante da necessidade de armazenadores mais eficientes.

A melhoria dos armazenadores de energia é uma grande necessidade nos dias atuais, pois diante do crescimento populacional mundial e desenvolvimento tecnológico avançado, há um aumento da demanda energética. Entretanto, a geração de energia atrelada à redução da dependência de combustíveis fósseis incentiva a utilização de fontes renováveis de energia, como a solar e eólica, que, por serem fontes intermitentes, necessitam de armazenadores de energia para regularizar a transmissão para a rede. Alguns desses dispositivos também são utilizados para aumentar a eficiência em veículos, ao converter parte da energia cinética durante a frenagem em energia elétrica [1, 2].

Diante das diferentes possibilidades de aplicações, atualmente, os armazenadores de energia são divididos em: capacitores, supercapacitores, baterias e células de combustível. Tais armazenadores, além de possuírem diferentes densidades de energia e potência, apresentam mecanismos de armazenamento e vida útil variáveis. As células de combustível são dispositivos que convertem a energia química contida nas moléculas de um combustível, por meio de uma reação, em energia elétrica. Neste processo de conversão também é possível produzir água como subproduto, o que pode contribuir na

co-geração de energia. Estes dispositivos apresentam longos ciclos de operação, além de uma eficiência entre 40% e 60%, com alta densidade de energia; porém, comparadas a outros armazenadores de energia, apresentam a característica de serem não reversíveis [3, 4, 5, 6]

Tradicionalmente, as baterias apresentam um maior acúmulo de cargas e são os dispositivos de armazenamento reversíveis de maior densidade de energia. Neste dispositivo, a energia é armazenada de forma indireta por meio de reações eletroquímicas nos polos positivos e negativos, chamados de eletrodos. Ainda nas baterias, os eletrodos são imersos em uma solução, podendo ser separados por uma membrana ou até mesmo conectados por uma ponte salina que possibilita a troca iônica entre os polos [7, 8].

A partir disso, novas tecnologias de armazenamento, como baterias mais eficientes e supercapacitores, passaram a ser estudadas com maior afinco. Os supercapacitores despontam no cenário do armazenamento de energia porque além de alcançarem capacitâncias altas quando comparadas aos capacitores eletrolíticos, também possuem maior valor de densidade de energia que esses dispositivos [10, 15, 16, 17].

2.1.1 Estado da Arte

Atualmente diferentes tipos de supercapacitores são desenvolvido nos laboratórios ao redor do mundo. Há vários tipos de aplicações onde os supercapacitores seriam boas alternativas de armazenamento de energia e descarga. Samyn *et al* relatam sobre promissores eletrodos flexíveis feitos de fibra de carbono revestidos de hexacianoferrato de cobre no artigo: *"Flexible supercapacitors based on carbon fiber cloth coated copper hexacyanoferrate nanoparticles as positive electrode material"* [18]. Os eletrodos flexíveis são alternativas interessantes na aplicação de vestuários sinalizados para operadores de trânsito noturno nas vias rodoviárias e jaquetas de motociclistas, por exemplo.

O hexacianoferrato de potássio níquel também obteve uma *performance* promissora como revestimento de eletrodos flexíveis, segundo Samyn *et al*, em seu artigo *"High-performance flexible supercapacitors based on potassium nickel (ii) hexacyanoferrates (iii) nanoparticles on carbon cloth as an electrode material"* [19].

Os eletrodos inflexíveis ou com baixa flexibilidade também podem ser utilizados

em aplicações fixas onde há pouca vibração mecânica. Por exemplo: auxiliando na regulação de tensão das linhas de transmissão e no armazenamento de energia elétrica provinda da conversão de energia cinética da frenagem de veículos. Geralmente este tipo de eletrodo, como a espuma de níquel, permite uma maior aderência ao revestimento, devido sua alta porosidade. E esses revestimentos contribuem, a partir das reações eletroquímicas, para fluxo de cargas através do eletrodo e dos íons negativos no eletrólito. Segundo Vinodh *et al* enfatizam em seu artigo *"Fabrication of High-Performance Asymmetric Supercapacitor Consists of Nickel Oxide and Activated Carbon (NiO//AC)"*, a boa *performance* dos supercapacitores com eletrodos com baixa flexibilidade e produzem alta capacitância. Em seu artigo, também é descrito o uso do carbono ativado no revestimento do eletrodo-anodo como alternativa na aplicação de supercapacitores assimétricos [20].

Santos et al apresentam em seu artigo óxidos de ferro e de níquel como promissores revestimento de eletrodos rígidos os quais promovem altos valores de capacitância em supercapacitores assimétricos. O título do artigo é *"Pyrolysis-assisted synthesis of two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheets embedded with transition metal oxide (Ni or Fe) for high-performance asymmetric supercapacitors"* [27]. O supercapacitor assimétrico utilizando revestimento óxido de manganês dopados com nitreto de carbono grafítico (GCN) também foi apresentado por Santos et al como material promissor para supercapacitores diante de sua boa *performance* eletroquímica. Seu artigo tem como título *"High-performance asymmetric supercapacitors utilizing manganese oxide nanoparticles grafted graphitic carbon nitride nanosheets as the cathode and hypercross-linked polymer derived activated carbon as the anode"* [26].

Santos et al também pesquisaram sobre o óxidos de cobre e cobalto dopados com GCN, mostrando a boa contribuição do GCN no aumento da área de superfície do eletrodo, no acréscimo dos locais ativo e na facilidade na difusão iônica. Seu artigo tem como título *"Facile synthesis of transition metal (M = Cu, Co) oxide grafted graphitic carbon nitride nanosheets for high performance asymmetric supercapacitors"* [25].

2.1.2 Breve Histórico dos Capacitores

O bispo da Pomerânia, Ewald Georg von Kleist, em 1745 após realizar um experimento com uma garrafa de vidro cheia de água fechada com uma tampa de cortiça contendo um prego atravessado, com o intuito de armazenar energia, percebeu que ao colocar o prego em contato com o gerador eletrostático ocorria um choque elétrico maior do que já tinha sentido. Com isso, Ewald construiu o primeiro capacitor e o chamou de condensador [11].

Alessandro Volta, em 1800, realiza um experimento ao colocar dois condutores metálicos em solução eletrolítica, e então uma corrente elétrica foi gerada entre os dois eletrodos, e assim a primeira pilha elétrica foi fabricada [12].

Becker, da General Electric Company, em 1957, realiza a primeiro experimento prático de fenômenos eletrostáticos e eletroquímicos para armazenamento de energia elétrica. Becker dissemina o conceito de armazenadores com dupla camada elétrica descrevendo o acúmulo de carga na interface entre o eletrólito aquoso e um eletrodo poroso [13].

Em 1975, Conway juntamente com a empresa Continental, fizeram uso do armazenamento de energia através de reações eletroquímicas de oxidação e redução. Com isso, o conceito pseudocapacitivo criou força e é utilizado na fabricação de supercapacitores [11]. Após o desenvolvimento de diferentes formas de armazenamento de energia elétrica, seja por fenômeno eletrostático ou por reações eletroquímicas, uma considerável parte da área da pesquisa acadêmica e industrial tem investido seus recursos na fabricação de supercapacitores como alternativa eficiente no armazenamento de energia [77].

2.2- Desenvolvimento da Tese e Publicações

Ao longo da pesquisa acadêmica foram publicados três artigos internacionais e um trabalho apresentado em congresso internacional, conforme pode ser visto na Figura 1. O fluxograma representa o desenvolvimento da tese e a produção dos artigos em paralelo. As informações de procedimento experimental, das caraterizações e dos resultados foram

utilizados tanto na tese como também nos artigos.

- Artigos em revistas internacionais:

  SANTOS, R. S. et al. *Facile synthesis of transition metal (M= Cu, Co) oxide grafted graphitic carbon nitride nanosheets for high performance asymmetric supercapacitors. Materials Letters*, v. 308, p. 131156, 2022. Revistas com *Imapact Factor* 3 e Qualis A1.

  SANTOS, Raphael de Souza et al. *High-performance asymmetric supercapacitors utilizing manganese oxide nanoparticles grafted graphitic carbon nitride nanosheets as the cathode and hypercross-linked polymer derived activated carbon as the anode. Diamond and Related Materials*, v. 136, p. 110005, 2023. Revistas com *Imapact Factor* 4,1 e Qualis A2.

  SANTOS, R. S. et al. *Pyrolysis-assisted synthesis of two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheets embedded with transition metal oxide (Ni or Fe) for high-performance asymmetric supercapacitors. Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 133, p. 410-418, 2024. Revistas com *Imapact Factor* 6,1 e Qualis A1.

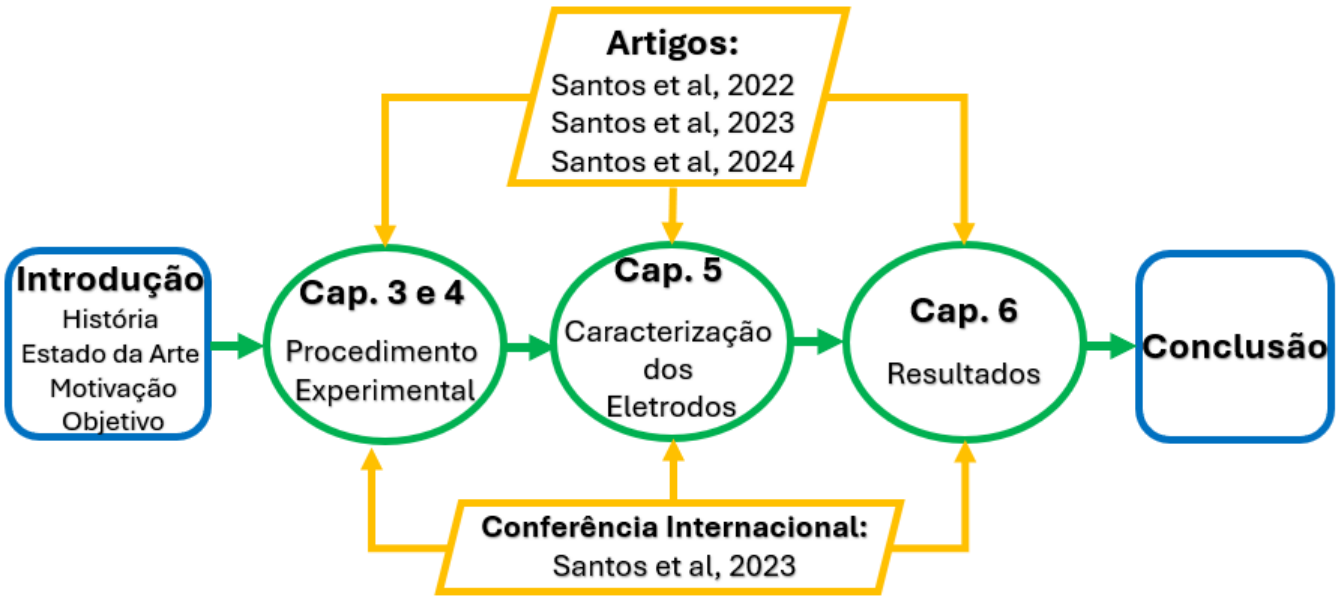


Figura 1 – Fluxograma da Tese e Publicações

- Congresso Internacional:

Santos R. S. et al, *Synthesis and fabrication of flexible nickel oxide/GCNNS electrode for energy storage. XXI B-MRS Meeting*, 2023.

2.3- Motivação

A busca por um supercapacitor com maior capacidade de armazenamento de energia, bem como maior eficiência, acessibilidade econômica e versatilidade, motivou o desenvolvimento de diferentes revestimentos para os eletrodos (catodos) que são apresentados neste trabalho. Atualmente, os métodos tradicionais de armazenamento de energia (baterias e capacitores) encontrados no mercado apresentam menor eficiência, versatilidade na aplicação e armazenamento de energia [21].

Quando comparados às baterias, os supercapacitores apresentam cerca de 3000 vezes mais densidade de potência e 10 vezes mais ciclos de carga/descarga. Quando comparados aos capacitores tradicionais, apresentam maior área interna, permitindo maior quantidade de eletrólito e também maior quantidade de carga armazenada; outro aspecto importante é que, normalmente, os capacitores convencionais possuem seu funcionamento puramente eletrostático, enquanto os supercapacitores podem apresentar propriedades eletrostática e eletroquímica, permitindo, assim, maior densidade de potência e de energia [17, 18, 20, 21, 22]. Os supercapacitores em suas diferentes configurações estruturais e materiais podem ser simétricos ou assimétricos. Os simétricos são aqueles cujo eletrodo-anodo é semelhante ao eletrodo catodo, contendo os mesmos materiais e suas respectivas quantidades. Por outro lado, os supercapacitores assimétricos possuem o eletrodo-anodo e eletrodo-catodo diferentes. Este trabalho de pesquisa demonstra a fabricação e as análises de cinco diferentes supercapacitores assimétricos com eletrodos-catodo de óxidos metálicos dopados com nitreto de carbono grafítico [20, 23].

2.4- Objetivo

A fabricação e a caracterização de supercapacitores a base de óxidos metálicos dopado com nitreto de carbono grafítico é o objetivo deste trabalho. Os eletrodos fabricados contribuirão para elevados valores de capacitância específica, eficiência e armazenamento de energia quando comparados com a literatura, conforme poderá ser observado nos capítulos a seguir. Os óxidos metálicos utilizados foram os óxidos de cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro, sendo preparado um eletrodo para cada tipo de óxido [20, 23, 24]. Os cinco óxidos foram dopados com nitreto de carbono grafítico para que fosse aumentada a área eletroativa do eletrodo, permitindo que mais cargas fossem armazenadas [8]. O nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) apresenta excelentes propriedades de doador de elétrons, polaridade de superfície e condutividade elétrica, devido ao seu alto teor de nitrogênio. Estas características têm o potencial de melhorar as propriedades eletroquímicas dos pseudocapacitores. A capacitância do g-C_3N_4 pode ser elevada através de combinações sinérgicas com óxidos/hidróxidos de metal de transição, sulfitos de metal ou polímeros condutores. Com isso, há um aumento da área de superfície do eletrodo, acréscimo dos locais ativos e facilidade na difusão sem obstáculos de íons inseridos e extraídos entre a interface do eletrodo e eletrólito, promovendo assim a reação Faradaica [25, 26, 27, 37].

2.5- Supercapacitores

O capacitor é um dispositivo elétrico utilizado há muitos anos, e que está inserido numa grande gama de dispositivos no mercado atual. Possibilita diferentes aplicações devido às suas características de armazenamento de carga e rápido carregamento e descarregamento. O capacitor é constituído por dois eletrodos condutores (anodo e catodo) e um material isolante permeável (dielétrico), o qual separa os eletrodos. A carga no seu interior é armazenada através do fenômeno eletrostático entre seus eletrodos; com isso, ao receber uma diferença de potencial em seus terminais, ocorre o carregamento do dispositivo [24, 28].

O supercapacitor é a evolução do capacitor com maiores capacitância específica, armazenamento de energia e tempo de descarga. O seu interior também é constituído por dois eletrodos (anodo e catodo) condutores em contato direto com o eletrólito. O seu armazenamento de carga pode ser proveniente do comportamento eletrostático dos elétrons ou de reações eletroquímicas faradaicas ou até mesmo dos dois fenômenos juntos. A partir disso, ao ser estabelecida uma diferença de potencial sobre os eletrodos, ocorre o carregamento do dispositivo [32, 2].

A capacitância é uma grandeza escalar que relaciona a carga elétrica acumulada à diferença de potencial, a fim de mensurar a capacidade de armazenamento de energia elétrica em dispositivos elétricos, tendo como unidade de medida o Farad (F) [9, 10, 29].

Na Fig. 2 é mostrado o gráfico de Ragone, que é utilizado para comparar diferentes dispositivos de armazenamento de energia, através da densidade de potência e da densidade de energia. Pode-se observar que o capacitor se destaca dos demais dispositivos por apresentar a maior densidade de potência, ou seja, um rápido tempo de carga e descarga.

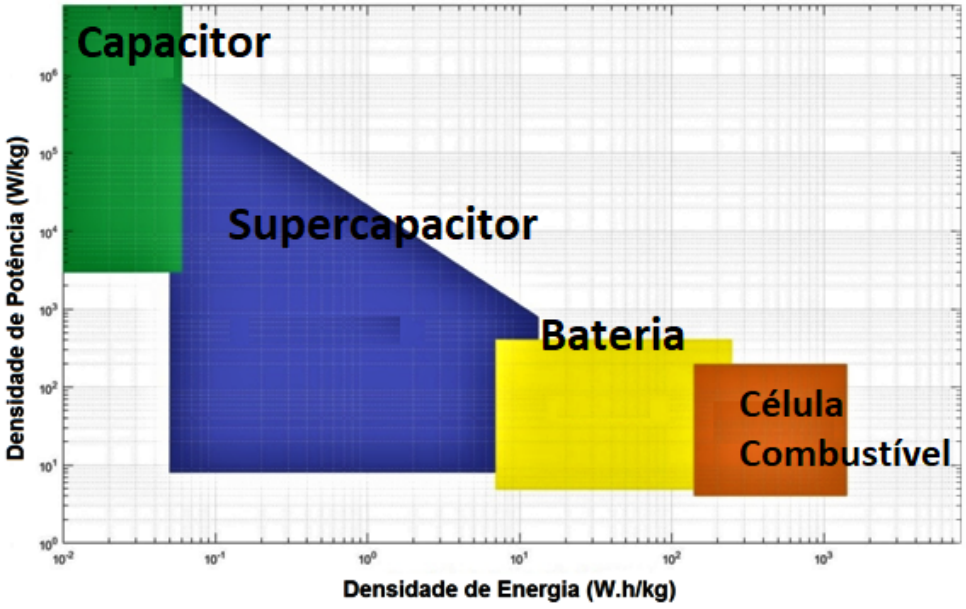


Figura 2 – Gráfico de Ragone.

A densidade de potência é diretamente proporcional à densidade de corrente, pois quanto maior for o fluxo de elétrons, maior será a densidade de corrente que o dispositivo armazenador de energia poderá entregar para a alimentação da carga [10, 29].

As baterias possuem densidade de potência menor que os supercapacitores e

capacitores eletrolíticos. Com isso, a velocidade de carga/descarga ocorrem em períodos mais longos. Quando comparado ao capacitor, o supercapacitor demonstra uma boa densidade de energia (cerca de 0,005 a 40 Wh/kg) um tempo de descarga de energia elevado (cerca de 3,6 ms a 1 h), possibilitando maior versatilidade em relação às diferentes aplicações. Verifica-se que quanto maior for o tempo de descarga do supercapacitor, maior será a densidade de energia, porém a sua densidade de potência tenderá a diminuir. Ou seja, cargas (equipamentos) que demandam baixa potência da fonte seriam exemplos de aplicações.

Os supercapacitores dividem-se, normalmente, em três tipos, como mostra a Fig. 3.

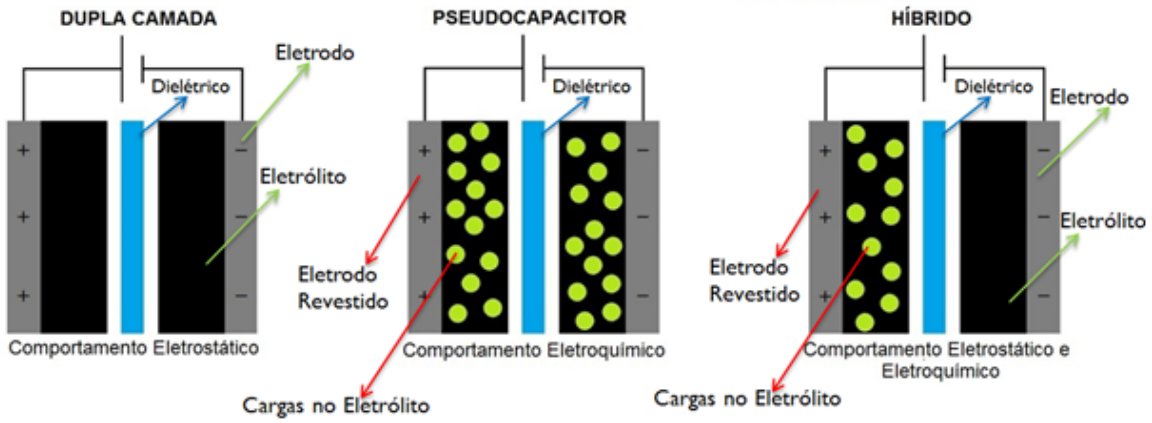


Figura 3 – Tipos de Supercapacitores [98].

1. O Capacitor de Dupla Camada Elétrica (EDLC), é aquele que, como os capacitores tradicionais, tem o seu funcionamento de origem eletrostática através do armazenamento de cargas na superfície dos eletrodos;

2. O pseudocapacitor tem o seu carregamento e descarregamento determinado por reações químicas de redução e de oxidação que ocorrem na superfície do eletrodo;

3. O híbrido apresenta em seu processo de armazenamento e descarga propriedades eletrostáticas e eletroquímicas.

A seguir, nas próximas subseções, será descrito em detalhes o funcionamento de cada um dos três supercapacitores.

2.5.1 Pseudocapacitores

Os pseudocapacitores são supercapacitores que têm o seu armazenamento de cargas através de reações eletroquímicas que ocorrem entre os materiais dos eletrodos e eletrólito. O prefixo “pseudo” surgiu após observarem-se ligeiras transferências faradaicas de cargas devido ao comportamento de oxidação e redução na combinação dos materiais do dispositivo, por exemplo, óxidos de metais, hexacianoferratos de metais e polímeros condutores [32, 45, 46].

Nos pseudocapacitores, o efeito de dupla camada elétrica é minimizado, porque existe predominância de transferência de carga entre o eletrólito e o eletrodo; consequentemente, o tempo de carregamento e descarregamento torna-se menor, demonstrando melhor eficiência que os supercapacitores EDLC. Inclusive, os dispositivos pseudocapacitivos demonstram maior capacitância específica que os de comportamento predominantemente eletrostático (dupla camada). Contudo, tendem a demonstrar menor estabilidade cíclica [34, 35, 36].

2.5.2 EDLC - Capacitor de Dupla Camada Elétrica

Os Supercapacitores de Dupla Camada Elétrica (EDLC) são dispositivos de armazenamento de energia elétrica que são semelhantes às baterias de íons de lítio em design e montagem. Os EDLC de maneira diferente dos pseudoscapacitores, possuem o seu armazenamento de cargas através do fenômeno eletrostático. Em geral, os EDLC são compostos por dois eletrodos, um eletrólito e um separador. O separador isola eletricamente os eletrodos positivos e negativos em um sistema de eletrólito aquoso [2, 23, 30].

O alinhamento de íons e elétrons na interface entre o material do eletrodo e o eletrólito gera separação de cargas elétricas, o que origina a capacitância elétrica de dupla camada. O excesso de cargas elétricas se acopla nas superfícies de eletrodo positivo ou negativo, enquanto os íons eletrolíticos com cargas compensatórias se acumulam na solução de eletrólito para manter a neutralidade elétrica. Quando o sistema

é carregado, os íons positivos no eletrólito migram para o eletrodo negativo e os íons negativos migram ao eletrodo positivo, enquanto os elétrons viajam através do circuito externo do eletrodo negativo para o eletrodo positivo. Desta forma, na camada dupla já existente, ocorre o alinhamento entre elétrons e íons caraterísticos das interfaces dos eletrodos com o eletrólito. Uma vez que o carregamento está finalizado, as cargas elétricas positivas no eletrodo e os íons negativos no eletrólito se atraem mutuamente, enquanto as cargas elétricas negativas sobre o eletrodo e os íons positivos no eletrólito se atraem reciprocamente, para manter as duplas camadas nos eletrodos. Os processos inversos ocorrem durante a descarga. A concentração de eletrólito permanece constante independentemente do processo de carga ou descarga, devido ao mecanismo de geração de carga elétrica na superfície do eletrodo. Como consequência disso, a energia se acumula na interface de dupla camadas [23]. A dissociação de superfície e a adsorção de íons são facilitadas pelo eletrólito e defeitos na estrutura cristalina do material, além do eletrólito. Ao longo dos processos de carregamento e descarga, os materiais dos eletrodos não sofrem reações eletroquímicas, o que resulta na acumulação de carga física na interface eletrodo/eletrólito.

Como resultado, o armazenamento de carga elétrica de dupla camada é um processo superficial, e as características da superfície do eletrodo afetam a capacidade do sistema de forma significativa. Este mecanismo determina diretamente o desempenho elétrico dos EDLC. Inclusive, devido à sua disponibilidade e abundância, os materiais de carbono de alta superfície são utilizados para produzir capacitores de alta densidade [2, 23, 30].

2.5.3 Híbridos

Por sua vez, os supercapacitores híbridos têm o seu funcionamento dado simultaneamente por eletrostática, como ocorre nos EDLC, e por reações eletroquímicas de oxidação e redução, como ocorre nos pseudocapacitores. Isso ocorre pois os híbridos reúnem em sua construção materiais à base de carbono, polímeros condutores ou compósitos de metais na sua superfície [32, 2]. Após isso, ocorre a transferência iônica entre a solução eletrolítica e o eletrodo, permitindo o fluxo de corrente no eletrodo. Em

paralelo também ocorre a influência da dupla camada elétrica. Em consequência de tudo isso, os supercapacitores híbridos tendem a ser mais eficientes que os outros citados anteriormente, pois seu armazenamento é dado por apresentarem maiores densidades de carga e um menor intervalo de tempo de carregamento [6, 37].

3- Materiais Utilizados e Suas Funções

Neste capítulo serão abordados os materiais que são utilizados neste trabalho. Cada material tem uma função fundamental para a fabricação e *performance* adequada dos supercapacitores.

A capacitância, por exemplo, é uma grandeza elétrica que ocorre fundamentalmente por causa dos tipos de materiais que compõem os eletrodos. De maneira semelhante, os materiais dos eletrodos vão contribuir diretamente para o tempo de armazenamento e descarregamento do dispositivo, e na sua eficiência.

Três tipos de materiais serão utilizados no eletrodo: a espuma de níquel, os óxidos metálicos e o nitreto de carbono grafítico [48]. A porosidade e a resistividade elétrica do material são duas características que contribuem diretamente para a eficiência de um eletrodo. A aderência de material no eletrodo será melhor para os materiais mais porosos, e a baixa resistividade auxilia na facilidade que os elétrons terão em sua transferência entre eletrodos.

A espuma de níquel é um material promissor quando utilizado como substrato, por possuir baixa resistividade e boa adsorção às soluções de revestimento, que também contribuem para a eficiência do supercapacitor [49]. Para aumentar a aderência e diminuir a resistividade de materiais a base de óxidos metálicos também se utilizam outros materiais adicionais, como: fluoreto polivinilideno (PVDF), N-metil pirrolidona (NMP) e o carbono ativado [24, 53]. A seguir, descreveremos detalhadamente cada um dos materiais utilizados nesse trabalho. Todos os materiais químicos utilizados foram adquiridos na empresa Sigma-Audrich e contém 99% de pureza.

3.1- Materiais utilizados na construção dos eletrodos dos supercapacitores

Nesta subseção são apresentados os materiais utilizados na fabricação dos eletrodos. Os eletrodos são constituídos do eletrodo base (espuma de níquel) e do seu revestimento (material ativo: óxido metálico/GCN).

3.1.1 Espuma de Níquel

A espuma de níquel, conforme já mencionado, é um material com baixa resistividade elétrica, e que possui a melhor eficiência quando comparada à fibra de carbono, que também é um material promissor na confecção de eletrodos [49]. Em adição às suas características, os nanotubos presentes em toda superfície da espuma de níquel permitem uma boa adsorção dos materiais utilizados para revestimento do eletrodo, possibilitando maior capacidade no armazenamento de cargas. A espuma de níquel utilizada possui porosidade de 95 %, e sua resistividade é de 6,97 $\mu\Omega$.cm (20 $^{\circ}$C) e 99,9 % de pureza (fabricante: Sigma-Aldrich) [52]. A espuma de níquel utilizada é feita de níquel puro (99,9 % em massa) sem a adição de dopantes [52]. É importante ressaltar outras propriedades importantes como o baixo valores de peso e corrosão, que permitem aos supercapacitores versatilidade em suas aplicações [53]. É interessante que um supercapacitor seja leve para aplicações voltadas à mobilidade (vestimentas, transportes, dispositivos portáteis, entre outros), e também resistente à corrosão para aplicações onde há exposição à umidade como ambientes externos (chuvas), por exemplo. A Fig. 4 mostra a fotografia das espumas de níquel sem revestimentos utilizadas nos experimentos. A preparação da espuma de níquel será abordada no Capítulo 4, Subseção 4.1.3.

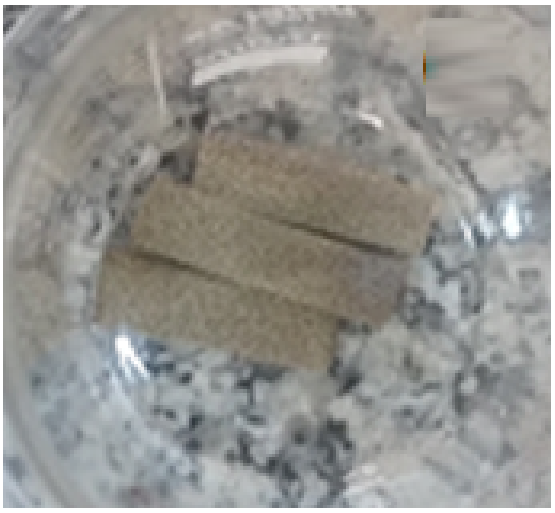


Figura 4 – Fotografia das espumas de níquel usadas como eletrodo-base para os experimentos.

3.1.2 Óxidos Metálicos

Os óxidos metálicos são materiais versáteis pois, através da modificação da sua morfologia, estequiometria e dopagem, podem assumir característica condutora, isolante ou semicondutora. Diante disso, são amplamente utilizados na construção de sensores e em implementações eletroquímicas diversas, pois funcionam no auxílio de reações de oxidação e redução [54, 55, 56].

Os metais de transição são definidos como elementos cujos átomos correspondentes não possuem orbital ”d”mais energético totalmente preenchido, ou que são capazes de formar cátions com orbital ”d”incompleto. Estão localizados à direita e à esquerda da tabela periódica, respectivamente. Devido ao fato do subnível de valência estar incompleto, os metais de transição contém íons positivos em excesso. Estes metais também são considerados ácidos de Lewis. Os ácidos de Lewis são toda a espécie química capaz de receber um par de elétrons, permitindo, assim, que os elétrons excedentes nestes metais gerem uma densidade de corrente mais acentuada no momento de descarga do supercapacitor.

Dentre os óxidos promissores para revestimento de eletrodos, o óxido de rutênio (RuO_2), embora exiba um alto teor de toxicidade, destaca-se por contribuir com o elevado armazenamento íons negativos, otimizando as reações faradaicas reversíveis. Entretanto, por ser bastante custoso quando comparado aos outros óxidos metálicos, inviabiliza-se sua aplicação em larga escala, bem como sua produção.

Outras alternativas mais acessíveis têm demonstrado bons resultados, como o óxido de manganês (Mn_3O_4), óxido de cobre (CuO), óxido de cobalto (CoO), óxido de níquel (NiO) e óxido de ferro (Fe_2O_3) por representarem menor custo que o Rutênio e não apresentarem toxicidade [38]. A Fig. 5 mostra os cinco óxidos utilizados nessa tese: óxido de cobre, óxido de manganês, óxido de cobalto, óxido de níquel e óxido de ferro. Os óxidos metálicos dopados com nitreto de carbono grafítico foram sintetizados através do método de polimerização térmica, utilizando o nitrato dos metais estudados e a ureia como precursores. Características da ureia e dos nitratos de cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro, poderão ser observadas através da Tabela 1, segundo o catálogo do fabricante Sigma-Aldrich [52].

A Fig. 6 mostra a fotografia dos materiais descritos a seguir, que foram utilizados

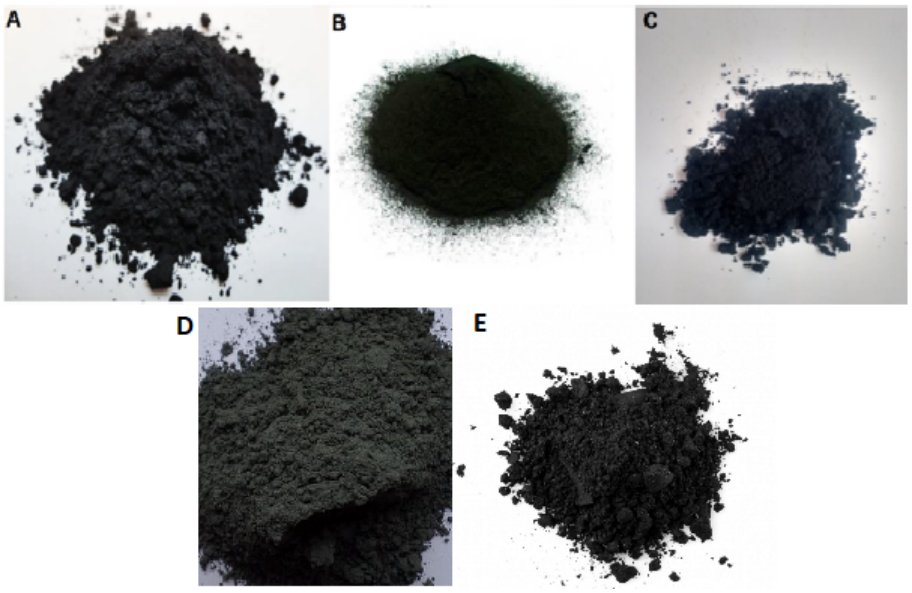


Figura 5 – Fotografia dos óxidos usados: (A) óxido de cobre (g-C_3N_4/CuO), (B) óxido de manganês (g-C_3N_4/Mn_3O_2), (C) óxido de cobalto (g-C_3N_4/CoO), (D) óxido de níquel ((g-C_3N_4/NiO)) e (E) óxido de ferro (g-C_3N_4/Fe_2O_3).

nos experimentos.

3.1.3 Carbono Ativado

O Carbono Ativado (AC) é um material que apresenta boa condutividade elétrica, estabilidade térmica e resistência mecânica. Com isso, a sua presença nos eletrodos promove o aumento da condutividade no mesmo favorecendo o fluxo de corrente através de si. Esse tipo de carbono ativo é um carbono processado (sintético) e tem como principal função aumentar a porosidade na superfície do eletrodo. Esse aumento contribui para o crescimento da área superficial do eletrodo, e em muitos casos também na aderência do revestimento que favorece ao acúmulo de cargas [14, 52]. No processo de fabricação do revestimento do eletrodo catodo foi utilizado o carbono ativado. O carbono ativado também foi utilizado na fabricação do eletrodo-anodo que será utilizado nas análises eletroquímicas a dois eletrodos (célula-completa). Características do carbono ativado, segundo o catálogo do fabricante Sigma-Aldrich, poderão ser observadas através da Tabela 1.

3.2- Fluoreto Polivinilideno (PVDF)

O Fluoreto Polivinilideno, ou PVDF, tem a finalidade de melhorar a aderência do revestimento ao eletrodo base. O PVDF é um polímero termoplástico não reativo e de alta pureza, utilizado como aglutinante em eletrodos baseados em carbono para supercapacitores. Outras aplicações também utilizam o Fluoreto de Polivinilideno no auxílio das propriedades mecânicas e térmicas de seus materiais [52, 56]. O PVDF oferece ao revestimento resistência contra solventes, ácidos e bases, possuindo fórmula molecular: $(C_2H_2F_2)_n$ [52, NIST]. Características do PVDF poderão ser observadas através da Tabela 1, segundo o catálogo do fabricante Sigma-Aldrich.



Figura 6 – Fotografia da bancada do laboratório mostrando, da esquerda para a direita, a espuma de níquel, N-metil pirrolidona (NMP), fluoreto polivinilideno (PVDF) e o carbono ativado (AC).

3.2.1 N-Metil Pirrolidona (NMP)

O N-Metil Pirrolidona - NMP é um material solvente líquido que contribui na mistura dos materiais sólidos utilizado na fabricação do revestimento dos eletrodos analisados. Como os outros materiais do revestimento são pó, o NMP contribui para que os materiais sejam misturados e o revestimento tenha uma consistência pastosa, o que auxilia no espalhamento do material sobre o eletrodo base. Entretanto, o NMP não contribui significativamente no aumento da capacitância. Sua fórmula molecular é C_5H_9NO

[14, 52, NIST]. É importante ressaltar que este material não alterou a capacitância específica final do experimento. Inclusive, esse material é evaporado após o tratamento térmico que ocorre em seguida ao revestimento do eletrodos no forno mufla a 100°C. Características do NMP segundo o catálogo do fabricante Sigma-Aldrich poderão ser observadas através da Tabela 1.

3.2.2 Nitreto de Carbono Grafítico

O g-C_3N_4 ou Nitreto de Carbono Grafítico (GCN) é frequentemente descrito em aplicações eletrônicas, devido à sua estabilidade química, morfologia ajustável e síntese simples a partir de um processo de policondensação térmica, e pode ser obtido por tioureia, cianimida, ureia e melamina [58]. O nitreto de carbono grafítico é um polímero semicondutor a base de grafite (conforme a letra g da fórmula química) considerado um dos polímeros artificiais mais antigos relatados na literatura científica [8, 56]. Esta tese apresenta caracterizações eletroquímicas e morfológicas de eletrodos de espuma de níquel revestidos com óxidos metálicos (CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3) dopados com nitreto de carbono grafítico, que foram utilizados como eletrodo positivo para supercapacitores. Os nanocompósitos exibem bom desempenho em diferentes ciclos de oxirredução (o qual será visto no Cap.6) e adequada estabilidade eletroquímica. O alto desempenho eletroquímico em capacitância específica e estabilidade de longo prazo podem ser atribuído à estrutura dimensional das lâminas g-C_3N_4, que fornecem grande área de superfície, transporte rápido de elétrons e íons, bem como melhor estabilidade estrutural [59, 58]. Os óxidos metálicos de cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro dopados com nitreto de carbono grafítico foram sintetizados através do método de polimerização térmica, utilizando o nitrato dos metais estudados e a ureia como precursores. A ureia foi o material utilizado para fabricação do GCN pura após o processo de polimerização térmica. A preparação do nitreto de carbono grafítico será abordada em conjunto com a detalhamento da fabricação do revestimento no Capítulo 4, Subseção 4.1.2. Características da ureia poderão ser observadas através da Tabela 1, segundo o catálogo do fabricante Sigma-Aldrich.

3.2.3 Hidróxido de Potássio (KOH) como eletrólito

O componente do supercapacitor que fica confinado entre os eletrodos é o eletrólito. Ele é normalmente líquido. Seu funcionamento se dá ao permitir as trocas iônicas entre a interface eletrólito/eletrodo por meio de uma diferença de potencial no sistema, contribuindo assim no fluxo corrente elétrica nos eletrodos. Para as análises dos eletrodos foi utilizada uma solução aquosa de hidróxido de potássio a 6 mol/L como o eletrólito. Este material destaca-se pela sua condutividade iônica consideravelmente alta e baixo custo dos eletrodos. O uso de eletrólitos ácidos não é recomendável pois acelera a corrosão em eletrodos com revestimentos metálicos [61]. Características do hidróxido de potássio segundo o catálogo do fabricante Sigma-Aldrich poderão ser observadas através da Tabela 1.

Tabela 1 – Dados dos Materiais utilizados com pureza de 99,9 % da Sigma Aldrich [52].

Material (nome)	Fórmula -	Peso Mol. (g/mol)	Densidade (g/cm^3)	PF (°C)	CAS (código)
Nitrato de Cu II	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	241,6	2,1	55	10031-43-3
Nitrato de Mn II	$Mn(NO_3)_2.4H_2O$	251,0	2,1	55	20694-39-7
Nitrato de Co II	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	291,0	1,9	55	10026-22-9
Nitrato de Ni II	$Ni(NO_3)_2.4H_2O$	290,8	2,1	56	72937-94-1
Nitrato de Fe III	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	404	1,7	47,2	7782-61-8
Ureia	NH_2CONH_2	60,6	1,3	135	57-13-6
PVDF	$(CH_2CF_2)n$	534,0	1,7	165	24937-79-9
NMP	C_5H_9NO	99,1	1,0	-24,0	872-50-4
Carbono Ativado	C	12,0	2,1	3550	7440-44-0
Hidr. de Potássio	KOH	56,1	2,0	361,0	1310-58-3

No Capítulo 4, será abordada a configuração do aparato experimental, no qual o KOH será utilizado como eletrólito.

4- Procedimentos Experimentais

Para a fabricação dos materiais, diferentes procedimentos importantes foram realizados de maneira sequencial nesse trabalho. Dentre os procedimentos, pode-se destacar a limpeza, pesagem e preparo dos materiais. A fim de avaliar da capacidade de atuação dos materiais fabricados, também foram realizadas caracterizações eletroquímicas, as quais permitiram o estudo e a análise das propriedades eletroquímicas dos revestimentos dos eletrodos. Todo esse procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA), bloco D, sala 119, CEFET/RJ.

4.1- Preparo dos Revestimentos, dos Eletrodos e do Eletrólito

Os óxidos metálicos, conforme citado no Capítulo 3, são materiais promissores para a utilização em implementações eletroquímicas, devido a propriedades únicas, como valência variável, alta estabilidade e condutibilidade, resultando em uma capacitância propícia quando aplicados em dispositivos pseudocapacitivos, ao possibilitar que um fluxo de elétrons mais intenso ocorra no momento da descarga do dispositivo armazenador de energia [62].

Com a finalidade de aumentar as propriedades eletroquímicas dos óxidos metálicos, é utilizado o nitreto de carbono grafítico, o que contribui para o aumento da capacitância e da área superficial do eletrodo. O nitreto de carbono grafítico é dotado de características catalisadoras, auxiliando na aceleração das reações químicas de oxidação e redução dos compostos químicos, demonstrando-se promissor no campo de armazenamento de energia, com supercapacitores e baterias [8, 63].

A fim de analisar o efeito da dopagem do nitreto de carbono grafítico em eletrodos a base de óxidos metálicos, foram preparados cinco eletrodos diferentes, cada um com um tipo de óxido metálico. O material ativo (g-CN/óxido metálico) foi misturado mecanicamente com carbono ativado e fluoreto de polivinilideno (PVDF) e em seguida aplicado manualmente sobre o eletrodo de espuma de níquel.

4.1.1 Quantidade dos Materiais Utilizados

Abaixo segue uma lista de todos os materiais químicos utilizados, incluindo a espuma de níquel adotada como eletrodo-base. Todos foram adquiridos da Sigma-Aldrich, com pureza de 99,9 %. Cada material foi pesado com a balança analítica Shimadzu - ATY224 da Fig. 7 (a), e a água destilada foi produzida através do uso do destilador – modelo: Cristófoli WS-303 da Fig. 7(b).

A quantidade de cada um dos compostos utilizados no preparo dos eletrodos dos óxidos de cobalto, cobre, manganês, níquel e ferro, é descrita abaixo:

40 ml de água destilada;

8 mg de Nitreto de Carbono Grafítico com Óxido de Cobre (g-C_3N_4/CuO);

8 mg de Nitreto de Carbono Grafítico com Óxido de Manganês (g-C_3N_4/Mn_3O_4);

8 mg de Nitreto de Carbono Grafítico com Óxido de Cobalto (g-C_3N_4/CoO);

8 mg de Nitreto de Carbono Grafítico com Óxido de Níquel (g-C_3N_4/NiO);

8 mg de Nitreto de Carbono Grafítico com Óxido de Ferro (g-C_3N_4/Fe_2O_3);

1 mg de Carbono Ativado;

1 mg de Fluoreto Polivinilideno (PVDF);

3 ml de N-Metil Pirrolidona (NMP);

1 cm^2 de Espuma de Níquel;

6 M Hidróxido de Potássio (KOH) como eletrólito.

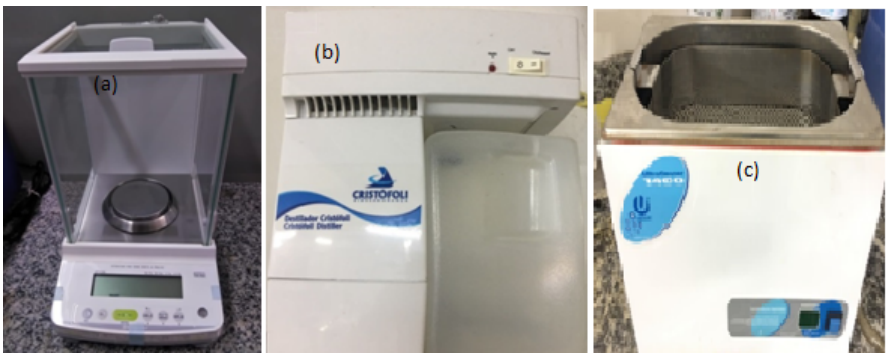


Figura 7 – (a) Balança analítica, (b) Destilador- Cristófoli WS-303 e (c) Banho de ultrassom - UltraCleaner 1400.

4.1.2 Preparo dos Revestimentos

Um processo de deposição diferente foi necessário para a preparação do revestimento de cada eletrodo. A fabricação do material ativo, que é composto por nitreto de carbono grafítico/óxido metálico, foi realizado primeiramente. Os óxidos metálicos de cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro dopados com nitreto de carbono grafítico foram sintetizados através do método de polimerização térmica, utilizando o nitrato dos metais estudados e a ureia como precursores. O método de polimerização térmica constitui-se em submeter uma dada amostra à uma temperatura elevada de maneira que sua estrutura química seja alterada transformando-se em novo composto. Esse método foi o escolhido por ser de simples operação, rápido processo e o baixo custo financeiro.

Para a fabricação adequada do óxido metálico dopado com o nitreto de carbono grafítico através do tratamento térmico é necessário que a temperatura escolhida promova a alteração morfológica e cristalina do nitrato do metal com a ureia. A fabricação da quantidade de 17 g de nitreto de carbono grafítico com óxido de cobalto em pó foi sintetizada por meio da mistura manual de 5 g de $Co(NO_3)_2.6H_2O$ com 12 g de ureia, gradativamente. O material foi selado e tratado termicamente no forno a 400 °C por 2 horas. Em seguida, a temperatura do forno foi reduzida na fração de 1 °C até a temperatura ambiente, e então o material foi retirado e triturado até ficar em pó. O mesmo processo foi realizado no preparo dos materiais ativos de nitreto de carbono grafítico com óxido de cobre através do seu respectivo nitrato ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) e nitreto de carbono grafítico com óxido de manganês, através do $Mn(NO_3)_2.4H_2O$. Na fabricação do material ativo de nitreto de carbono grafítico de NiO foi necessário aplicar o tratamento térmico de 550 °C por 2 horas no nitrato de $Ni(NO_3)_2.4H_2O$. A mesma temperatura também foi aplicada no tratamento térmico do nitrato de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ para a fabricação do nitreto de carbono grafítico com óxido de ferro. No Capítulo 6 serão descritas as análises estruturais e morfológicas destes materiais através do XRD, do FTIR e da FESEM, respectivamente.

O revestimento do eletrodo é fabricado após o preparo do material ativo. O processo de fabricação do revestimento constitui-se na mistura manual dos materiais utilizados numa proporção de 8:1:1, de 8 mg de nitreto de carbono grafítico/óxido metálico, 1 mg de carbono ativado e 1 mg de Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) [32]. Todo esse com-

posto, após ser misturado, foi dissolvido em 3 ml de N-Metil Pirrolidona (NMP), que atua como um solvente, facilitando a homogeneização dos materiais. Após a homogeneização pode-se observar a formação de uma textura pastosa que facilita a imobilização mecânica do material ativo sobre o eletrodo de espuma de níquel. Para a mistura e a imobilização sobre o eletrodo base foi utilizado um pistilo .

4.1.3 Preparo do Eletrodo

Conforme mostra a Fig. 8 (a), no eletrodo-base foi utilizada a espuma de níquel, que, por sua vez, foi cortada de modo a apresentar aproximadamente 1 cm^2 de área, em um formato retangular para favorecer as conexões do cabos elétricos e o contato com o eletrólito dentro do béquer. A espuma de níquel foi submetida a algumas etapas de purificação para eliminar possíveis impurezas que pudessem comprometer os resultados, conforme poderá ser observado em sequência.

Primeiramente, como pode ser visto na Fig. 7 (c), o eletrodo-base foi colocado no ultrassom UltraCleaner 1400 imerso em uma solução de 3 mol/L HCl por 30 minutos. O ultrassom tem como função agitar as moléculas da solução química através das ondas mecânicas da água, contribuindo para remoção das impurezas. Após o preparado da espuma de níquel, o revestimento foi aplicado nas duas faces do eletrodo, aproximadamente até metade do mesmo, pois será a parte que estará imersa no eletrólito. Conforme a Fig. 8 (b) e (c), a parte do eletrodo, o qual não está imerso no eletrólito não contribui na *performance* eletroquímica do eletrodo, por isso, para que não haja desperdício de material do revestimento, aplica-se o mesmo até onde há contato direto do eletrólito com o eletrodo dentro do béquer.

A Fig. 9 mostra à direita o almofariz onde foi feita a mistura mecânica do revestimento, ou seja, o material foi misturado manualmente dentro do recipiente ilustrado. À esquerda, o processo de espalhamento do revestimento sobre o eletrodo de espuma de níquel. Por fim, o eletrodo revestido ficou reservado no forno durante 24 horas em uma temperatura de 100 $^{\circ}$C para que o revestimento secasse e fixasse no eletrodo-base, terminando assim o processo de fabricação. Essa temperatura permite a evaporação completa do NMP do revestimento [32], o qual não interfere nas propriedades eletroquímicas

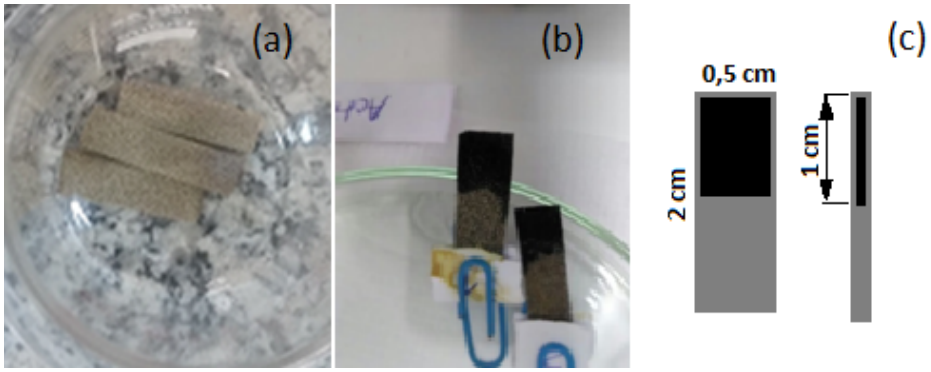


Figura 8 – Espuma de níquel: (a) antes do revestimento com óxidos metálicos, (b) após o revestimento com óxidos metálicos e (c) dimensões do eletrodo e da aplicação do revestimento.

da amostra. Antes e após a deposição, foram registradas as massas dos eletrodos, permitindo assim descobrir o massa do revestimento que permaneceu no eletrodo para os testes, o que resultou em aproximadamente 4 mg para cada revestimento do eletrodos de cobre, manganês e cobalto, e 6 mg para os revestimentos de níquel e ferro. Foram fabricados um total de cinco eletrodos catodos, cada um com o seu óxido metálico específico. Assim, há um total de cinco eletrodos analisados individualmente, sendo três eletrodos com 4 mg de revestimento cada mais dois eletrodos de 6 mg cada. No Capítulo 6 poderão ser observadas a análise morfológica destes materiais através da análise pela Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM).



Figura 9 – À esquerda, método de deposição mecânica do material ativo no substrato do eletrodo. À direita, temos o eletrodo recém-depositado.

4.1.4 Preparo do Eletrólito

A janela de potencial obtida no experimento é formada por diferentes fatores, dentre os quais a condutividade elétrica do eletrólito é um dos principais. É através do eletrólito que se obtém a resistência ôhmica, a qual é também dependente dos cabos e do revestimento do modelo elétrico descrito pelo circuito de Randles [39], contribuindo diretamente para o armazenamento de cargas e tempo de descarga. O circuito de Randles simula o comportamento de um material condutor em um meio eletrolítico, permitindo observar grandezas elétricas como resistência, capacitância e indutância que influenciam nas propriedade de armazenamento de supercapacitor. O circuito de Randles, bem como a resistência do eletrólito e outras grandezas elétricas serão detalhados na análise eletroquímica por EIS no Capítulo 5.

A vida útil do experimento também pode ser influenciada pelo eletrólito, uma vez que, dependendo do tipo de eletrodo, o eletrólito poderá degradá-lo através de corrosão e obstrução dos poros, impedindo o pleno carregamento e descarregamento do dispositivo. O eletrólito escolhido combinado aos eletrodos de óxido metálico, obteve melhor comportamento nas reações de oxidação e redução do que o eletrólito de HCl [33]. As análises eletroquímica será abordada no Capítulo 6.

Para o preparado do eletrólito, inicialmente, determinamos o seu quantitativo em gramas, conforme descrito na Eq.(1).

$$m = \frac{(S_v S_L M_M)}{10^3} \tag{1}$$

onde S_v é a quantidade de solvente em ml, S_L é a concentração do soluto em M ou mol/l, e M_M é a massa molar do soluto, dada em g/mol.

A massa de KOH para obter a concentração de 6 M é de (33,75 $\pm$ 1,50) g. Com isso, no recipiente béquer de 200 ml, mistura-se o KOH com 100 ml de água destilada a qual será o solvente. E, por fim, dilui-se o restante de KOH concentrado no fundo do béquer utilizando o aparelho de ultrassom.

4.1.5 Ativação Eletroquímica do Sistema

As Figs. 10(a) e 11 (a) e (b) mostram a montagem do *setup* experimental que possibilitará as análises eletroquímicas através do potenciostato. Porém, antes das análises, se faz necessária a ativação eletroquímica do sistema que também é realizada pelo mesmo potenciostato. O potenciostato realiza a ativação através de um processo cíclico, no qual o eletrodo é parcialmente imerso no eletrólito de 6 mol/L KOH onde os íons dispersos estão depositados, e então inicia-se uma sequência de vários ciclos da mesma taxa de varredura (50 mV/s) até que o voltamograma apresente estabilidade, demonstrando assim, que o sistema foi devidamente ativado [40].

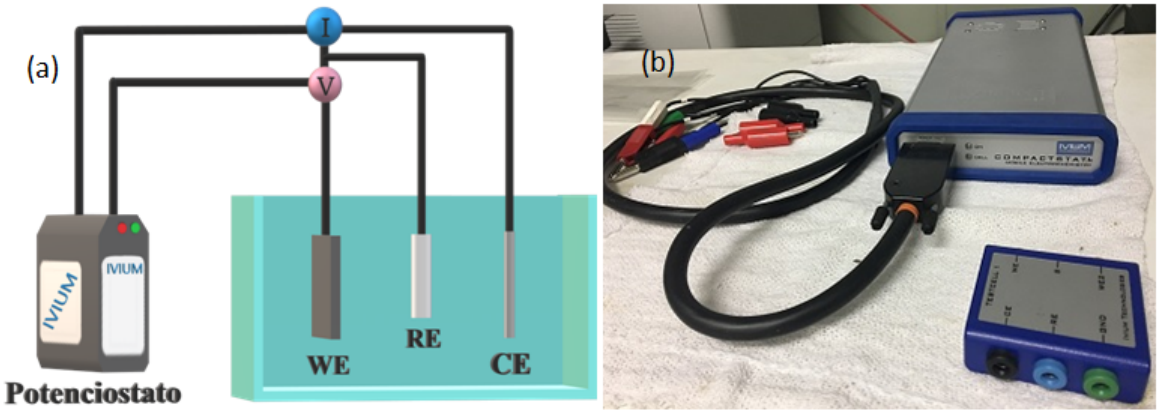


Figura 10 – (a) Topologia com três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra-eletrodo (CE), (b) Potenciostato IVIUM COMPACTSTAT.h utilizado nos processos de deposição e na caracterização eletroquímica.

Nesta tese, a ativação eletroquímica dos eletrodos de óxido de cobre dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO), óxido de manganês dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Mn_3O_4), óxido de cobalto dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO), óxido de níquel dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO) e óxido de ferro dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3) foi realizada na topologia a três eletrodos, como mostrado nas Figs. 11(a) e (b). Esta topologia normalmente é utiliza antes da topologia a dois eletrodos (célula-completa) pois permite a observação específica das propriedades eletroquímicas do eletrodo fabricado (catodo) visto que os outros dois eletrodos já possuem tais propriedades conhecidas.

A Fig. 10 (b) mostra o potenciostato utilizado na deposição do modelo *IVIUM COMPACTSTAT.h*. A topologia de três eletrodos tem o seu funcionamento provido através

de uma diferença de potencial elétrico aplicada aos eletrodos, permitindo testes de voltametria cíclica, espectroscopia por impedância eletroquímica e carga e descarga [39]. Essa mesma topologia será utilizada para as análises eletroquímicas realizadas que serão apresentadas nos próximos Capítulos.

Assim como mostra a Fig. 10 (a), a seu funcionamento é dado pelo controle de potencial entre o eletrodo de referência (*reference electrode* – RE) e o eletrodo de trabalho (*working electrode* – WE), e isso ocorre mediante o controle de corrente entre o contra-eletrodo (*counter electrode* – CE) e o eletrodo de trabalho (WE). O eletrodo de trabalho é o eletrodo cujo revestimento são os óxidos metálicos (separadamente) dopados com o nitreto de carbono grafítico. O eletrodo de referência é um eletrodo cujas característica já são conhecidas e no caso deste trabalho foi utilizado o AgCl/Ag saturado. Já o contra-eletrodo é feito de platina.

No potenciostato, foi utilizada uma velocidade de varredura de 50 mV/s, que é uma taxa adequada para a ativação do sistema. Essa taxa normalmente varia entre 20 e 50 mV/s, pois os valores dentro desse intervalo possibilitam o armazenamento de cargas dependendo diretamente da velocidade das reações eletroquímicas na superfície do eletrodo (troca de cargas) [51, 50, 32]. Nesta etapa, após 20 ciclos, pode-se observar que as reações superficiais mantiveram-se constantes a cada ciclo e que a corrente permaneceu estabilizada. Como isso, o sistema foi adequadamente ativado. A janela de potencial foi de 0 a 5 V, pois as reações eletroquímicas demonstradas pela oxidação e redução da solução foram observadas nesse intervalo.

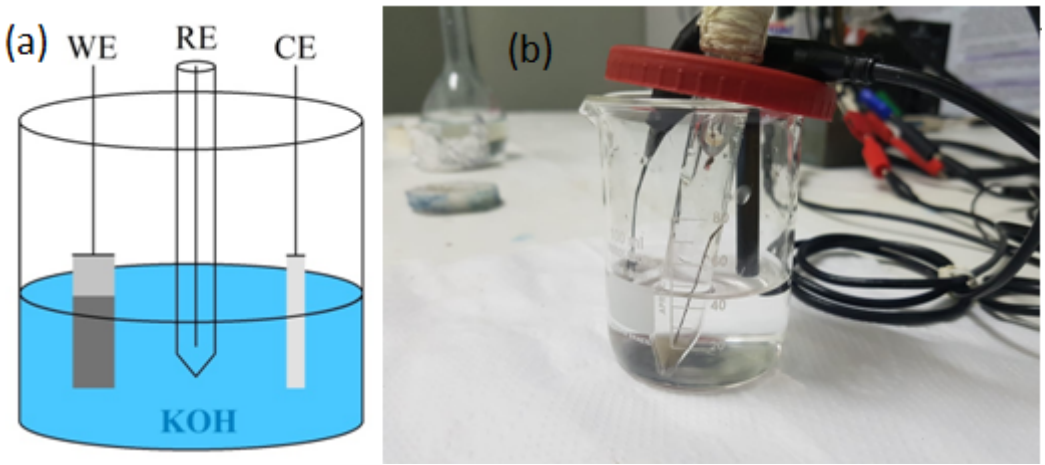


Figura 11 – (a) Ilustração dos três eletrodos submersos, (b) Fotografia dos três eletrodos durante o ensaio eletroquímico.

Três análises eletroquímicas foram realizadas utilizando o mesmo potenciostato

(*IVIUM COMPACTSTAT.h*) nas quais parâmetros importantes foram configurados para a realização adequada das análises dos cinco eletrodos de óxidos metálicos (cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro) que serão apresentadas no Capítulo 6. As análises feitas pelo potenciostato são: voltametria cíclica, carga e descarga e EIS, as quais poderão ser observadas segundo a literatura no próximo Capítulo 5. Na voltametria cíclica, a taxa de varredura configurada variou entre 5 e 200 mV/s, tendo a reação química evidenciada pelo pico de oxidação e pelo pico redução, e o sistema drenou uma corrente constante 1 mA do contra-eletrodo (CE). No teste de carga e descarga a janela de potencial utilizada foi de 0 a 0,4 V, pois esse foi aproximadamente o intervalo de potencial observado através dos picos de oxidação e redução na voltametria cíclica, conforme poderá ser visto no Capítulo 6. As correntes utilizadas para os testes de carga e descarga foram de 2, 4, 8, 20, 40 mA para os revestimentos de 4 mg e de 3, 6, 12, 30, 60 mA para os revestimentos de 6 mg. A análise por EIS foi configurada para variar a frequência entre 10.000 a 0,1 Hz aplicando a tensão senoidal constante de 5 mV. Isso possibilitou observar na regiões de baixa frequência a comportamento de transferência de carga entre o eletrodo e eletrólito. Nas regiões de média frequência pode-se observar a difusão iônica. E nas frequências mais altas notou-se o comportamento capacitivo de dupla camada elétrica [32, 46, 59].

5- Caracterização dos Eletrodos

Após a fabricação dos materiais ativos de GCN/óxido metálico para o revestimento do eletrodo, os materiais são analisados morfologicamente e estruturalmente para que seja confirmada correta fabricação dos mesmos. Isso se dá, basicamente, através das grandezas físicas que cada análise permite observar, por exemplo: número de onda, ângulos de difração e coordenadas no plano cristalino (índice de Miller). Em função disso, foram empregadas as seguintes técnicas de análises morfológica, estrutural e elementar dos materiais:

1. Microscopia Eletrônica por Varredura por Emissão de Campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy* – FESEM);
2. Difração por Raio X (*X-Ray Diffraction* – XRD);
3. Espectroscopia por Infravermelho usando Transformada de Fourier (*Fourier Infrared Spectroscopy* – FTIR).
4. Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS)

Com a conclusão da ativação dos eletrodos de espuma de níquel revestidos com óxidos de cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro dopados com nitreto de carbono grafítico, a próxima etapa é a análise das propriedades eletroquímicas dos materiais, que terão as suas técnicas descritas a seguir, e suas aplicações e parâmetros utilizados poderão ser observados nos resultados do próximo Capítulo 6. Foram realizadas seis medidas das análises eletroquímicas, sendo três na topologia à meia-célula (três eletrodos) e mais duas à célula-completa (dois eletrodos):

1. Voltametria Cíclica (meia-célula);
2. Carga/Descarga Galvanostática (meia-célula);
3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS (meia-célula);
4. Voltametria Cíclica (célula-completa);

5. Carga/Descarga Galvanostática (célula-completa).

Foram adotados três métodos de cálculos para a determinação da *performance* elétrica dos cinco eletrodos analisados.

1. Cálculo da Capacitância Específica;
2. Cálculo da Eficiência Coulômbica;
3. Cálculo da Densidade de Energia (Gráfico de Ragone).

Vale ressaltar que a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi usada também para análise de desempenho *performance* eletroquímica do eletrodo.

A seguir, descreveremos em detalhes cada uma das caracterizações realizadas.

5.1- Propriedades Estruturais, Morfológica e Elementar

Uma vez sintetizado, o material necessita da análise estrutural para que suas características e cristalinidades possam ser bem observadas. A propriedade morfológica permite observar a superfície desses materiais, mais especificamente, os aspectos como a composição física, rugosidade, porosidade, entre os outros aspectos presentes na formação da amostra. A propriedade elementar permitirá observar os elementos químicos que compõem os materiais propostos.

Nesta seção, estão descritos os tipos de análises morfológica e estruturais que foram utilizadas, tais como: a FESEM (microscopia eletrônica de varredura), a XRD (difração por Raio-X), a FTIR (espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier) e a EDS (Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia). Através destas análises será possível observar as propriedades de topografia, superfície e a presença dos elementos químicos dos materiais utilizados na síntese.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - FESEM

A FESEM, ou microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, é uma análise que utiliza a emissão de elétrons para caracterizar tridimensionalmente um dado material [46].

A FESEM consiste no bombardeamento da amostra por emissão de elétrons. Esse feito ocorre através da aceleração e emissão de elétrons realizados pelo próprio canhão de elétrons [47]. Após o contato com a amostra, esses elétrons são rebatidos de maneira que o ângulo e a velocidade formados após esse contato permitem classificar a estrutura da amostra. Então, uma imagem topográfica é gerada a partir desses ângulos e velocidades dos elétrons [32].

Esta técnica permite observar em alta resolução a estrutura do material que está sendo analisado, e, em consequência disso, contribui para o estudo dos fatores que colaboram com a formação da estrutura observada no material, permitindo assim a manipulação desses fatores para que um dispositivo mais eficiente possa ser construído.

A FESEM permite identificar a estrutura dos materiais, observar o tamanho dos mesmos, na ordem do microcentímetro, e também outras características importantes são identificadas, tais como: porosidade, defeitos na amostra e a uniformidade do material.

A Fig. 12 mostra o equipamento utilizado na análise por FESEM: o Quattro S, fabricado pela empresa Thermoscientific [31]. O detalhamento, bem como os resultados encontrados da análise por FESEM serão descritos no Capítulo 6, Subseção 6.1.

5.1.2 Difração por Raios-X - XRD

A difração por Raios-X é um método utilizado para análise de um material quanto à sua estrutura cristalina, composição química e espessura da camada. Através da organização tridimensional dos átomos, íons e moléculas dos materiais, é possível observar os seus agrupamentos atômicos, permitindo a identificação dos materiais contidos na amostra [70].

O XRD é realizado através do direcionamento de um feixe de Raio-X para uma

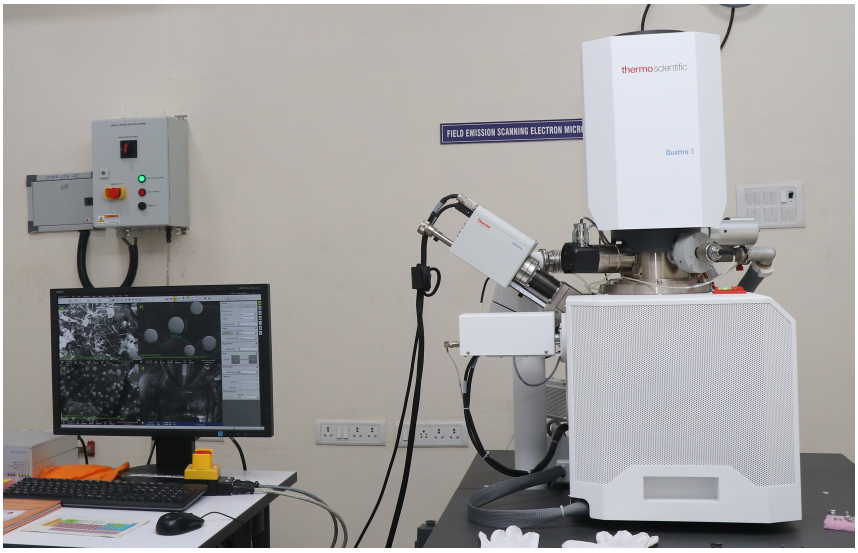


Figura 12 – Equipamento Quattro S utilizado na análise por FESEM na Vels University, Chennai, Tamil Nadu, Índia.

amostra e, após a difração desse feixe na amostra, é medida a dispersão do mesmo. Assim que o feixe é difratado, através do contato com a amostra, a dispersão ou padrão de difração fornece informações sobre a estrutura cristalina da amostra [70].

A técnica de refinamento de Rietveld [71] é então usada para caracterizar a estrutura cristalina. É importante ressaltar que a difração por Raio-X não é nociva à integridade cristalina do material.

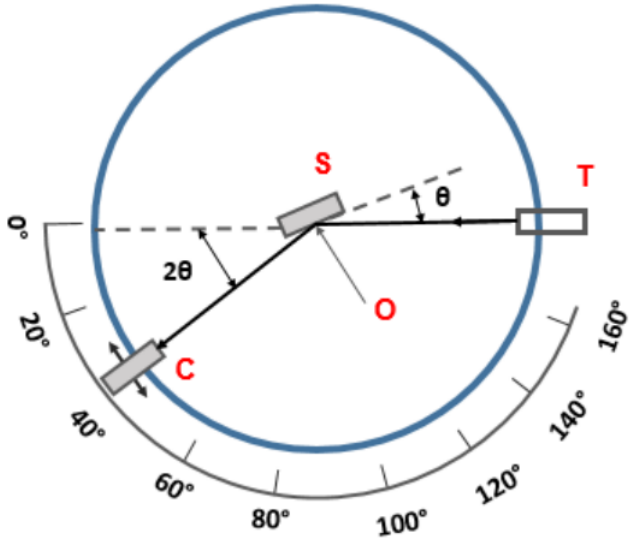


Figura 13 – Funcionamento da técnica XRD, onde T é a fonte de Raio-X, C é o detector do Raio-X, S é a amostra e O é eixo de giro da amostra e do detector. Fonte: [72].

A Fig. 13 explicita o funcionamento do XRD, em que as fontes de Raio-X emitem

um feixe sobre a amostra e, devido ao contato com as moléculas do material, esses feixes são difratados na direção do detector que, por sua vez, envia para o microcontrolador do equipamento os dados de inclinação do feixe, permitindo assim o cálculo do ângulo 2θ característico do material analisado. O equipamento utilizado para a análise por XRD em todas as amostras foi o Modelo Rigaku Ultima IV [73], conforme a Fig. 14.



Figura 14 – Fotografia do equipamento do Modelo Rigaku Ultima IV utilizado na análise por XRD na Vels University, Chennai, Tamil Nadu, Índia.

A Fig. 13, que ilustra o funcionamento do XRD, aponta como é possível a identificação do ângulo (θ) cristalino prevalente em um dado material que, correspondentemente, oferece informações sobre sua composição química. A identificação dos ângulos é importante para ser comparada com outras referências acadêmicas que embasam os estudos realizados, confirmando a presença dos óxidos metálicos utilizados [71]. Os resultados serão detalhados no Capítulo 6, Subseção 6.2.

5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica aplicada em materiais sólidos, líquidos ou gasosos, com o intuito de observar seus espectros infravermelhos de absorção ou emissão [74]. A Fig. 15 mostra o FTIR, modelo Agilent Cary 630, utilizado nas medidas deste trabalho [75].

O espectrômetro de infravermelho permite obter informações em alta resolução

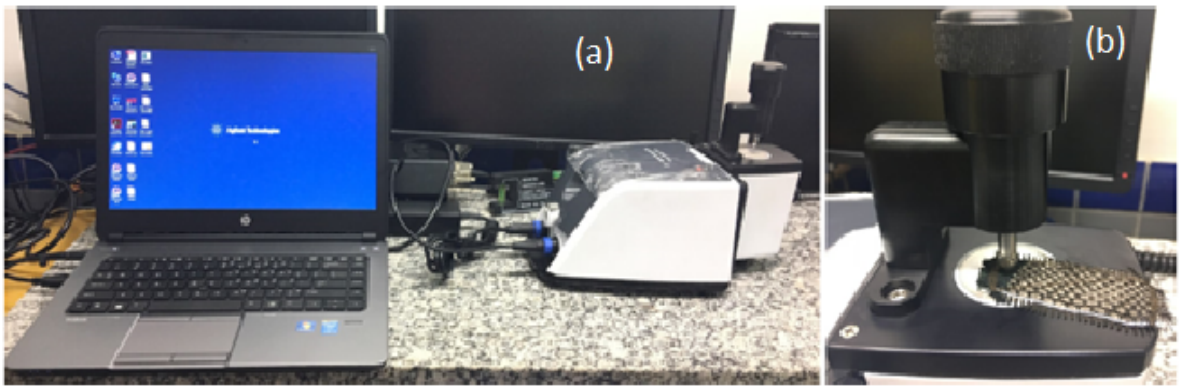


Figura 15 – Fotografia (a) do *Setup* do FTIR com o equipamento de medida, (b) A amostra pronta para a análise no LAFEA.

espectral, para cada número de onda específico. Essa técnica fornece medições da capacidade de interação da amostra com a radiação do infravermelho, através da transmissão, reflexão ou absorção. A região de atuação do infravermelho nas medidas desse trabalho varia de números de onda, 5000 a 400 cm^{-1}, correspondendo a comprimentos de onda entre 2,0 a 12,5 μm respectivamente.

As frequências específicas de cada molécula permitem a formação de espectros vibracionais que variam de acordo com a estrutura e a composição de cada molécula, permitindo a caracterização física dos padrões dos elementos analisados. A espectroscopia por Transformada de Fourier permite obter os dados coletados em função da absorbância ou transmitância e do número de onda [14, 74].

De maneira simplificada, a FTIR consiste na aplicação de uma fonte de infravermelho sobre a amostra, que emite fótons ressonantes correspondendo as transições entre os estados de vibração permitidos pelas ligações moleculares. Essa técnica é utilizada com a finalidade de conhecer as ligações químicas encontradas na amostra [75].

A Figura 16 ilustra o funcionamento físico do FTIR. Ao emitir um raio de feixe de infravermelho sobre a amostra, parte dos feixes atravessam a amostra e outra parte é refletida para o espelho fixo, que então reflete para o detector. Os feixes que atravessam a amostra refletem no espelho móvel que varia a sua distância aumentando ou diminuindo a intensidade dos feixes que nele foram refletidos. O detector é calibrado para captar sensivelmente todas as variações de quantidade, intensidade e ângulo dos feixes que nele chegam, e após aplicar a Transformada de Fourier nos dados, os espectros de onda de cada material analisado é obtido.

Os espectros obtidos utilizando a técnica de FTIR serão apresentados e discutidos

no Capítulo 6, Subseção 6.3.

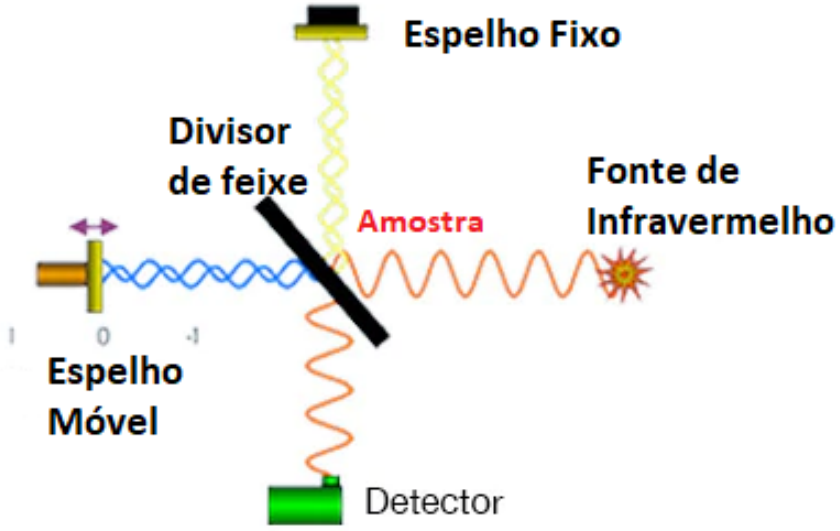


Figura 16 – Diagrama de funcionamento do FTIR. Fonte Adaptada: [31]

5.1.4 Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia - EDS

A técnica conhecida como espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX) mostra como a radiação eletromagnética interage com a matéria, permitindo observar os elementos químicos que formam a amostra analisada. Dessa forma é possível a análise elementar da superfície de uma amostra por meio do reconhecimento qualitativo e a semiquantitativa de substâncias químicas, desde o carbono ao urânio. Essa técnica funciona baseando-se nas interações entre as partículas liberadas pelo instrumento e a amostra. Os raios X emitidos pela amostra são analisados em resposta à incidência dessas partículas carregadas. De maneira específica, a amostra é focalizada por um feixe de elétrons. Com isso, os elétrons do feixe primário entram na amostra e interagem com os átomos dentro dela. A interação do feixe com estrutura da amostra resultam nos raios X *Bremsstrahlung* e raios X, característicos de cada elemento. Sua caracterização é baseada no princípio básico de que cada componente tem sua própria estrutura atômica e sua energia de ionização.

5.2- Propriedades Eletroquímicas

A partir de um estímulo, seja por aplicação de um potencial ou de uma corrente elétrica, é possível obter as reações eletroquímicas que ocorrem no material ativo. Dessa maneira, diferentes caracterizações eletroquímicas podem ser realizadas dos materiais estudados. Duas topologias serão utilizadas, inicialmente a três eletrodos (meia-célula) e em seguida a dois eletrodos (célula-completa).

Conforme mostra a Fig.17 (a), na topologia a três eletrodos apenas o eletrodo a ser analisado contém características eletroquímicas a ser conhecidas, visto que os outros dois eletrodos já são conhecidos. Nesta topologia são utilizados nos três eletrodos: o eletrodo de trabalho (Eletrodo de Trabalho (WE)) com espuma de níquel revestida, o eletrodo de referência (Eletrodo de Referência (RE)) com prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e o contra-eletrodo (Contra-Eletrodo (CE)) de platina. Nos cinco eletrodos, foram realizadas caracterizações eletroquímicas, morfológica e estruturais, que permitem o cálculo da capacitância específica do dispositivo, a evidência da presença de cada material contido na amostra e a comparação das cinco propostas de eletrodo quanto à capacidade de armazenamento de energia. Os testes foram realizados na temperatura ambiente de 25 $^{\circ}$C com o mesmo potenciostato, imergindo os WE, RE e CE numa solução eletrolítica de 6 M de Hidróxido de Potássio (KOH).

No momento seguinte, a topologia a dois eletrodos (célula-completa) também foi utilizada ao fim das análises eletroquímica para observar o comportamento do eletrodo fabricado em uma configuração de supercapacitor assimétrico, conforme Fig. 17 (b). Essa configuração apresenta apenas dois eletrodos: catodo (óxido metálico dopado com nitreto de carbono grafítico) e anodo (eletrodo feito de 90% ou 9 mg de carbono ativado e 10% ou 1 mg de PVDF). Nesta topologia foram refeitas novamente todas as análises eletroquímicas: voltametria cíclica e carga-descarga galvanostática. Os supercapacitores assimétricos são aqueles que possuem eletrodos diferentes, ou seja, o eletrodo catodo possui materiais diferentes do eletrodo-anodo em suas respectivas fabricações. Já os simétricos possuem os mesmos materiais tanto no eletrodo catodo quanto no eletrodo-anodo, ou seja, são eletrodos iguais.

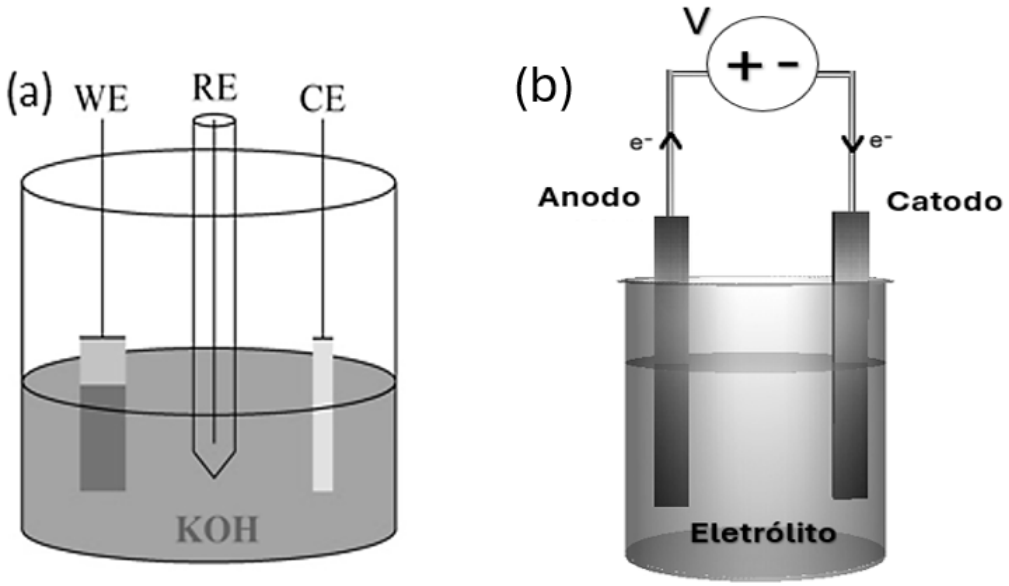


Figura 17 – Topologia (a) Três eletrodos (meia-célula) e (b) dois eletrodos (célula-completa).

5.2.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é a técnica de análise eletroquímica que permite medir a corrente gerada através das reações de oxidação e redução [61]. Essa técnica permite observar o comportamento do eletrodo quando submetido a uma diferença de potencial. Assim como na ativação do sistema, é utilizado o potenciostato para a realização desse procedimento, onde são conectados os eletrodos de trabalho (WE), referência (RE) e contra-eletrodo (CE), todos imersos parcialmente na solução eletrolítica contida no béquer, como mostrado nas Figs. 11 (a) e (b).

Apenas em parte da superfície do eletrodo de trabalho é aplicado o revestimento, e o ideal é que toda a região onde se encontra o revestimento seja inserida no eletrólito, para que haja maior contato do substrato com o soluto.

À medida que é aplicado um potencial elétrico no eletrodo de trabalho, também há uma transferência de cargas entre o eletrodo e o eletrólito. Entretanto, o contra-eletrodo tem a função de fornecer a corrente elétrica adequada para controlar o potencial do WE. Esse fluxo de corrente circula entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Já o RE tem o potencial elétrico constante e conhecido, servindo de referência para que o CE

forneça a corrente ideal para o funcionamento do experimento.

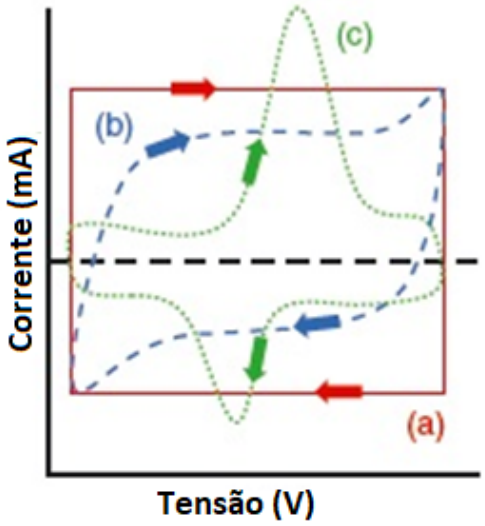


Figura 18 – Curvas de voltametria cíclica do (a) capacitor ideal, (b) supercapacitor de dupla camada e (c) pseudocapacitor. Fonte adaptada: [61].

A Fig. 18 mostra um capacitor ideal quando submetido à análise CV, e permite a observação de um gráfico retangular em seu voltamograma, demonstrando a constância da corrente elétrica (i) e a sua linearidade, conforme demonstra o trajeto (a). O trajeto (b) representa os supercapacitores de dupla camada, sendo possível observar variações na corrente ao longo do aumento da tensão. Porém ainda existem semelhanças com o gráfico do trajeto (a), demonstrando comportamento eletrostático.

Os trajetos descritos na Fig. 18 (c) podem ser traduzidos pelos picos de oxidação e redução química bem definidos e uma variação muito grande da corrente, caracterizando a pseudocapacitância [41, 64].

A Fig.19 representa as características da pseudocapacitância, que podem ser observadas através dos picos que aparecem após o eletrodo ser dopado por elementos que possuem propriedade de oxidação, situação representada no 1^o quadrante, e redução, representada no 3^o quadrante.

Após a aplicação de uma diferença de potencial entre V_1 e V_2, ocorrem reações eletroquímicas entre o eletrodo e o eletrólito, as quais são expressas pelos picos de oxidação e de redução do experimento. Então, uma janela de potencial é observada entre os picos, a qual demonstra a capacidade de acúmulo de carga deste supercapacitor [64]. A diferença nas posições dos picos anódicos e catódicos no potencial, vista durante a reversão do potencial, diz respeito à demora no processo cinético durante o carregamento

da pseudocapacitância, na Fig. 19, representado pela área delimitada pelos segmentos tracejados e sua reversibilidade.

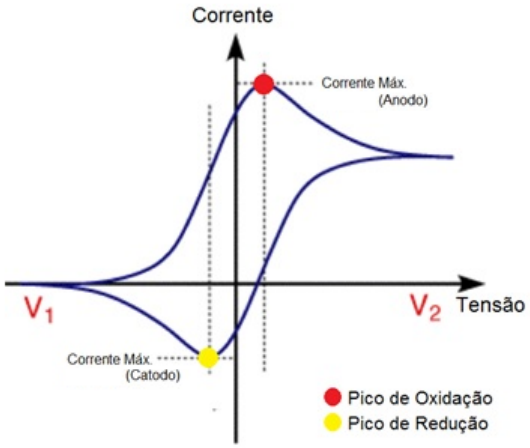


Figura 19 – Curva típica de voltametria cíclica. Fonte adaptada: [65].

Os reagentes presentes na solução eletrolítica e suas concentrações (em mol/L), assim como o material utilizado, a presença ou ausência de O_2, a temperatura e a presença ou ausência de agitação determinam o comportamento gráfico gerado pela CV, como mostra a Fig.19. O eletrólito é responsável pelo fluxo de cargas entre os eletrodos anodo e catodo, tornando o catodo carregado por íons positivos e o anodo por íons negativos. Esse comportamento ocorre com todo material condutor frente a um eletrólito, que seja submetido a uma varredura de potencial.

5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS

Outra análise eletroquímica realizada através do potenciostato é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. As Figuras 20 e 21 ilustram o comportamento das células eletroquímicas, quando submetidas a esta análise. Esta técnica de instrumentação utiliza o equipamento na configuração a três eletrodos, em que será imposto um potencial elétrico em diferentes frequências [44]. Como o próprio nome diz, a impedância eletroquímica é uma caracterização eletroquímica que permite observar o comportamento da impedância e o nível de difusão da célula supercapacitiva em uma determinada faixa de frequência. Após o fornecimento de um dado potencial elétrico AC em diferentes frequências, obtém-se o valor da impedância Z, em Ohms (Ω), através da divisão da tensão V em Volts sobre

a corrente i em ampères, conforme a Eq. (2).

$$Z = \frac{V}{i} \tag{2}$$

Na parte de cima da Fig. 20, é apresentado o circuito de Randles equivalente, que permite obter as informações simuladas de impedância através do uso do *software IviumSoft* modelo *Advanced* no potenciostato. É possível assim obter, como resposta do experimento, a resistência referente à transferência de carga faradaica em média frequência (R_{tc}), a resistência série da solução eletrolítica em alta frequência (R_e), a impedância referente à difusão no eletrólito, chamada impedância de Warburg (Z_w), a capacitância associada de dupla camada elétrica (C_{dc}) e a resistência limite determinada pela intersecção com o eixo real (R_L).

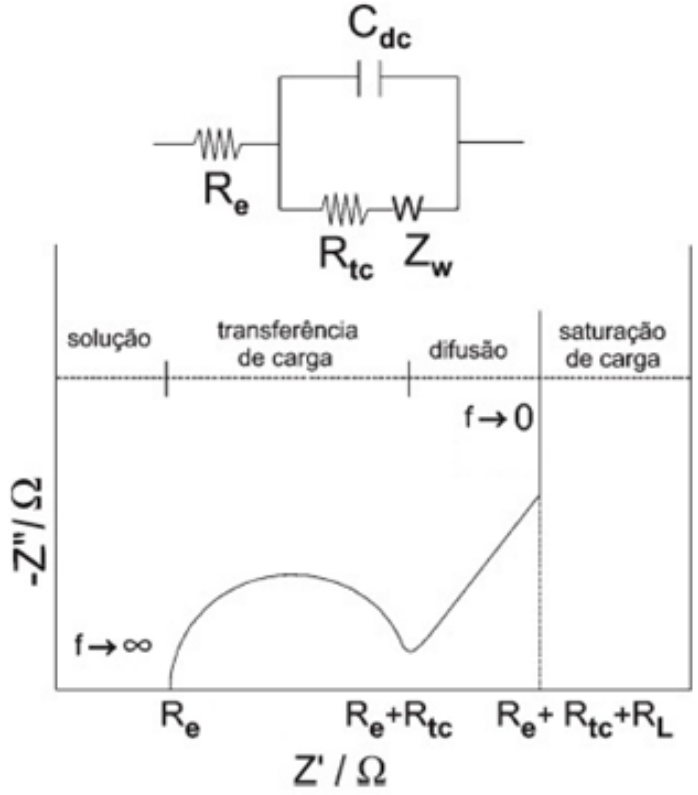


Figura 20 – Modelo Geral do Circuito de Randles e do Diagrama de Nyquist como resposta ideal no plano da impedância complexa. Fonte adaptada: [39].

O fluxo de corrente no condutor iônico indica a resistência do eletrólito. Já a densidade de corrente faradaica e a concentração iônica durante a reação química de oxidação e redução influenciam a resistência de transferência de carga. Aplicado a supercapacitores, a difusão iônica permite o conhecimento da impedância de Warburg,

sendo relativamente ínfima na faixa de frequências mais altas, passando a aumentar em conjunto com a diminuição da frequência [66].

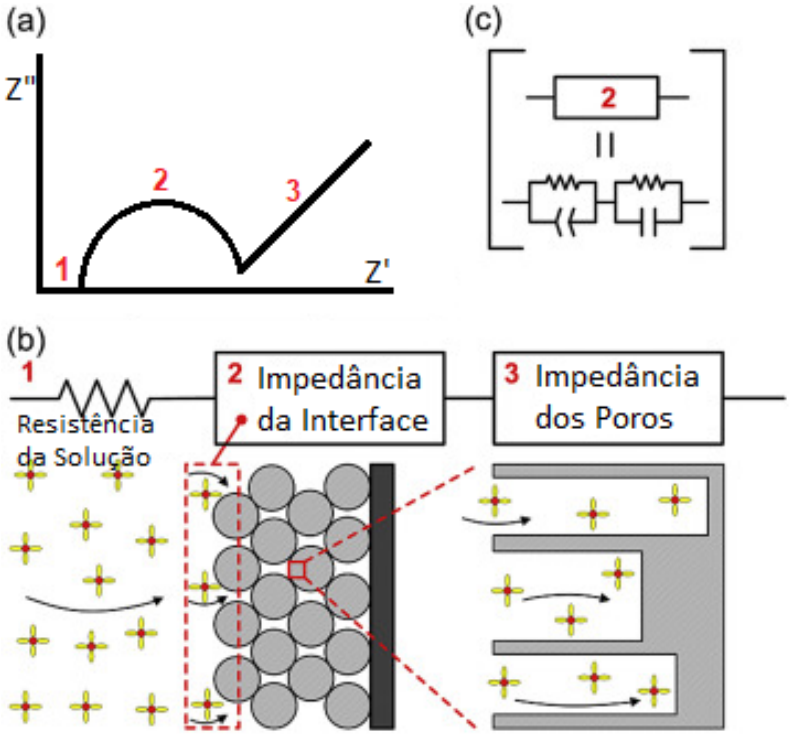


Figura 21 – Modelo Típico do Circuito de Randles e do Diagrama de Nyquist para Eletrodos porosos. Fonte adaptada: [69].

Na Fig. 20, o diagrama de Nyquist teórico relaciona a componente real (Z') da impedância no eixo horizontal versus a componente imaginária ($-Z''$) da reatância capacitiva no eixo vertical. O gráfico pode ser dividido em frequências baixas, intermediárias e altas.

Nas altas frequências, ocorrem os processos ôhmicos da resistência da solução eletrolítica; já a resistência de transferência de carga é observada através da faixa de frequências medianas; e por fim, em baixas frequências, poderá ser notado o transporte de massa [67, 68].

Na Figura 21 (a), (b) e (c) é apresentado o modelo do diagrama de Nyquist e do circuito de Randles aplicados a eletrodos com superfície porosa, que é o caso dos eletrodos analisados neste presente trabalho. Podem ser observados no diagrama (a) e no circuito (b) a presença da resistência da solução (n° 1) em alta frequência, a impedância da interface eletrodo/eletrólito (n° 2) em frequência intermediária e a impedância dos poros do eletrodos em baixa frequência (n° 3). A porosidade do eletrodo contribui para o aumento da impedância do armazenador de energia no momento da difusão dos íons

presentes na solução, conforme pode ser observado através da inclinação de 45° da reta na região 3 do diagrama (a) [69]. Por sua vez, o circuito (c) representa a impedância da interface entre eletrodo e eletrólito. A impedância da interface, de maneira simplificada conforme o circuito (c), relaciona em paralelo a resistência de transferência de carga (R_{tc}) e a capacitância de dupla camada elétrica (C_{dc}).

5.2.3 Carga e Descarga Galvanostática

Com a finalidade de medir o desempenho e a eficiência de um supercapacitor, é necessária a análise do processo de carga/descarga do eletrodo. O cálculo da capacitância específica pode ser feito através do tempo de descarga demonstrado através de ensaios experimentais, e o ciclo de vida do dispositivo também pode ser mensurado através de várias repetições de carga e descarga.

Na Fig. 22, pode ser observado que, durante o procedimento de carga e descarga, uma tensão elétrica aumenta a partir de 0 V até que o carregamento do supercapacitor seja alcançado. Em seguida, a tensão é reduzida até que o descarregamento do dispositivo seja completo.

Podem-se observar durante a análise, conforme mostra a Fig. 22, as grandezas: tensão (V) e tempo (s), que permitem notar o comportamento entre as curvas (a) e (b) que são referentes ao processo de carregamento (linha contínua) e descarregamento (linha tracejada) do supercapacitor EDLC e pseudocapacitor, respectivamente.

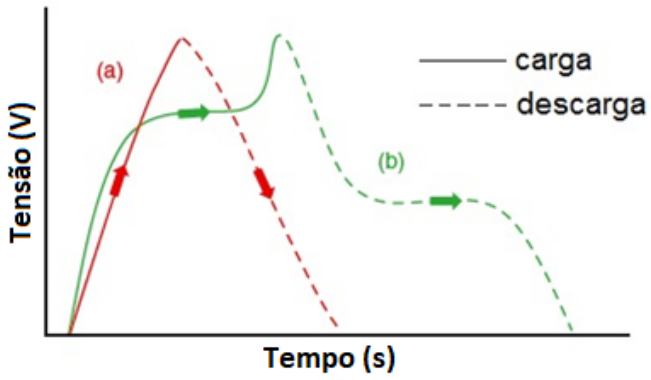


Figura 22 – Gráfico de Carga/Descarga de materiais (a) EDLC e (b) pseudocapacitivo. Fonte adaptada: [61].

O gráfico da Fig. 22 também demonstra por meio de suas curvas, os fenômenos eletrostático e eletroquímico que permitem caracterizar o tipo de supercapacitor analisado. Os supercapacitores EDLC, que possuem o funcionamento de natureza eletrostática apresentam uma forma mais linearizada (curva a) quando comparado aos peseudocapacitores (curva b). No caso do supercapacitor híbrido, é possível observar o comportamento eletroquímico e eletrostático na mesma curva.

À medida que mais ciclos de carga e descarga ocorrem, a forma mais linearizada passa a assumir uma forma exponencial, e isso ocorre por conta do aumento da resistência equivalente do eletrodo, diminuindo a sua potência e capacidade [61].

6- Resultados e Discussão

As análises eletroquímicas, morfológicas e estruturais apresentam características elétricas e físicas dos materiais. Com isso, foi possível observar neste capítulo os resultados das análises realizadas nas amostras desta tese com base na literatura disponível de supercapacitores, permitindo assim experimentos mais assertivos, a fim de que melhores resultados pudessem ser encontrados. De fato, resultados promissores foram obtidos com os cinco eletrodos de óxidos metálicos, porém o óxido de níquel obteve o melhor aproveitamento no armazenamento de energia e na capacitância específica, como poderá ser observado nos resultados a seguir.

Na caracterização eletroquímica a topologia meia-célula foi utilizada, a qual os experimentos consistiram na operação com três eletrodos: o eletrodo de trabalho (WE) com espuma de níquel revestida, o eletrodo de referência (RE) com prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e o contra-eletrodo (CE) de platina. São utilizados cinco eletrodos de trabalho separadamente, que são submetidos a testes diferentes. Um recebe ativação eletroquímica com óxido de cobre dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO/NF), outro com óxido de manganês dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Mn_3O_4/NF), o terceiro com óxido de cobalto dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO/NF), o quarto com óxido de níquel dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO/NF) e o último com óxido de ferro dopado com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3/NF).

O objetivo de combinar em um só eletrodo o nitreto de carbono grafítico com os óxidos metálicos é fazer bom proveito das características de cada desses materiais, a fim de construir um dispositivo com alto nível de eficiência, projetando dispositivos eletrônicos e armazenamento de energia elétrica gerada a partir de todas as fontes de energia alternativas.

Nos cinco eletrodos, foram realizadas caracterizações eletroquímicas, morfológica e estruturais, que permitem o cálculo da capacitância específica do dispositivo, a evidência da presença de cada material contido na amostra e a comparação das cinco propostas de eletrodo quanto à capacidade de armazenamento de energia. Os testes foram realizados na temperatura ambiente de 25 °C com o mesmo potenciostato, imergindo os WE, RE e CE numa solução eletrolítica de 6 mol/L de KOH. Essa concentração de KOH, segundo

a literatura, é uma concentração adequada para que haja trocas de cargas na interface eletrodo/solução entre os eletrodos utilizados na configuração de 3 eletrodos (meia-célula) das análises eletroquímicas [59].

A topologia a dois eletrodos (célula-completa) também foi utilizada ao fim das análises eletroquímica para observar o comportamento do eletrodo fabricado em uma configuração de supercapacitor assimétrico. Essa configuração apresenta apenas dois eletrodos: catodo (óxido metálico dopado com nitreto de carbono grafítico) e anodo (eletrodo feito de 90% ou 9 mg de carbono ativado e 10% ou 1 mg de PVDF). Nesta topologia foram realizadas novamente as análises eletroquímicas: voltametria cíclica e carga-descarga galvanostática.

6.1- Resultado da análise estrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo – FESEM

Uma imagem micrométrica é gerada quando a amostra é submetida à técnica FESEM, permitindo observar o formato microscópico da estrutura do material, que pode ser semelhante a uma flor, fio, lâmina, esfera e outras formas [82, 83, 84]. A Fig.23 (a-d) apresenta a estrutura do nitreto de carbono grafítico puro e dos óxidos de cobre, manganês e cobalto, respectivamente, dopados com nitreto de carbono grafítico.

Os formatos apresentados nas imagens confirmam a presença dos materiais sintetizados neste trabalho, ao reproduzirem os respectivos e conhecidos padrões de estrutura [46]. A Fig. 23 (b) mostra o padrão estrutural obtido através do compósito de óxido de cobre com nitreto de carbono grafítico, o que permite identificar a presença de pequenas flores, semelhantes às flores de uma couve-flor, caracterizando, assim, o padrão estrutural dos óxidos de cobre e confirmando a presença deste material no revestimento [83]. O padrão deste material pode ser observado em uma aproximação de 10 μm, feita pelo equipamento FESEM.

Na Fig. 23 (c), pode-se observar o padrão estrutural obtido através do compósito de óxido de manganês com nitreto de carbono grafítico, em que se identifica o formato de pequenas nuvens, semelhantes a bolas de algodão, reproduzindo, assim, o padrão estrutural dos óxidos de manganês, o que confirma a presença deste material no revestimento

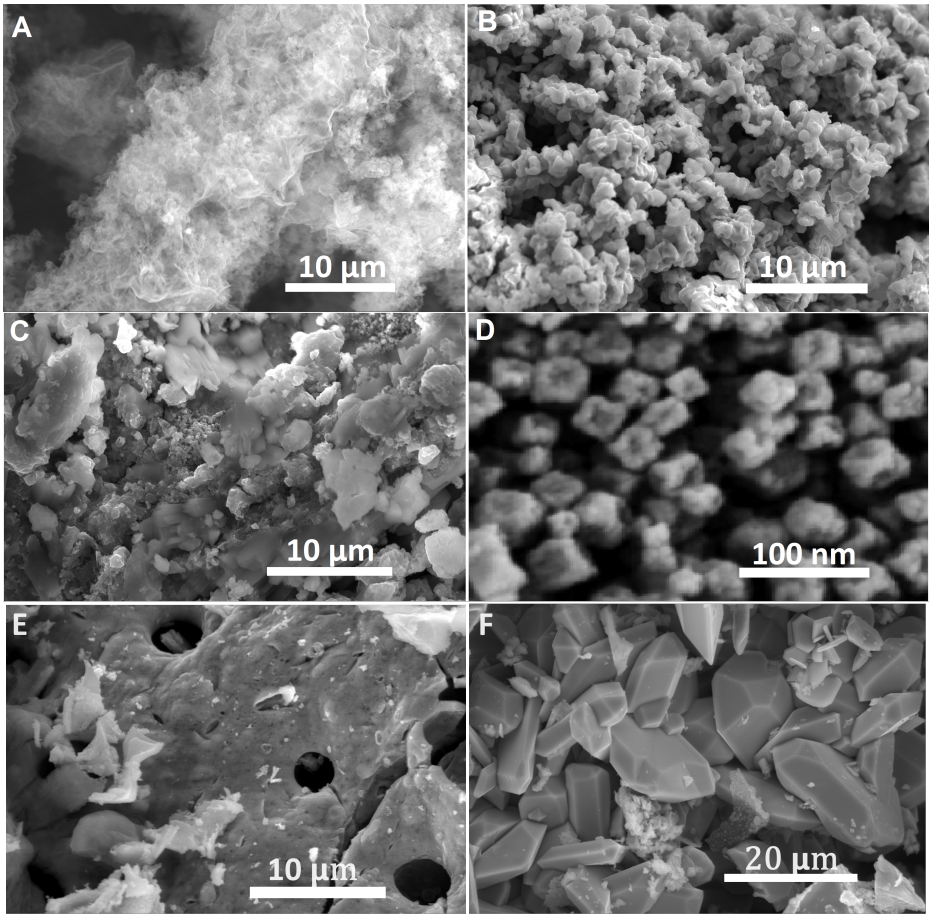


Figura 23 – Imagens obtidas através do FESEM: (a) do nitreto grafítico puro, (b) óxido de cobre(g-C_3N_4/CuO), (c) óxido de manganês (g-C_3N_4/Mn_2O_4), (d) óxido de cobalto (g-C_3N_4/CoO), (e) óxido de níquel (g-C_3N_4/NiO) e (f) óxido de ferro (g-C_3N_4/Fe_2O_3).

[84]. O padrão deste material pode ser observado também na aproximação de 10 μm, feita pelo equipamento.

A Fig. 23 (d) mostra o padrão estrutural obtido através do compósito de óxido de cobalto com nitreto de carbono grafítico. Nota-se a presença de pequenos cubos, semelhantes a cubos de gelo, exibindo, deste modo, o padrão estrutural dos óxidos de cobalto, e confirmando a presença deste material no revestimento [68]. O padrão deste material pode ser observado em uma aproximação de 100 nm, feita pelo equipamento.

Na Fig. 23 (e), pode-se observar o padrão estrutural obtido através do compósito de óxido de níquel com nitreto de carbono grafítico, em que se identifica o formato de folhas, demonstrando o padrão estrutural esperado dos óxidos de níquel, o que confirma a presença deste material no revestimento [102]. O padrão deste material pode ser observado na aproximação de 10 μm, feita pelo equipamento.

Já na Fig. 23 (f), pode-se observar o padrão estrutural obtido através do compósito

de óxido de ferro com nitreto de carbono grafítico, em que se identifica o formato de pequenos poliedros irregulares, semelhantes a cristais, demonstrando o padrão estrutural esperado dos óxidos de ferro, o que confirma a presença deste material no revestimento [103]. O padrão deste material pode ser observado na aproximação de 20 μm, feita pelo equipamento.

6.2- Resultados da análise estrutural por Difração de Raios-X - XRD

Através dos ângulos (2θ), torna-se possível a identificação da cristalinidade do material analisado pela técnica de XRD. Na Fig. 24 (a-f), são apresentados os gráficos do nitreto de carbono grafítico sem os óxidos metálicos e dos cinco óxidos metálicos dopados com nitreto de carbono grafítico. Pode-se observar que, de acordo com a angulação, registram-se picos característicos do padrão de cristalinidade dos materiais, confirmando assim a presença dos mesmos nas amostras deste trabalho [59].

A Fig. 24 (a) confirma a presença de um pico cristalino característico no ângulo de difração 2θ = 29,7° e o índice de Miller (002), apontando predomínio de C_3N_4 na amostra de nitreto de carbono grafítico puro, em acordo com a literatura [59, 60].

O resultado da análise estrutural por XRD do óxido de cobalto dopado com nitreto de carbono grafítico, apresentado na Fig. 24 (b), demonstrou a presença do óxido metálico através dos picos cristalinos característicos nos ângulos de difração 2θ = 31,0°, 36,5°, 44,5°, 59,4° e 65,3° nos planos (220), (222), (400), (511) e (440) [60, 25].

Na Fig. 24 (c), o resultado da análise por XRD do óxido de cobre revestido por nitreto de carbono grafítico demonstrou a presença do óxido metálico através dos picos característicos nos respectivos ângulos de difração 2θ = 35,6°, 38,7°, 48,8°, 66,3° e 68,1° e dos índices de Miller (-111), (111), (-202), (311) e (221)[35, 85, 25].

A Fig. 24 (d) mostra o espectro obtido para o óxido de manganês, em que podem ser observados, através do padrão cristalino, os picos de difração 2θ = 29,2°, 31,6°, 36,4°, 49,7° e 62,1° e e 66,3° e dos planos (112), (200), (211), (312), (224) e (400) evidenciados por meio da análise de difração por Raio-X (XRD). Esse resultado confirma a presença do óxido de manganês no compósito fabricado para o revestimento (g-C_3N_4/Mn_3O_4) [86, 87, 26].

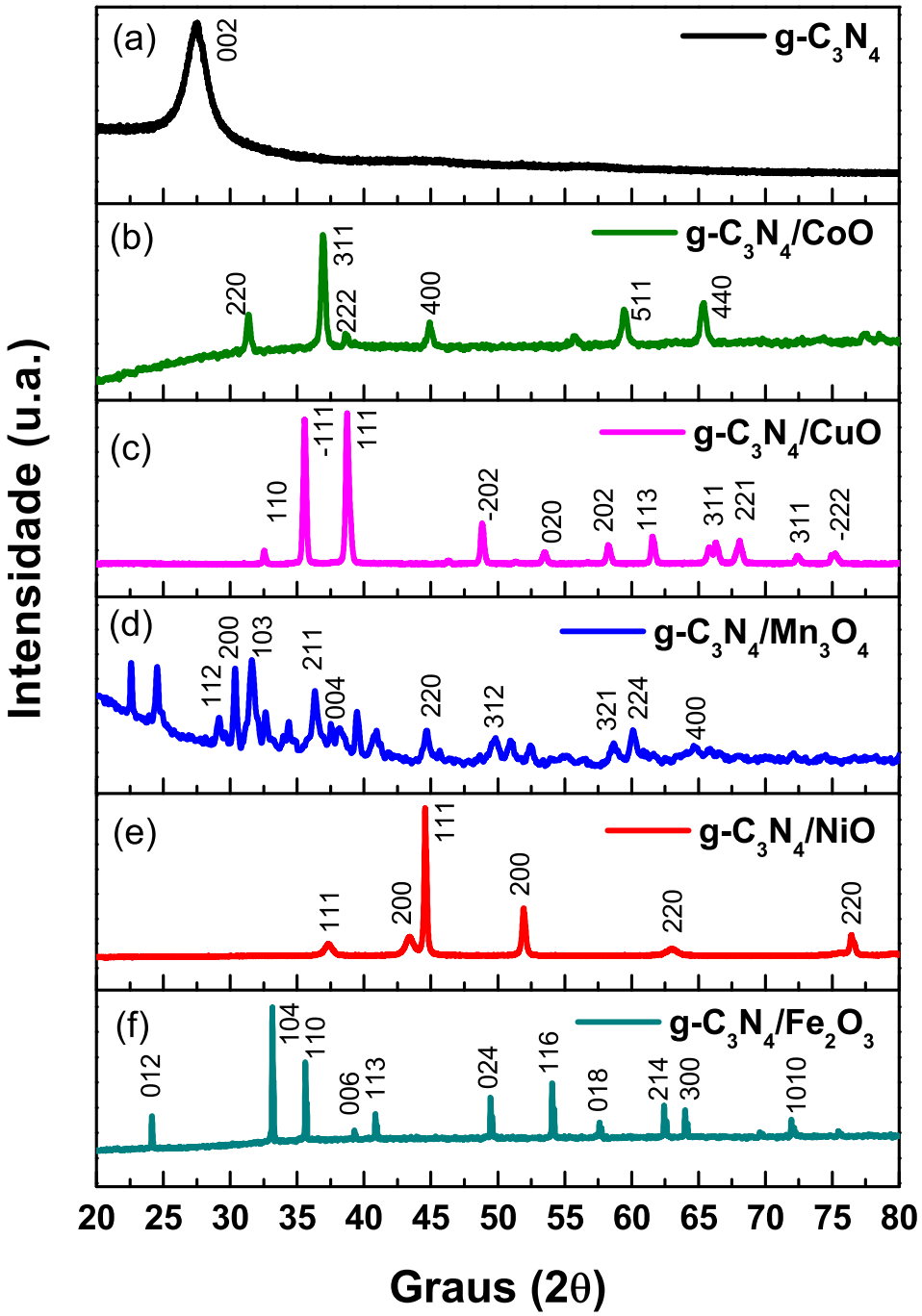


Figura 24 – Imagens obtidas da análise por XRD do (a) GCN (g-C_3N_4), (b) óxido de cobalto (g-C_3N_4/CoO), (c) óxido de cobre (g-C_3N_4/CuO), (d) óxido de manganês (g-C_3N_4/Mn_3O_4), (e) óxido de níquel (g-C_3N_4/NiO) e (f) óxido de ferro (g-C_3N_4/Fe_2O_3).

A Fig. 24 (e) mostra o padrão de g-C_3N_4/NiO por XRD, os valores 2θ de 37,4°, 43,3°, 63,1°, 75,5° e 79,6° correspondem com índices de Miller de (111), (200), (220), (311), e (222) foram claramente discerníveis e as posições de pico estão em boa sintonia com o NiO [Dados de COD de NIO 00–001- 1239] [27]. Além disso, o pico em 445°, 51,9°, 76,5° correspondente a (111), (200) e (220) que indicam que os compostos estavam na fase de impureza e as posições de pico são correspondentes ao Ni [JCPDS de Ni: 00–001-1260]. Isto indica que os nanocompósitos mantêm uma estrutura cristalina cúbica de NiO no seu estado como produzido.

Pode-se observar na Fig. 24 (f) o padrão de g-C_3N_4/Fe_2O_3 por XRD, contendo os valores 2θ de 24,1°, 33,3°, 35,5°, 39,2°, 40,7°, 49,4°, 54,1°, 57,6°, 63,9°, 64,2° e 72,0° que refletem os índices da estrutura Romboedral, e os picos são os padrões semelhantes a α-Fe_2O_3 [JCPDS: 00–33-0664] [27]. Neste composto, os índices de Miller foram (012), (104), (110), (006), (113), (024), (116), (018), (214), (300) e (101), respectivamente.

Todos os materiais ativos dos eletrodos fabricados atenderam aos ângulos e planos cristalinos de seus respectivos materiais de interesse segundo a literatura, mostrando a correta síntese de óxido metálico/GCN.

6.3- Resultados da Análise estrutural por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A análise estrutural por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é mais uma importante ferramenta de detecção das ligações químicas esperadas para cada material. As Figs. 25(a-e) exibem os espectros dos elementos químicos usados na composição dos supercapacitores. Através da análise da transmitância versus o número de onda, podemos identificar os componentes de cada eletrodo, manifestando-se através de suas ligações químicas.

Os picos apresentados pelos espectros de infravermelho mostram a presença dos óxidos metálicos, como os óxidos de cobalto, de cobre, de manganês, de níquel e de ferro, utilizados no revestimento dos eletrodos [88]. A presença do óxido de cobre (g-C_3N_4/CuO) pode ser identificada na Fig. 25 (a) pelo registro do pico localizado em 877, 1019 e 1107 cm^{-1}, demonstrando com clareza a presença desse óxido no preparado

de nitreto de carbono grafítico de óxido de cobre [89, 90, 91, 92]. A Fig.25 (b) mostra picos nos números de onda 611, 716 e 1045 cm^{-1}, confirmando, assim, a presença do nitreto de carbono grafítico de óxido manganês (g-C_3N_4/Mn_3O_4) [93, 94, 99, 100]. E, na Fig. 25 (c), podemos observar picos nos números 539, 644 e 1300 cm^{-1}, característicos das ligações do óxido de cobalto (g-C_3N_4/CoO), confirmando, portanto, a presença desse óxido na análise do nitreto de carbono grafítico de óxido de cobalto [95, 96, 97]. A Fig.26 (d) mostra picos nos números de onda 465 e 545 cm^{-1}, confirmando, assim, a presença do nitreto de carbono grafítico de óxido ferro (g-C_3N_4/Fe_2O_3) [93, 94, 104]. A presença do óxido de níquel (g-C_3N_4/NiO) pode ser identificada na Fig. 26 (e) pelos registros dos picos localizado em 425 e 800 cm^{-1}, demonstrando com a presença desse óxido no preparado de nitreto de carbono grafítico de óxido de níquel [89, 91, 92, 105].

Com isso, confirmamos que, para todos os 5 eletrodos, conseguimos observar os picos característicos de cada material.

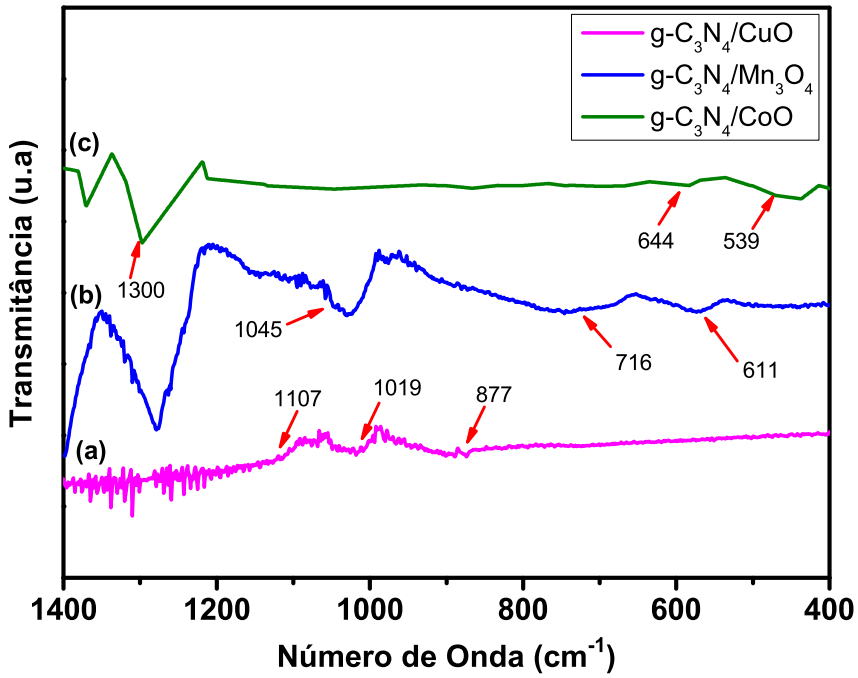


Figura 25 – Espectros obtidos através da análise por FTIR dos óxidos de (a) g-C_3N_4/CuO, (b) g-C_3N_4/Mn_3O_4, (c) g-C_3N_4/CoO. Os números de onda analisados estão compreendidos entre 1400 e 400 cm^{-1}.

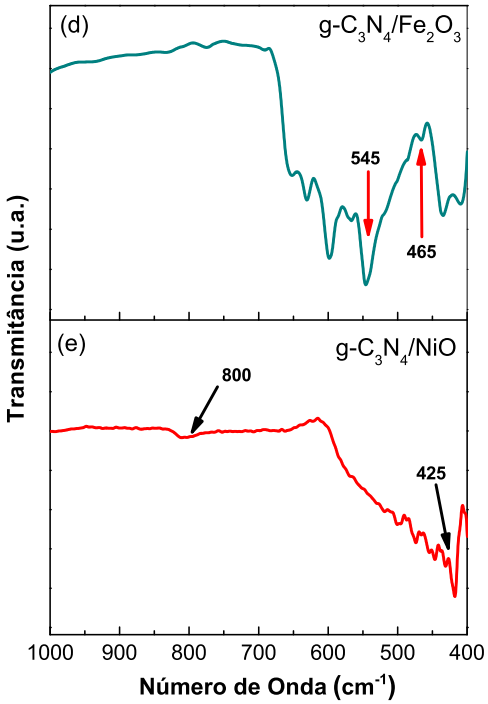


Figura 26 – Espectros obtidos através da análise por FTIR dos óxidos de (d) g-C_3N_4/Fe_2O_3 e (e) g-C_3N_4/NiO. Os números de onda analisados estão compreendidos entre 1000 e 400 cm^{-1}.

6.4- Espectroscopia de Raios X por por Dispersão em Energia - EDS

A análise por EDS também foi realizada e os seus resultados poderão ser observados na Figura 27. Na Figura 27(a), é apresentado o resultado referente ao nitreto de carbono grafítico (GCN) puro, onde os picos de carbono (C) e nitrogênio (N) indicam a presença do mesmo.

A Figura 27(b) mostra o resultado do óxido de cobre dopado com GCN, o que pode ser observado através dos picos de cobre (Cu), oxigênio (O) e carbono (C).

É possível observar a presença do óxido de manganês dopado com GCN através da Figura 27(c), conforme observa-se os picos salientes de manganês (Mn), oxigênio (O), carbono (C) e nitrogênio (N).

Na Figura 27(d), é apresentado o resultado referente ao óxido de níquel dopado com GCN, onde o pico de níquel (Ni), oxigênio (O) e carbono (C) indicam a presença do mesmo.

O óxido de ferro dopado com GCN também pode ser observado na análise da Figura 27(e), na qual são apresentados os picos de ferro (Fe), oxigênio (O) e carbono (C).

Os resultados da análise por EDS confirmam a presença dos materiais ativos propostos e a adequada fabricação dos óxidos metálicos dopados com o GCN.

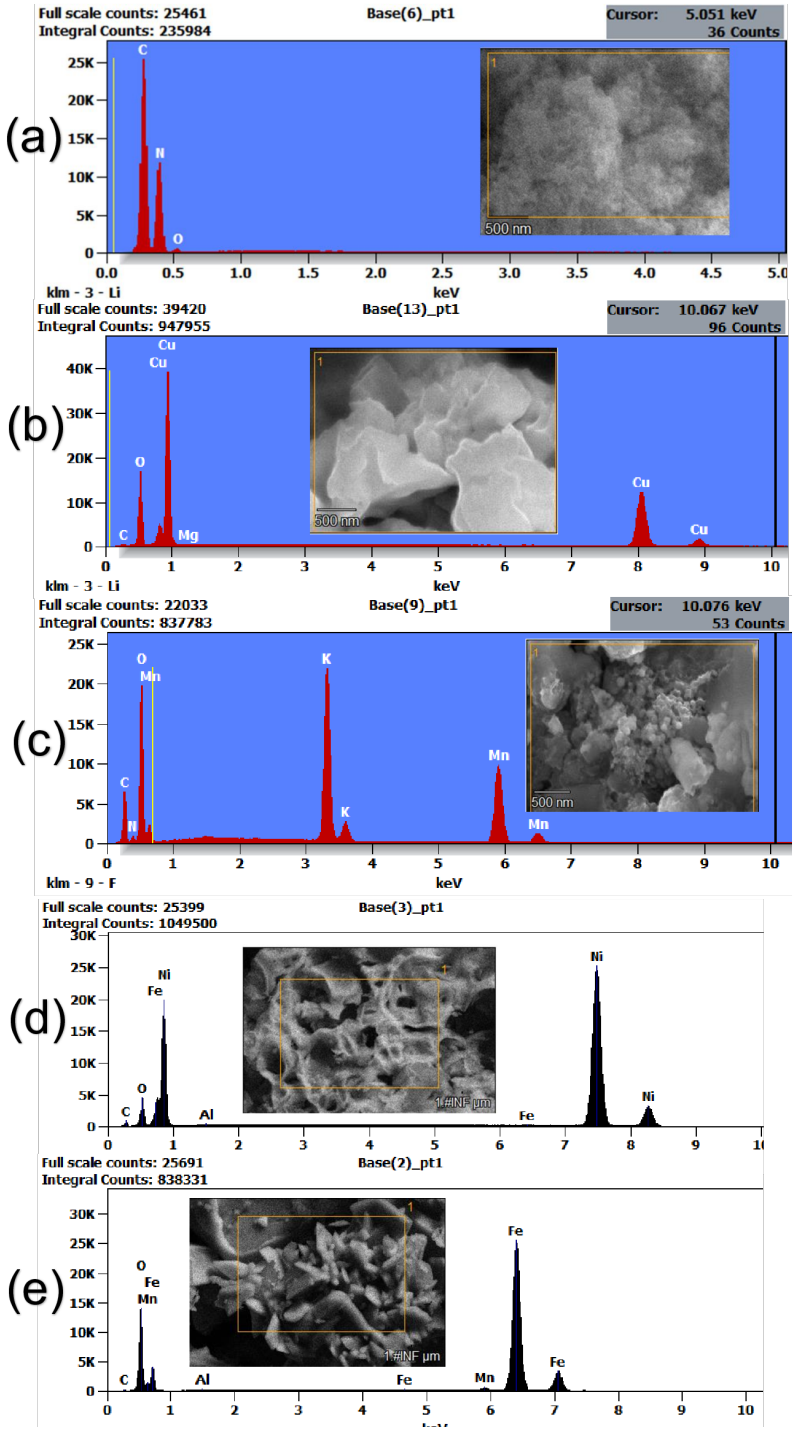


Figura 27 – Resultado da análise morfológica por EDS do (a) GCN puro, (b)GCN/CuO, (c) GCN/MnO, (d) GCN/NiO e (e) GCN/FeO.

6.5- Resultados da Voltametria Cíclica - Meia-Célula

No teste de voltametria, a princípio, houve um procedimento de aferição de estabilidade e estimulação do material ativo revestido no eletrodo e em contato com o eletrólito, através de uma varredura cíclica de 50 mV/s em janela de potencial entre 0 e 0,5 V.

A voltametria cíclica dos eletrodos revestidos de óxidos de cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro foi realizada em sequência, em taxas de varredura crescente, aplicadas a cada um dos cinco tipos de revestimento. As taxas de varredura para os óxidos de cobre, manganês e cobalto foram de 2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s, 50 mV/s e 100 mV/s, já para os óxidos de níquel e ferro foram de 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s e 150 mV/s, com resultados retratados nas Figs. 28, 29, 30, 31 e 32, respectivamente. A taxa de varredura foi acrescida até que não fosse mais possível identificar a presença dos picos de oxidação ou redução na voltametria. Por isso, nas análises dos óxidos de ferro e de níquel a maior taxa aplicada foi de 150 mV/s, o que difere da maior taxa de varredura aplicada nos outros óxidos analisados (100 mV/s). Nestes resultados, é notório o comportamento pseudocapacitivo dos materiais, percebido pela fácil distinção dos seus picos de oxidação e de redução [77], comprovando que o eletrodo demonstra boa aderência do revestimento.

A Fig. 28 mostra o comportamento para o óxido de cobre que, embora tenha iniciado sua resposta com uma corrente bem pequena na taxa de varredura de 2 mV/s, quando a taxa chega em 100 mV/s, sua corrente chega aproxima-se de 40 mA, demonstrando o comportamento característico do óxido metálico [78, 79].

Nas Figs. 28-32, o pico na parte positiva do eixo y, que descreve a corrente (mA), é o de oxidação, e o pico observado no eixo y negativo (valores negativos de corrente) é referente à redução.

Conforme a taxa de varredura aumenta até 100 mV/s, observa-se que os picos de oxidação ficam cada vez mais acentuados e deslocam-se para o lado direito do gráfico, como se pode observar na taxa máxima de varredura, onde o pico ocorre em torno de 0,36 V para o óxido de cobre (Fig. 28), no valor de 0,39 V para o manganês (Fig. 29), no valor de 0,38 V para o óxido de cobalto (Fig. 30), no valor de 0,58 V para o óxido de níquel (Fig. 31) e no valor de 0,56 V para o óxido de ferro (Fig. 32). Esse

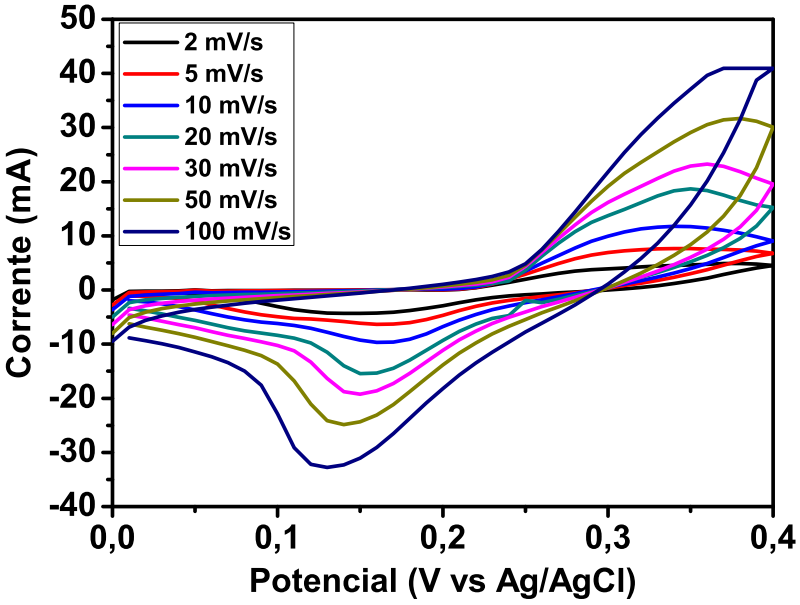


Figura 28 – Resultado da voltametria do CuO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO).

deslocamento do pico de oxidação ocorre pois ao aumentar a velocidade da taxa de varredura diminui-se a interação entre o íons do eletrólito e a superfície do eletrodo. Com isso, pode-se interpretar eletroquimicamente que houve um crescimento da resistência equivalente do sistema. Por sua vez, a janela de potência observada entre os picos de oxidação e redução é diretamente proporcional à resistência série equivalente do sistema. A resistência série equivalente do sistema engloba todas as resistências do sistema, ou seja, as resistências da solução, transferência de carga, eletrodo, cabos e conectores.

O pico inferior, que corresponde à redução, pode ser observado, também na taxa máxima de varredura: em torno de 0,12 V para óxido de cobre (Fig. 28), no valor de 0,08 V para óxido de manganês (Fig. 29), no valor de 0,17 V para óxido de cobalto (Fig. 30), no valor de 0,06 V para óxido de níquel (Fig. 31) e no valor de 0,03 V para óxido de ferro (Fig. 32). Esse comportamento indica que as reações de oxidação estão ocorrendo mais devagar, enquanto os picos de redução ocorrem mais rápido, indicando assim a irreversibilidade do experimento para taxas mais altas. Quanto mais rápida é a taxa de varredura, mais os picos de redução ocorrem à esquerda do eixo X do gráfico onde também encontra-se o eixo do Potencial (V). Isso significa que com o aumento da velocidade da taxa, reduz-se as interações entre os íons do eletrólito e o eletrodo, caraterizando-se assim um aumento da resistência série equivalente do sistema.

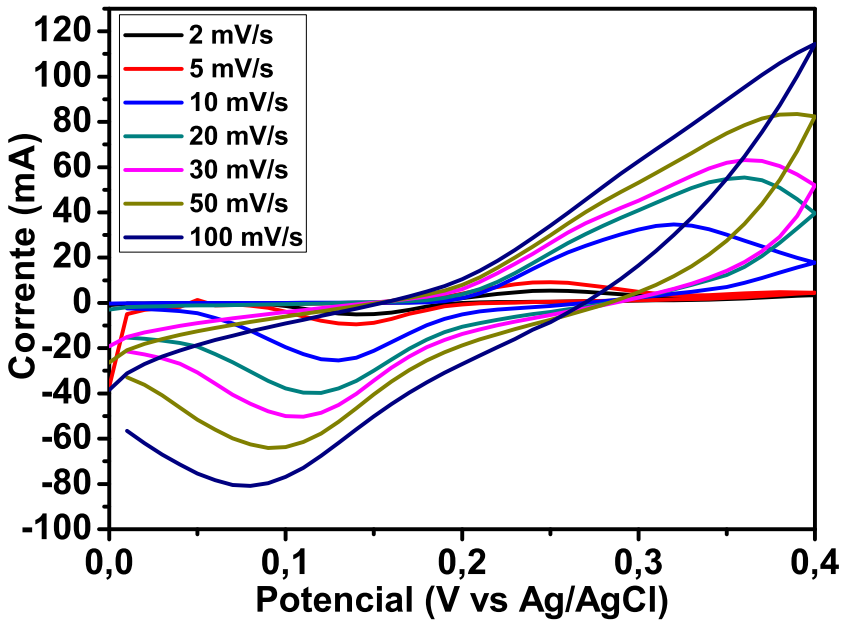


Figura 29 – Resultado da voltametria do Mn_3O_4 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/ Mn_3O_4).

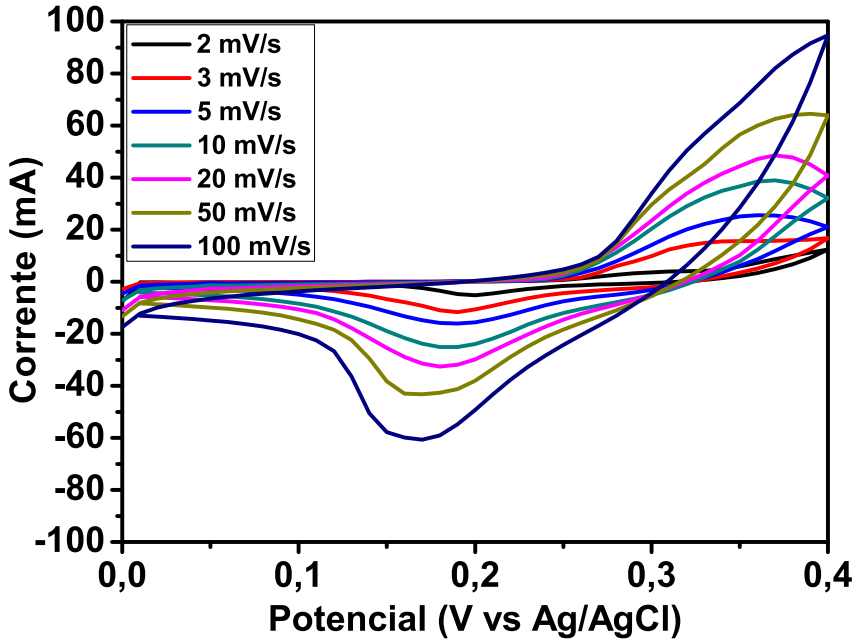


Figura 30 – Resultado da voltametria do CoO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO).

O óxido de cobre, cujo comportamento se exibe na Fig. 28, alcança uma corrente máxima em torno de 40 mA, a menor das cinco amostras. Ainda assim, apresenta um comportamento evolutivo em conjunto com a taxa de varredura. É importante observar a resposta do óxido de níquel, mostrada na Fig. 31, que alcançou cerca de 270 mA em seu pico de oxidação quando submetido a 150 mV/s, demonstrando assim o maior pico de corrente dos cinco materiais, ou seja, uma capacidade maior de entrega de corrente em janela de potencial semelhante.

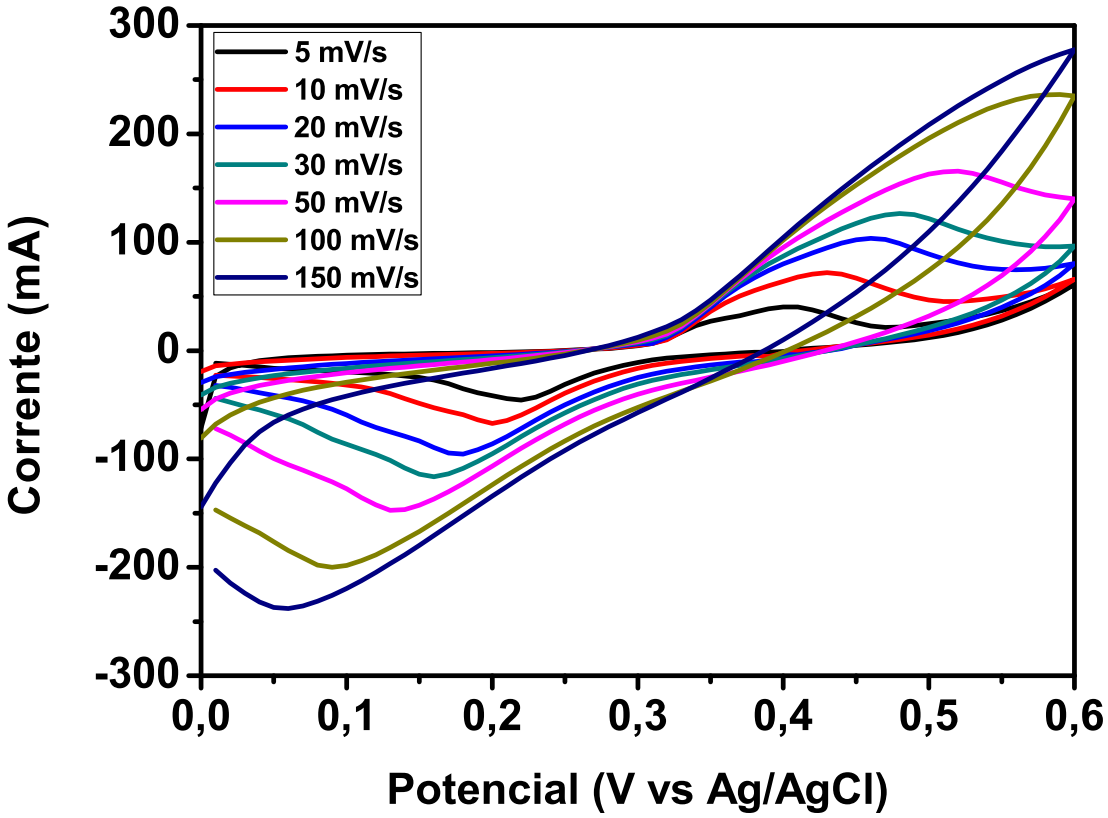


Figura 31 – Resultado da voltametria do NiO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO).

Os resultados dos gráficos de voltametria mostram que os potenciais de oxidação e redução são influenciados pela variação da composição metálica dos eletrodos. Através do teste de voltametria cíclica, foram observadas as propriedades faradaicas e a reversibilidade do material através dos picos de oxidação e redução, e também pode ser determinada a faixa de potencial em que elas ocorrem, inclusive em altas taxas de varredura.

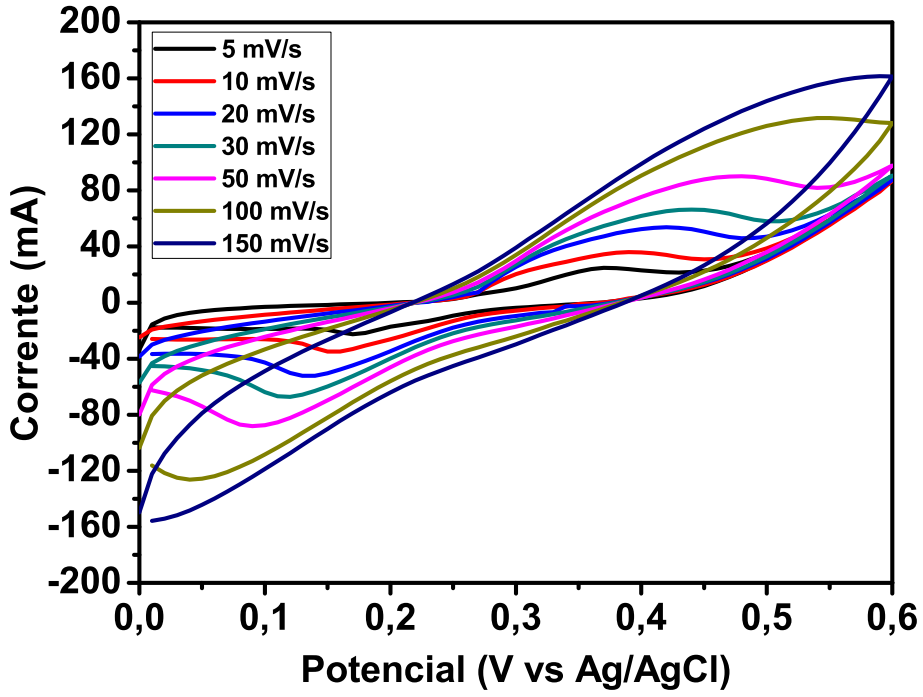


Figura 32 – Resultado da voltametria do Fe_2O_3 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3).

Abaixo são observadas as reações químicas de oxirredução que podem expressar o comportamento dos eletrodos durante a análise de voltametria cíclica: (1) g-C_3N_4/CoO; (2) g-C_3N_4/CuO; (3) g-C_3N_4/ Mn_3O_4; (4) g-C_3N_4/NiO; (5) g-C_3N_4/Fe_2O_3.

$$Co_3O_4 + OH^- + H_2O \leftrightarrow 3CoOOH + e^- \quad (1)$$

$$Cu_2O + 2OH^- \leftrightarrow 2CuO + H_2O + 2e^- \quad (2)$$

$$Mn_3O_4{\cdot}2H_2O + KOH \leftrightarrow 2MnOOH + Mn(OH)_3 + e^- \quad (3)$$

$$NiO + KOH \leftrightarrow NiOOH + K^+ + e^- \quad (4)$$

$$2Fe(OH)_2 + 2OH^- \leftrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O + 2e^- \quad (5)$$

As reações de oxirredução mencionadas expressam os comportamentos de oxidação e redução evidenciados por seus respectivos picos na voltametria. Todas as reações de (1-5) demonstram comportamentos pseudocapacitivos, o que contribui para o aumento das influências faradaicas na interface eletrólito-eletrodo. O aumento dessas influências contribui para a elevação do armazenamento de cargas. As reações de oxirredução foram realizas após vários ciclos de varredura para ativação eletroquímica

do sistema e estabilização do eletrodo. Com isso, a reação (2) do óxido de cobre mostra inicialmente a presença da mistura de Cu (II) com (Cu I), e de maneira semelhante, ocorre a reação (5) do óxido de ferro, obtendo inicialmente a mistura do Fe (II) com Fe (III) [25, 26, 27, 42, 43].

6.6- Resultados do Teste de Carga-Descarga Galvanostática - Meia-Célula

O teste de carga-descarga constitui-se em submeter os eletrodos ao processo de carga e descarga repetidas vezes, alterando-se apenas a densidade de corrente, e mantendo-se a janela de potencial já pré-determinada através das reações de oxidação e redução do material observadas na voltametria cíclica. Os eletrodos foram submetidos a vários testes de carga-descarga, com diferentes níveis de corrente, entre 0,5 a 10 A/g.

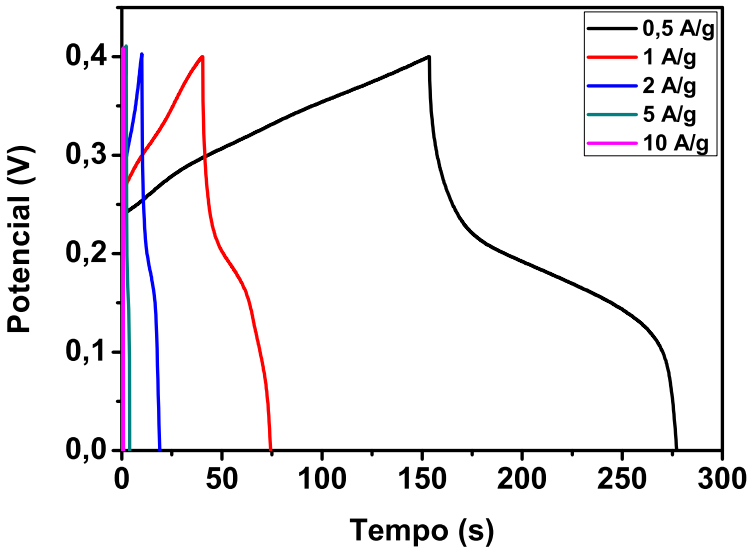


Figura 33 – Resultado da carga-descarga galvanostática do CuO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO), para diferentes densidades de corrente.

Na Fig. 33, é possível observar o carregamento do sistema através do percurso das curvas crescentes até o momento em que ocorre a quebra da mesma, em seguida inicia-se o seu percurso decrescente até cortar o eixo X (eixo do tempo(s)), o qual caracteriza o descarregamento do dispositivo. O tempo de percurso de todo crescimento da curva até o pico de quebra, é chamado de tempo de carregamento. O tempo do

percurso do pico ao encontro da curva decrescente com o eixo x é conhecido como tempo de descarga. Neste gráfico o eletrodo de óxido de cobre com nitreto de carbono grafítico alcançou 153,6 segundos de carregamento e 123,6 segundos de descarregamento, na densidade de 0,5 A/g e em um potencial de 0,4 V.

As Figs. 33-37 demonstram um comportamento decrescente de tempo de carga e descarga com o aumento da densidade de corrente para os eletrodos de CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3, respectivamente. Isso ocorre pois quanto maior for a densidade corrente demandada, maior quantidade de carga por segundos será solicitada da fonte para carregamento e, após, do supercapacitor para descarregamento, tornando assim o processo mais rápido. Aumentar a densidade de corrente é importante para aproximar o sistema do consumo de um circuito real, saindo daqueles níveis muito baixos de corrente (0,5 e 1 A/g) para valores próximos da corrente real de um circuito de dispositivo eletro-eletrônico (5 e 10 A/g). A Fig. 22 mostra o padrão de comportamento dos eletrodos de características EDLC e pseudocapacitiva, com isso pode-se observar através da análises de CD que o comportamento dos eletrodos de óxidos metálicos dopados com g-C_3N_4 é híbrido, combinando em sua carga/descarga os dois padrões segundo a literatura [45, 46, 54].

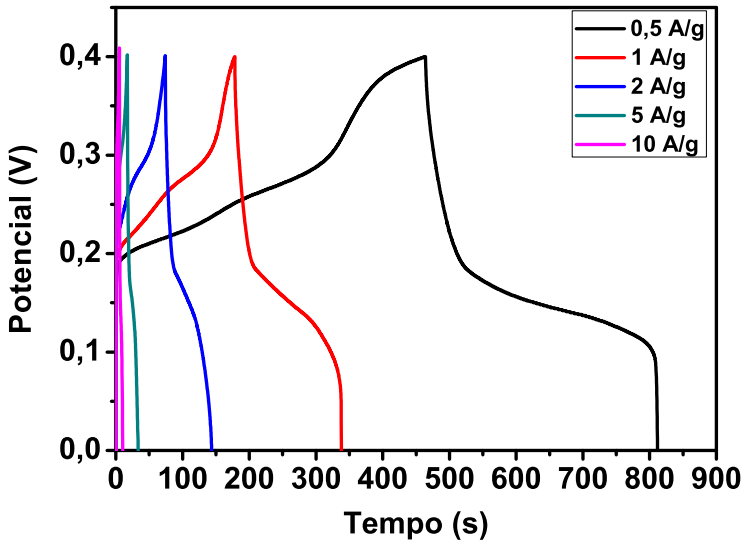


Figura 34 – Resultado da carga-descarga galvanostática do Mn_3O_4 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Mn_3O_4), para diferentes densidades de corrente.

Na Fig. 34, o eletrodo de óxido de cobre com nitreto de carbono grafítico obteve um gráfico de carregamento e descarregamento bem definido o qual, através da curva

de crescente alcançou 464 segundos de carregamento e da curva decrescente, 349 segundos de descarregamento. Tanto no carregamento quanto no descarregamento na densidade de 0,5 A/g e em um potencial de 0,4 V.

O rápido decrescimento do potencial (V) no início do ciclo de descarga está associado à resistência série equivalente do revestimento do substrato e da solução eletrolítica. Essa resistência diz respeito a todas as resistência presentes no sistema: resistência ôhmica, resistência de transferência de carga, resistência da solução, resistência dos cabos, resistência dos conectores e resistência dos eletrodos. Por outro lado, o tempo de carga e descarga está associado ao armazenamento e descarregamento dos elétrons. O eletrodo de óxido de cobre obteve o menor tempo de carregamento e descarregamento dentre os eletrodos analisados. O óxido de manganês e óxido de cobalto apresentaram comportamento de carga e descarga bem similares com relação aos seus tempos de carregamento e descarregamento, destacando-se uma descarga um pouco mais longa do óxido de cobalto.

Na Fig. 35, o eletrodo de óxido de cobalto com nitreto de carbono grafítico obteve uma gráfico de carregamento e descarregamento bem definido o qual através da curva de crescente alcançou 475,2 segundos de carregamento e da curva decrescente, 366,6 segundos de descarregamento. Ambos na densidade de 0,5 A/g e em um potencial de 0,4 V.

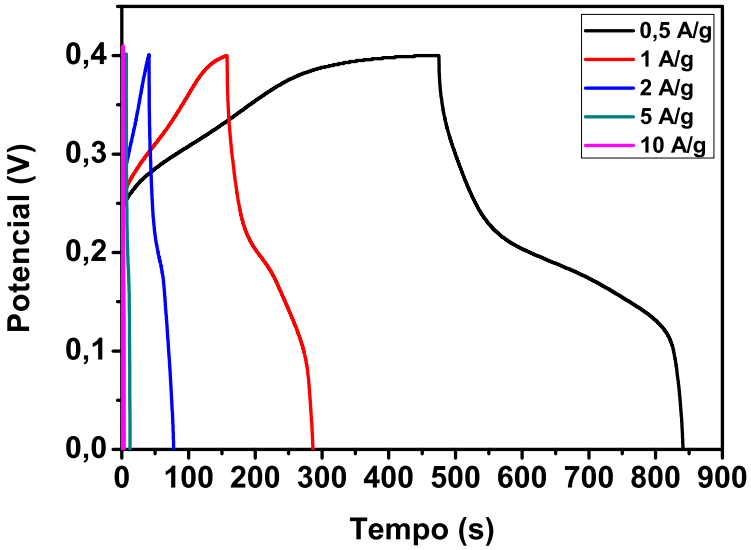


Figura 35 – Resultado da carga-descarga galvanostática do CoO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO), para diferentes densidades de corrente.

O eletrodo de óxido de níquel apresentou um excelente comportamento, quando comparado aos outros cinco eletrodos (CuO, Mn_3O_4, CoO e Fe_2O_3), pois possui cerca de 5 vezes mais tempo de descarga que o eletrodo de óxido de cobre com o menor tempo de descarga. O eletrodo de NiO alcançou o tempo de descarga de 734 segundos, diante da menor densidade de corrente testada (0,5 A/g), demonstrando assim maior acúmulo de cargas e um comportamento mais próximo ao das baterias. Essa alta capacitância específica ocorre pois a estrutura porosa das nanofolhas do óxido níquel em conjungo com GCN aumentam a dispersão espacial, resultando em uma maior área de superfície e um melhor transporte de massa, garantindo um fornecimento estável de íons para reações faradaicas [23].

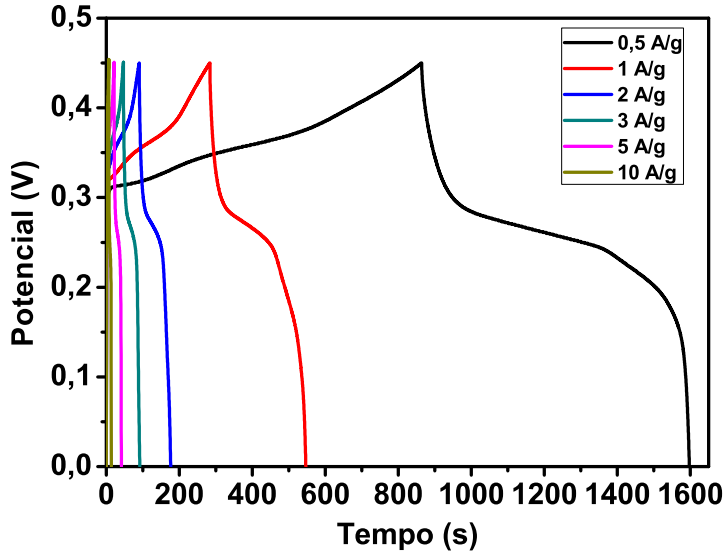


Figura 36 – Resultado da carga-descarga galvanostática do NiO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO), para diferentes densidades de corrente.

O eletrodo de óxido ferro obteve valores expressantes de tempo de carregamento e descarregamento, assim como o óxido de níquel. O seu tempo de descarga foi de 558 segundos na densidade de corrente de 0,5 A/g, demonstrando ser o segundo eletrodo com melhor armazenamento de cargas diante dos cinco eletrodos analisados.

A Fig. 38 mostra a comparação entre os 5 eletrodos a uma densidade de corrente de 0,5 A/g, para a qual todos os eletrodos apresentaram o maior tempo de descarga quando comparados às outras densidade de corrente.

Além do tempo total de carga ou descarga do eletrodo, o valor da capacitância específica depende de outros fatores, como tamanho do íon na solução eletrolítica, reação

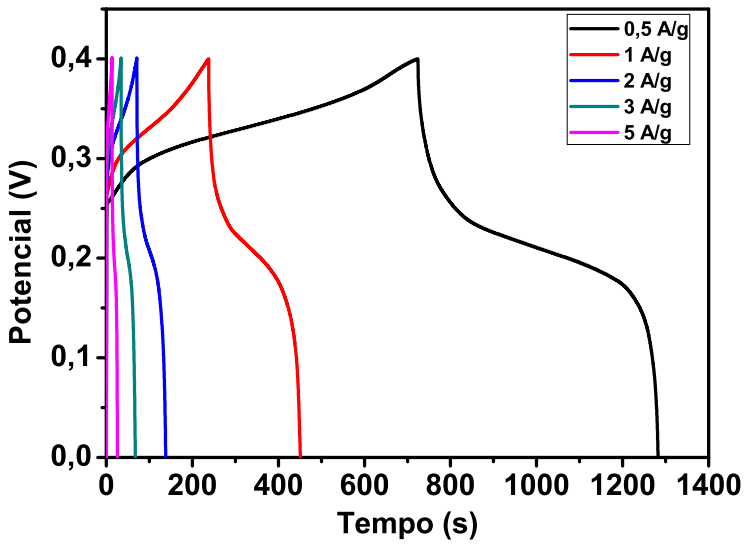


Figura 37 – Resultado da carga-descarga galvanostática do Fe_2O_3 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3), para diferentes densidades de corrente.

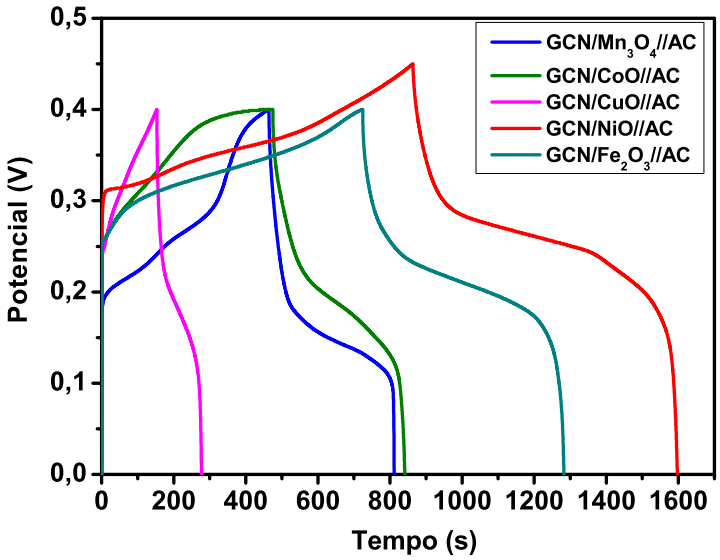


Figura 38 – Resultado da carga-descarga galvanostática comparativa entre o CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3 dopados com o nitreto de carbono grafítico, submetidos à densidade de corrente de 0,5 A/g.

química de oxidação e redução, entre outras variáveis, como a otimização eletrolítica e a sua concentração. Pode-se calcular a capacitância específica (C_{es}) de cada um dos eletrodos conforme a Eq. (3):

$$C_{es} = \frac{i.\Delta t}{\Delta V.m}\,, \tag{3}$$

onde i é a corrente (mA) (2, 4, 8, 12, 20 e 40 mA) aplicada no teste de carga e descarga dos eletrodos de CuO, MnO e CoO e (3, 6, 12, 18, 30 e 60 mA) dos eletrodos de NiO e Fe_2O_3; ΔV é a diferença de potencial (V) (0,4 V) (exceto no NiO) e (0,45 V) (apenas no NiO) observada a partir do pico de início da descarga do supercapacitor até o fim da descarga do eletrodo, como mostra o teste de carga e descarga; m é a massa do revestimento (g) (aproximadamente 4 mg) para o CuO, Mn_3O_4 e CoO e (aproximadamente 6 mg) para o NiO e Fe_2O_3; e Δt é o tempo de descarga (s) do eletrodo, também obtido no teste de carga e descarga. A diferença de potencial aplicada nesta análise foi escolhida a partir da diferença de potencial observada entre os picos de oxidação e redução na voltametria.

Na Fig. 39 o eletrodo de g-C_3N_4/CuO alcançou 154,5 F/g na densidade de corrente 0,5 A/g que foi a menor dentre os cinco eletrodos, enquanto que os eletrodos de g-C_3N_4/Mn_3O_4 e g-C_3N_4/CoO apresentaram respectivamente capacitâncias específicas moderadas de 436,3 e 458,3 F/g na mesma densidade de corrente. Além da boa capacitância específica, o g-C_3N_4/Mn_3O_4 também demonstrou a melhor estabilidade ao aumento de densidade de corrente quando comparado aos outros quatro eletrodos, conseguindo manter 28,7% da sua capacitância específica inicial na densidade de 10 A/g. A boa estabilidade do óxido manganês ocorre pois a sua dopagem com o nitreto de carbono grafítico contribui na otimização de parâmetros como a condutividade elétrica, área de superfície, tamanho das partículas e estrutura dos poros [23].

O eletrodo de g-C_3N_4/NiO, assim como nas análises eletroquímicas anteriores, demonstrou-se um material promissor no estudo de supercapacitores, exibindo mais uma característica relevante, pois sua capacitância específica alcançou 815,6 F/g em condições muito próximas dos outros materiais; porém sua estabilidade não foi suficiente para manter esse valor de capacitância específica, reduzindo-a a 146,7 F/g para uma densidade de corrente de 10 A/g, como mostra a Fig. 39. Já o eletrodo de g-C_3N_4/Fe_2O_3 também obteve uma alta capacitância específica alcançando 697,5 F/g na densidade de corrente de 0,5 A/g, e sua estabilidade também não o permitiu manter esse alto valor obtendo uma capacitância especifica ainda inferior ao g-C_3N_4/Mn_3O_4 diante de uma densidade de corrente de 2 A/g.

Em resumo, os eletrodos de óxido de níquel e óxido de ferro obtiveram capa-

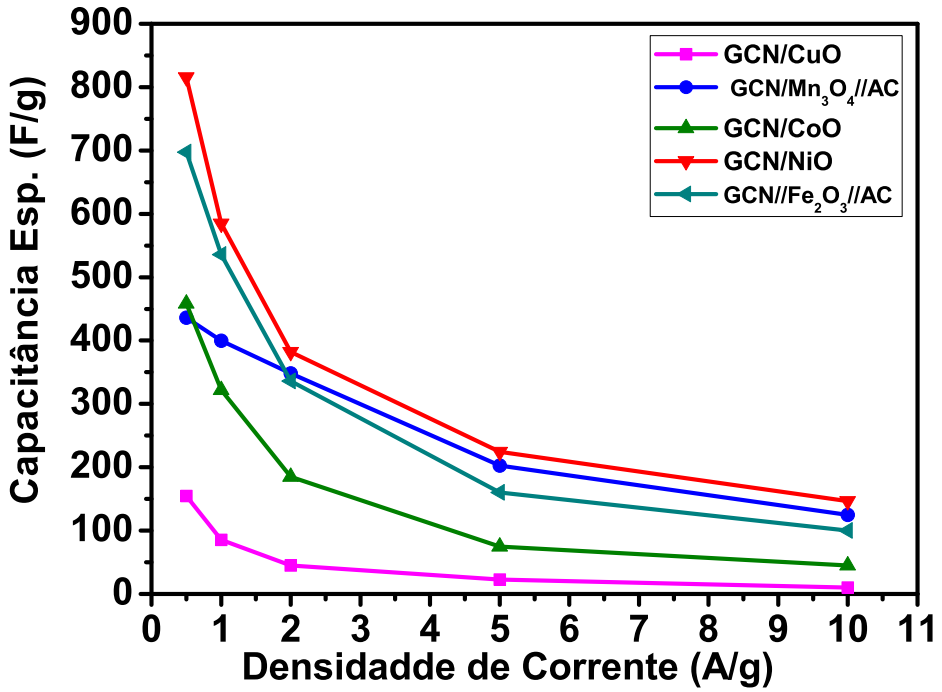


Figura 39 – Resultado comparativo da capacitância específica do CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3 dopados com o nitreto de carbono grafítico.

citâncias específicas muito superiores aos outro três eletrodos e o eletrodo de óxido de cobre obteve o menor valor dentro os cinco eletrodos. Entretanto, ao analisar a estabilidade durante o aumento de densidade de corrente a partir de 0,5 A/g até 10 A/g, o eletrodo de óxido manganês obteve a maior estabilidade e em seguida os eletrodos de óxido de níquel, óxido de ferro, óxido de cobalto e óxido de cobre, respectivamente. O eletrodo de manganês também manteve a maior quantidade de capacitância específica quando comparado o seu valor na densidade corrente de 0,5 A/g e de 10 A/g, chegando a 28,7 %, já os eletrodos de óxido níquel, óxido de ferro, óxido de cobalto e óxido de cobre alcançaram respectivamente 18%, 14,3%, 9,8% e 6,5%.

6.6.1 Resultados da Eficiência Coulômbica

Outra forma de observar a eficiência de um eletrodo de trabalho (WE) é através da eficiência coulômbica (η_{Coul}). O cálculo percentual da eficiência coulômbica é dado

através do quociente entre o tempo de descarga e o tempo de carga multiplicado por 100, conforme demonstra a Eq. (4):

$$\eta_{Coul}(\%) = \frac{T_{des}}{T_{car}} \times 100 \ , \tag{4}$$

onde T_{des} é o tempo de descarga e T_{car} é o tempo de carga.

Os valores dessa eficiência permitem observar as influências das reações químicas secundárias (irreversíveis) em comparação com as reações reversíveis de carga/descarga. Quanto mais próximo de 100% o valor da eficiência, menores serão as influências de reações indesejadas e mais adequadas serão as condições de carga e descarga do eletrodo analisado [80]. Os resultados obtidos na eficiência coulômbica, bem como outros valores estão sintetizados nas Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados eletroquímicos de cada um dos cinco eletrodos submetidos à densidade de corrente de 0,5 (A/g).

Eletrodos (WE)	m (mg)	C_{es} (F/g)	T_{car} (s)	T_{des} (s)	η_{Coul} (%)
GCN - CuO	$4 \pm 0{,}1$	$154{,}5 \pm 8{,}0$	153,6	$123{,}6 \pm 10{,}0$	$80{,}5 \pm 3{,}5$
GCN - Mn_3O_4	$4 \pm 0{,}1$	$436{,}3 \pm 20{,}0$	464	$349{,}0 \pm 15{,}0$	$75{,}2 \pm 3{,}0$
GCN - CoO	$4 \pm 0{,}1$	$458{,}3 \pm 22{,}0$	475,2	$366{,}6 \pm 17{,}0$	$77{,}1 \pm 3{,}0$
GCN - NiO	$6 \pm 0{,}1$	$815{,}6 \pm 36{,}0$	864	$734{,}0 \pm 28{,}0$	$85{,}0 \pm 4{,}0$
GCN - Fe_2O_3	$6 \pm 0{,}1$	$697{,}5 \pm 31{,}0$	722	$558{,}0 \pm 24{,}0$	$77{,}3 \pm 3{,}0$

Na Tabela 2, pode-se observar diferentes características elétricas dos cinco eletrodos de óxido metálico (CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3) dopados com nitreto de carbono grafítico, submetidos à densidade de corrente de 0,5 A/g. Esse valor de densidade de corrente foi escolhido pois contribuiu para a maior capacitância específica calculada em cada um dos eletrodos analisados. A massa dos materiais ativos dos eletrodos de óxido de níquel e óxido de ferro são 1/3 maior que a massa dos outros eletrodos analisados, permitindo uma área maior de contato do eletrodo de trabalho com o eletrólito. Esse aumento de área se dá pelas propriedades estruturais destes materiais e que contribui para o melhor armazenamento dos elétrons livres. A capacitância específica do eletrodo de óxido de níquel é superior à capacitância dos outros eletrodos, tendo o eletrodo de óxido de ferro a segunda maior capacitância. O eletrodo de óxido de cobalto obteve capacitância específica um pouco maior que o óxido de manganês e consideravelmente inferior ao óxido de ferro. Já o eletrodo de cobre obteve o menor valor de capacitância

específica de todos os cinco eletrodos.

A capacitância específica é diretamente proporcional ao tempo de descarga (T_{des}), conforme Eq. (3), por isso o eletrodo de óxido de níquel também possui o maior tempo de descarga dentre os cinco eletrodos. Porém, a eficiência coulômbica do eletrodo de óxido de cobre despontou como a segunda maior eficiência entre os eletrodos, ou seja, 80,5%, sendo superada apenas pela eficiência do eletrodo de óxido de níquel (85%). A boa eficiência do cobre está relacionada à sua alta condutividade elétrica, a qual contribui para a diminuição das perdas térmicas nas reações. Ainda na densidade de corrente de 0,5 A/g, o eletrodo de óxido de manganês obteve o menor valor de eficiência coulômbica, apresentando 75,2%. Todos os cinco eletrodos apresentaram valores promissores de eficiência coulômbica aplicados a supercapacitores.

6.7- Resultados do Teste de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS

O comportamento eletroquímico dos materiais utilizados frequentemente depende de reações eletroquímicas que podem ocorrer entre a superfície do eletrodo e o eletrólito. Como exemplo dessas reações, podem-se salientar principalmente as reações faradaicas. As reações faradaicas são reações de oxidação ou redução de espécie eletroativa que correm na interface eletrodo-eletrólito devido ao fluxo de corrente que atravessa a dupla camada do sistema. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) permite identificar o processo eletroquímico que pode ocorrer durante a carga e descarga dos supercapacitores. As Figs. 40 (a-e) ilustram esse processo.

A partir da EIS, é possível relacionar as reações eletroquímicas com parâmetros elétricos, o que permite simular o circuito elétrico equivalente. Esta simulação é conhecida como circuito de Randles conforme observado anteriormente na subseção 5.2.2. Desta maneira, é possível determinar a resistência do eletrólito, a resistência equivalente em série e outros parâmetros importantes.

As Figs. 40 (a-e) apresentam o comportamento do diagrama de Nyquist dos cinco eletrodos de óxido metálico (cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro), em que é possível identificar duas regiões: uma semicircular (zoom) e outra linear. Pode-se observar, onde o gráfico corta o eixo horizontal (x), no início do semicírculo, a resistência ôhmica. A

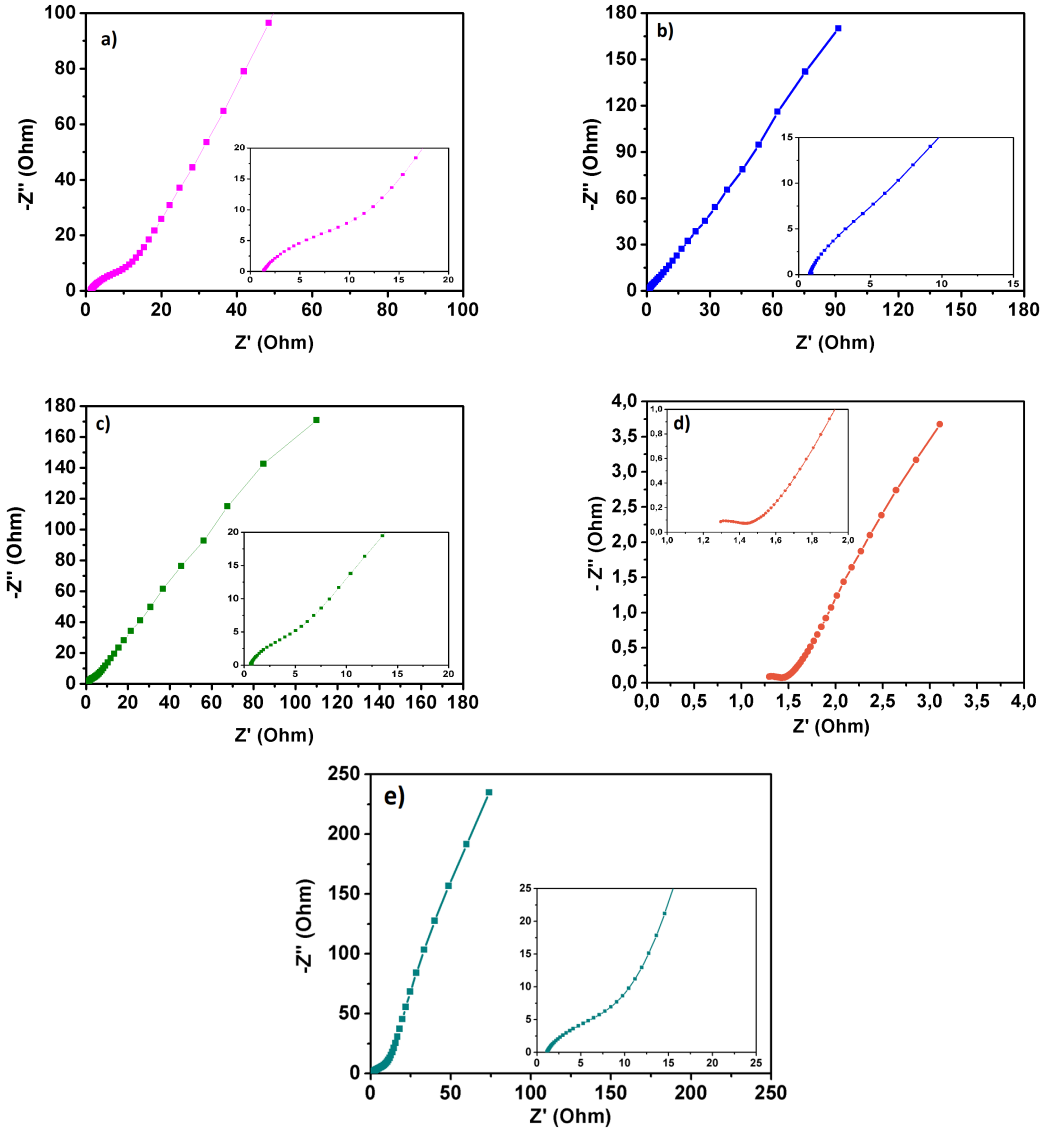


Figura 40 – Resultado do Diagrama de Nyquist da análise por EIS dos eletrodos de (a) g-C_3N_4/CuO, (b) g-C_3N_4/Mn_3O_4, (c) g-C_3N_4/CoO, (d) g-C_3N_4/NiO e (e) g-C_3N_4/Fe_2O_3.

máximo. A tensão CA utilizada na análise para a excitação do sistema foi de 5 mV.

Os resultados eletroquímicos de densidade de corrente, capacitância específica, resistência ôhmica, resistência de transferência de carga, capacitância de dupla camada e impedância de Warburg, estão apresentados na Tabela 3.

Como pode ser visto, o eletrodo g-C_3N_4/Mn_3O_4 apresenta um ângulo de fase maior que 45°, indicando maior influência da capacitância equivalente, diferentemente do eletrodo g-C_3N_4/CuO, que mostrou um ângulo de fase próximo de 45°, o que indica uma maior influência da resistência equivalente do material. Por sua vez, o eletrodo

Tabela 3 – Resultados eletroquímicos.

Eletrodo (WE)	Eletrólito (mol/L)	J (A/g)	C_{es} (F/g)	R_e (Ω)	R_{tc} (Ω)	C_{dc} (mF)	Z_W (Ω)
GCN-CuO*	6 M KOH	0,5	154,5 $\pm$13	1,3 $\pm$ 0,2	7,6 $\pm$ 1,4	2,5$\pm$0,5	3,6$\pm$0,2
GCN-Mn_3O_4*	6 M KOH	0,5	436,3 $\pm$21	1,1 $\pm$ 0,1	8,4$\pm$0,8	1,3$\pm$0,3	9,3$\pm$0,5
GCN-CoO*	6 M KOH	0,5	458,3 $\pm$ 22	1,0 $\pm$0,1	3,8$\pm$0,8	0,6$\pm$0,1	13$\pm$0,7
GCN-NiO*	6 M KOH	0,5	815,6 $\pm$ 40	1,3 $\pm$0,2	2,6$\pm$0,5	1,1$\pm$0,2	15,5$\pm$0,6
GCN-Fe_2O_3*	6 M KOH	0,5	697,5 $\pm$ 35	1,2 $\pm$0,1	2,3$\pm$0,4	1,4$\pm$0,3	9,7$\pm$0,5
$CuCo_2O_4$[a]	3 M KOH	1,0	338,0	1,2	23,1	-	-
MnO/C[b]	1 M $NaSO_4$	0,1	378,0	3,2	3,4	-	-
CNF/NiO[c]	6 M KOH	0,5	674,0	0,3	0,5	-	-
O-Fe_2O_3[d]**	1 M Na_2SO_4	0,5	309,0	$2,6$	2,9	-	-
GCN-CuO[e]	3 M KOH	0,5	55,5 $\pm$3	1,3 $\pm$ 0,2	8,2$\pm$0,1	0,2$\pm$0,1	5,4$\pm$0,3
GCN-Mn_3O_4[e]	3 M KOH	0,5	61,0 $\pm$3	1,1 $\pm$ 0,1	9,2$\pm$0,1	7,3$\pm$1,4	2,8$\pm$0,2
GCN-CoO[e]	3 M KOH	0,5	423,0 $\pm$ 20	1,0 $\pm$0,1	4,5$\pm$0,1	5,3$\pm$1	15$\pm$0,8
Erro (%)**	-	-	-	1,2	3,8	4,1	5,3

*Este trabalho, [a][81], [b][101], [c][102], [d][103], [e][98], **@PANI, **de ajuste das grandezas elétricas simuladas na EIS deste trabalho.

de g-C_3N_4/CoO apresentou ângulo de faseo superior a 45°, também demonstrando possuir maior influência da capacitância equivalente. Isso confirma a maior capacitância específica do eletrodo de cobalto quando comparado capacitância do eletrodo de cobre. Os eletrodos de g-C_3N_4/NiO e g-C_3N_4/Fe_2O_3 também obtiveram em alta frequências ângulos de difusão superiores a 45°, demonstrando boas influências capacitivas, o que justificam os seus altos valores de capacitância específica: (815,6) e (697,5) F/g, respectivamente.

A Tabela 3 mostra, para a densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}, os maiores valores de capacitância específica obtidos através das análises eletroquímicas dos cinco eletrodos de óxidos metálicos, comparando-os com os resultados da literatura [81, 98, 101]. O eletrodo de óxido de níquel dopado com nitreto de carbono grafítico obteve o maior valor de capacitância específica (815,6 F/g) entre os cinco eletrodos analisados e também apresenta capacitância superior 17,4% ao eletrodo de CNF/NiO (674 F/g) presente no artigo de Sun et al [102]. Na mesma tabela, vale ressaltar os valores alcançados da resistência ôhmica (R_e), resistência de transferência de carga (R_{tc}) e impedância de Warburg (Z_w), obtidos através da espectroscopia por impedância (EIS) e circuito equivalente de Randles de cada eletrodo, conforme mostrado anteriormente. A R_{tc} representa a resistência na interface eletrodo-eletrólito, então quanto menor for essa resistência maior será a corrente fluindo pela interface. Com isso, os experimentos com

eletrodos de óxido de níquel e ferro que alcançaram menor R_{tc} (2,6 e 2,3 Ω) tendem a armazenar mas cargas do que os outros eletrodos analisados. A Z_W está associada processo de difusão eletrônica e influência diretamente na capacitância específica, por isso é possível notar que o eletrodo de óxido de níquel obteve a maior Z_W (15,5 Ω) e também a maior capacitância específica (815,6 F/g). Todos os eletrodos da tabela foram submetidos a tratamento térmico e apresentam resultados de capacitância específica a partir da análise de carga-descarga na topologia a três eletrodos (meia-célula).

6.8- Resultados da Voltametria Cíclica - Célula-Completa

Nesta subseção e na seguinte poderão ser observadas as análises eletroquímicas de Teste de Voltametria Cíclica (CV) e Teste de Carga e Descarga (CD) na topologia a dois eletrodos (célula-completa), respectivamente.

Através da voltametria serão observadas as reações de oxidação e redução do supercapacitor. Entretanto, antes da voltametria, houve um procedimento de aferição de estabilidade e estimulação do material ativo revestido no eletrodo e em contato com o eletrólito, através de uma varredura cíclica de 50 mV/s em janela de potencial entre 0 e 1,6 V.

Em sequência, a voltametria cíclica dos eletrodos revestidos de óxidos de cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro foi realizada, em taxas de varredura crescente, aplicadas a cada um dos cinco tipos de revestimento. As taxas de varredura para os óxidos metálicos dopados com nitreto de carbono grafítico foram de 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s e 150 mV/s, com resultados retratados nas Figs. 41, 42, 43, 44 e 45 respectivamente. Nestes resultados, pode-se notar o comportamento pseudocapacitivo dos materiais, percebido pela fácil distinção dos seus picos de oxidação e de redução [77], demonstrando que o eletrodo apresenta boa aderência ao revestimento.

A Fig. 41 mostra o comportamento para o óxido de cobre que, embora tenha iniciado sua resposta com uma corrente bem pequena na taxa de varredura de 5 mV/s, quando a taxa chega em 150 mV/s, sua corrente chega aproxima-se de 40 mA, demonstrando o comportamento característico do óxido metálico [78, 79].

Nas Figs. 41-45, o pico na parte positiva do eixo y, que descreve a corrente (mA),

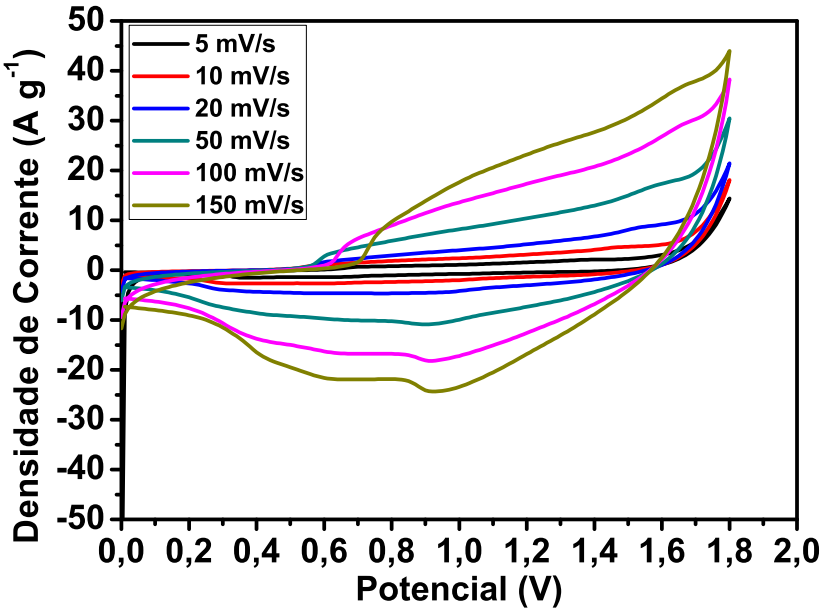


Figura 41 – Resultado da voltametria do CuO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO//AC).

é o de oxidação, e o pico observado no eixo y negativo (valores negativos de corrente) é referente à redução.

Conforme a taxa de varredura aumenta até 150 mV/s, observa-se que os picos de oxidação ficam cada vez mais acentuados e deslocam-se para o lado direito do gráfico, como se pode observar: na taxa máxima de varredura, o pico ocorre em torno de 1,6 V para o óxido de cobre (Fig. 41), no valor de 1,6 V para o manganês (Fig. 42), no valor de 1,0 V para o óxido de cobalto (Fig. 43), no valor de 1,5 V para o óxido de níquel (Fig. 44) e no valor de 1,5 V para o óxido de ferro (Fig. 45).

O pico inferior, que corresponde à redução, pode ser observado, também na taxa máxima de varredura: em torno de 0,7 V para óxido de cobre (Fig. 41), no valor de 0,9 V para óxido de manganês (Fig. 42), no valor de 1,0 V para óxido de cobalto (Fig. 43), no valor de 0,7 V para óxido de níquel (Fig. 44) e no valor de 0,5 V para óxido de ferro (Fig. 45). Esse comportamento indica que as reações de oxidação estão ocorrendo mais devagar, enquanto os picos de redução ocorrem mais rápido, indicando assim a quasi-reversibilidade do experimento.

O óxido de cobalto e ferro, cujo comportamento se exibe nas Figs. 43 e 45, alcançam uma corrente máxima em torno de 20 mA, a menor entre as cinco amostras.

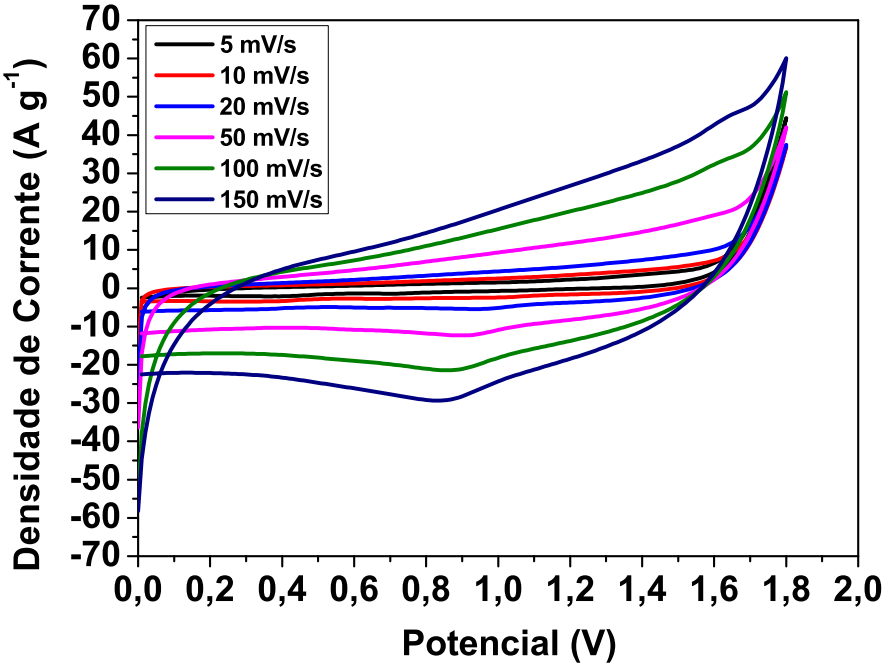


Figura 42 – Resultado da voltametria do Mn_3O_4 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Mn_3O_4//AC).

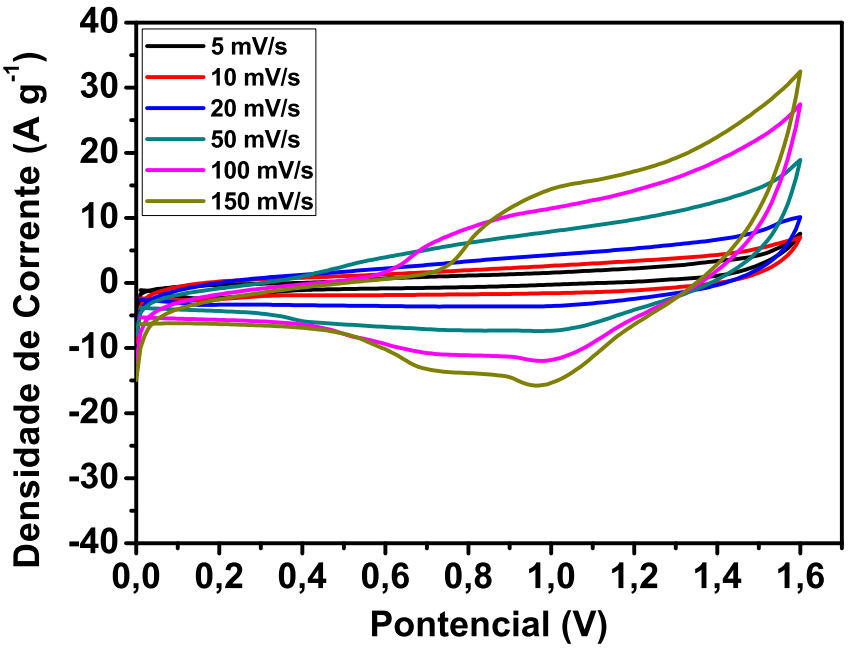


Figura 43 – Resultado da voltametria do CoO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO//AC).

Ainda assim, apresentam um comportamento crescente em conjunto com o aumento da taxa de varredura. É importante observar a resposta do óxido de manganês, mostrada na Fig. 42, que alcançou cerca de 50 mA em seu pico de oxidação quando submetido a 150 mV/s, demonstrando assim o maior pico de corrente dos cinco materiais, ou seja, uma capacidade maior de fluxo de elétrons em janela de potencial semelhante.

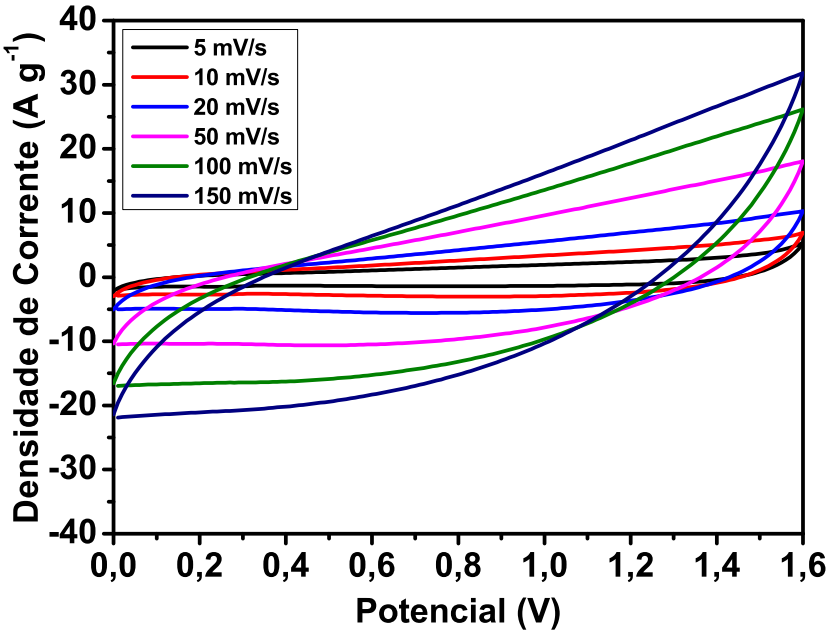


Figura 44 – Resultado da voltametria do NiO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO//AC).

Os resultados dos gráficos de voltametria mostram que os potenciais de oxidação e redução são influenciados pela variação da composição metálica dos eletrodos. Através do teste de voltametria cíclica, foram observadas as propriedades faradaicas e a reversibilidade do material através dos picos de oxidação e redução, e também pode ser determinada a faixa de potencial em que elas ocorrem, inclusive em altas taxas de varredura.

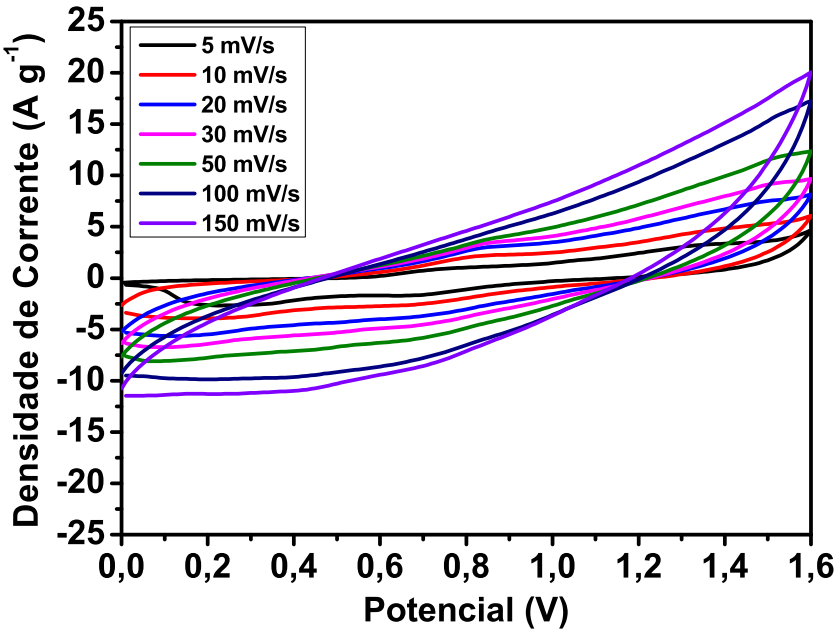


Figura 45 – Resultado da voltametria do Fe_2O_3 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3//AC).

6.9- Resultados do Teste de Carga-Descarga Galvanostática - Célula-Completa

O teste de carga-descarga constitui-se em submeter os eletrodos ao processo de carga e descarga repetidas vezes, alterando-se apenas a densidade de corrente, e mantendo-se a janela de potencial já pré-determinada através das reações de oxidação e redução do material observadas na voltametria cíclica. Assim como na CV, o teste foi realizado com topologia de dois eletrodos (célula-completa) simulando o comportamento de carregamento de descarregamento de um supercapacitor assimétrico. Os eletrodos foram submetidos a diferentes testes de carga-descarga, com níveis de corrente, entre 0,5 e 5 A/g.

As Figs. 46-50 demonstram um comportamento decrescente de tempo de carga e descarga com o aumento da densidade de corrente para os eletrodos de CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3 dopados com nitreto de carbono grafítico, respectivamente. A Fig. 22 mostra o comportamento dos eletrodos de características híbridas, combinando os comportamentos capacitivos de dupla camada (EDLC) e de pseudocapacitância nos óxidos metálicos dopados com g-C_3N_4 [45, 46, 54].

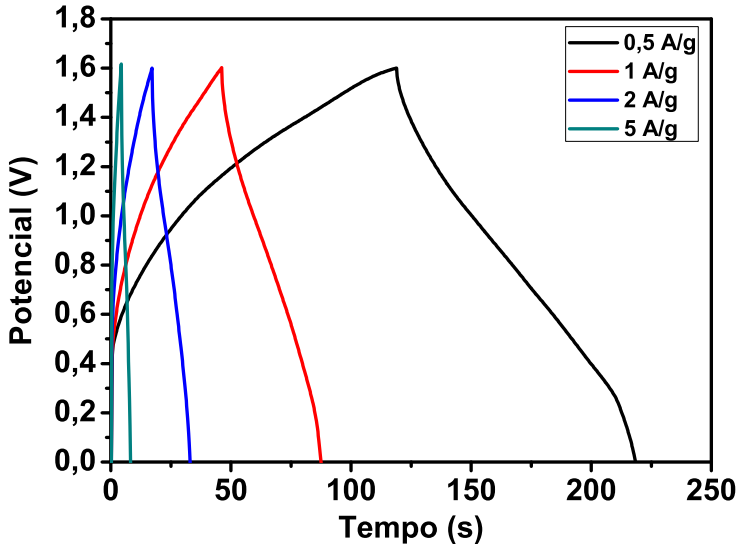


Figura 46 – Resultado da carga-descarga galvanostática do CuO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CuO//AC).

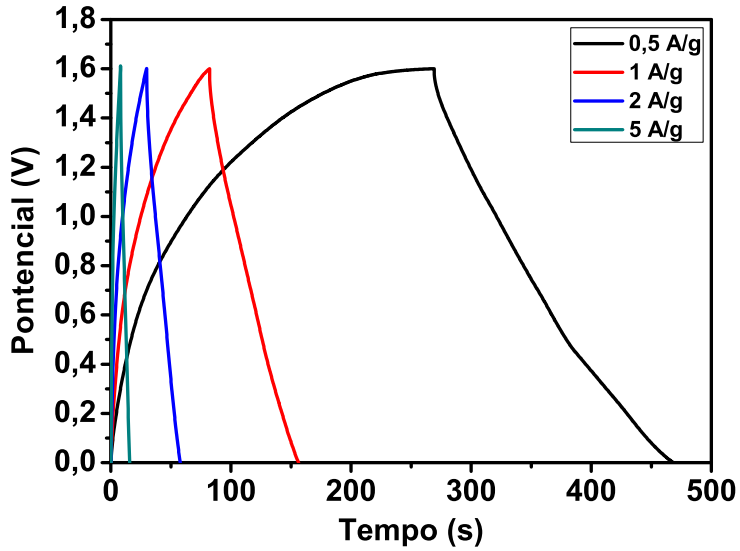


Figura 47 – Resultado da carga-descarga galvanostática do Mn_3O_4 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Mn_3O_4//AC).

O rápido decrescimento do potencial (V) no início do ciclo de descarga está associado à resistência equivalente do revestimento do substrato e da solução eletrolítica. Já o tempo de carga e descarga está associado ao armazenamento e descarregamento dos elétrons. Os eletrodos de óxido de cobre e cobalto obtiveram o menor tempo de descarregamento em todas as densidades de corrente aplicadas dentre os eletrodos analisados

(por exemplo: 59 e 99,8 s, respectivamente, em 0,5 A/g). O óxido de níquel e óxido de ferro apresentaram valores próximos com relação aos seus tempos de descarregamento em todas as densidades de corrente aplicadas, destacando-se com uma descarga um pouco mais longa o óxido de níquel (por exemplo: 170 e 139 s, respectivamente, em 0,5 A/g). O eletrodo com óxido de manganês obteve o tempo mais duradouro de descarga dentre os cinco eletrodos analisados em todas as densidades de corrente (por exemplo: 199,4 s em 0,5 A/g).

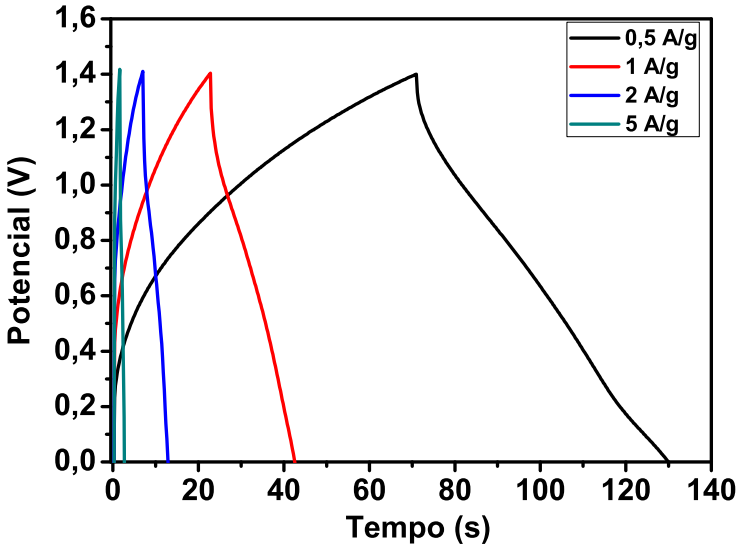


Figura 48 – Resultado da carga-descarga galvanostática do CoO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/CoO//AC).

O eletrodo de óxido de manganês apresentou o melhor comportamento, quando comparado aos outros cinco eletrodos (CuO, CoO, NiO e Fe_2O_3), pois possui cerca de 3,5 vezes mais tempo de descarga que o eletrodo de óxido de cobalto com o menor tempo. O eletrodo de óxido de manganês alcançou o tempo de descarga de 199,4 segundos, diante da menor densidade de corrente testada (0,5 A/g), demonstrando assim maior acúmulo de cargas dentre o cinco eletrodos. Rudra et al em seu artigo obteve o tempo de descarga de 101 segundos ao analisar na topologia à dois eletrodos o revestimento de Mn_3O_4/WO_3 [106].

Os eletrodos de óxido níquel e óxido ferro obtiveram valores consideráveis de tempo de carregamento e descarregamento, alcançando o segundo e terceiro maior tem com de descarga, respectivamente (179 e 139 segundos).

Além de observar o comportamento de carga e descarga dos supercapacitores,

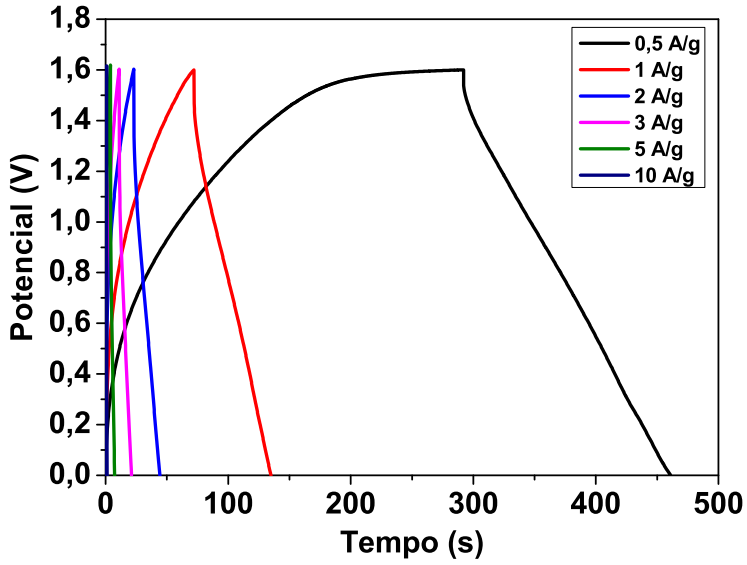


Figura 49 – Resultado da carga-descarga galvanostática do NiO dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/NiO//AC).

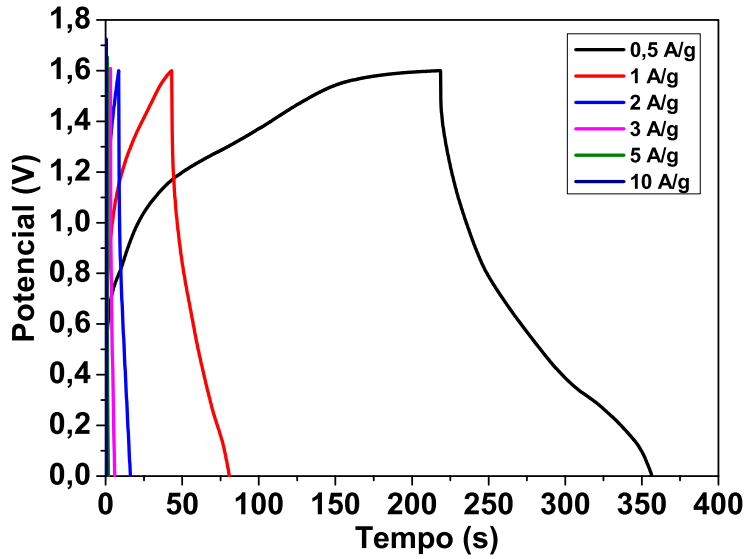


Figura 50 – Resultado da carga-descarga galvanostática do Fe_2O_3 dopado com o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4/Fe_2O_3//AC).

também é importante o cálculo da capacitância específica, conforme foi demonstrado anteriormente na análise de três eletrodos (meia-célula) utilizando a Equação 3. A capacitância específica permite observar o comportamento do supercapacitor em diferentes densidades de corrente, conforme pode ser visto na figura 51. Como pode ser obser-

vado na Fig. 51, o eletrodo de g-C_3N_4/CoO//AC alcançou 21,1 F/g na densidade de corrente (0,5 A/g) que foi a menor dentre os cinco eletrodos, enquanto que os eletrodos de g-C_3N_4/NiO//AC e g-C_3N_4/Fe_2O_3//AC apresentaram, respectivamente, capacitâncias específicas moderadas de 53 e 43,5 F/g na mesma densidade de corrente. Além da maior capacitância específica (62,3 F/g), o g-C_3N_4/Mn_3O_4//AC também demonstrou a segunda melhor estabilidade ao aumento de densidade de corrente quando comparado aos outros quatro eletrodos, conseguindo manter 38,2% da sua capacitância específica inicial na densidade de 5 A/g. Ranjithkumar et al compartilham em seu artigo que o maior valor de capacitância específica alcançado foi de 11,5 F/g através de um supercapacitor assimétrico de Mn_3O_4-fCNT//ZnO-fCNT [107].

Já o g-C_3N_4/CuO//AC alcançou a capacitância específica discreta de 31,2 F/g, entretanto obteve a maior estabilidade mantendo 40% da capacitância na densidade corrente mais alta (5 A/g).

Na Fig. 51, o eletrodo de g-C_3N_4/NiO//AC, assim como nas análises eletroquímicas anteriores de meia-célula, demonstrou-se um material promissor no estudo de supercapacitores também na topologia de célula-completa, detendo a segunda maior capacitância específica (53 F/g). Sethi et al ao analisarem um supercapacitor simétrico de NiO em seu artigo, obtiveram 8,8 F/g de capacitância específica em uma densidade de corrente de 3 A/g [108]. Já o eletrodo de g-C_3N_4/Fe_2O_3//AC obteve uma capacitância específica mediana alcançando 43,5 F/g na densidade de corrente de 0,5 A/g, entretanto a sua estabilidade foi a menor de todos os cinco eletrodos, alcançando 2,5 F/g na densidade de corrente de 5 A/g, ou seja, apenas 5,7% da capacitância específica inicial.

Em resumo, os eletrodos de óxido de níquel, óxido de ferro e óxido de manganês alcançaram capacitâncias específicas superiores aos outros dois eletrodos e o eletrodo de óxido de cobalto obteve o menor valor dentro os cinco eletrodos. Entretanto, ao analisar a estabilidade durante o aumento de densidade de corrente a partir de 0,5 A/g até 5 A/g, o eletrodo de óxido cobre obteve a maior estabilidade e em seguida os eletrodos de óxido de manganês, óxido de níquel, óxido de ferro e óxido de cobalto, respectivamente.

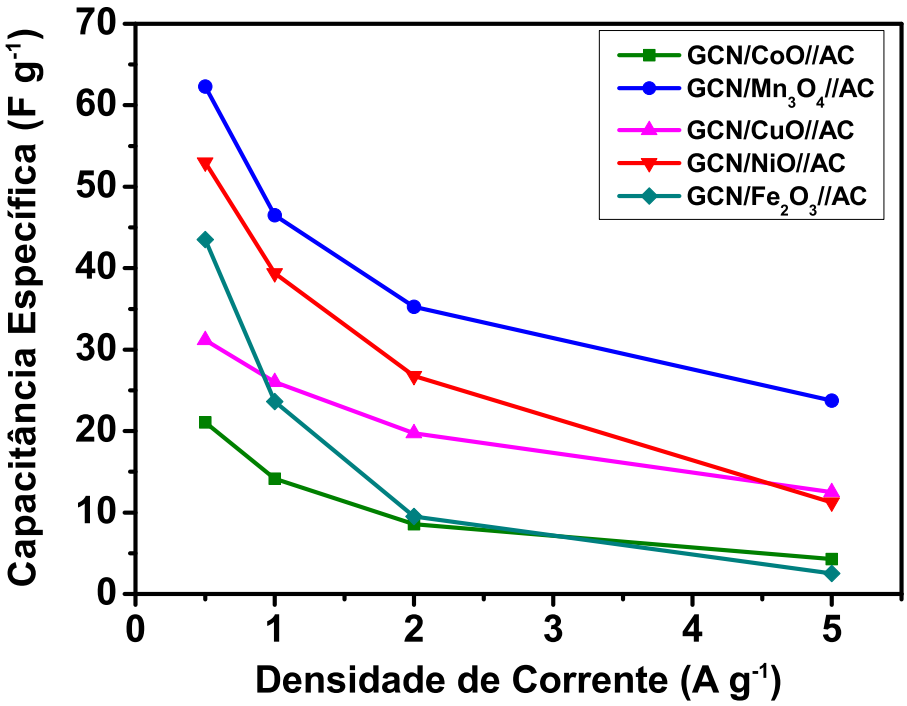


Figura 51 – Resultado comparativo da capacitância específica do CuO, Mn_3O_4, CoO, NiO e Fe_2O_3 dopados com o nitreto de carbono grafítico.

6.9.1 Aplicação do Gráfico de Ragone: Densidade de Potência (u_P) e Densidade de Energia (u_E)

O gráfico de Ragone, mencionado no Capítulo 2, Fig. 2, relaciona a densidade de energia com a densidade de potência, que também são propriedades supercapacitivas do material de um eletrodo, e que permitem a caracterização do mesmo [32]. Com o intuito de uma análise eletroquímica mais detalhada, a Fig. 52 demonstra o gráfico de Ragone para os cinco eletrodos de óxido metálico utilizados neste trabalho.

Os resultados foram determinados através das Eqs. (5) e (6).

$$u_E = \frac{(C.V^2)}{2}\,; \tag{5}$$

$$u_P = \frac{u_E}{t}\,, \tag{6}$$

onde u_E é a densidade de energia (W.h/kg), u_P é a densidade de potência (W/kg), C é capacitância específica (F/g), V é a janela de potencial (Volts) utilizada no CD e t é o tempo (segundos).

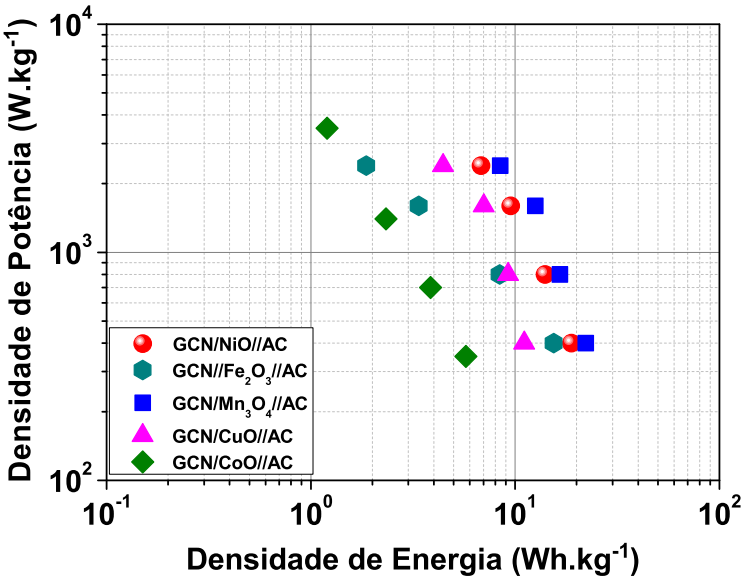


Figura 52 – Resultado da densidade de potência versus densidade de energia do NiO, Fe_2O_3, CuO, Mn_3O_4 e CoO dopados com o nitreto de carbono grafítico (Gráfico de Ragone).

Os cinco materiais analisados exibiram aumento na densidade de energia frente ao aumento da capacitância. A energia máxima ocorreu quando as amostras foram submetidas a uma densidade de corrente de 0,5 A/g, quando o correu também a máxima capacitância. E, inversamente, apresentaram aumento de densidade de potência com densidade de corrente crescente, com a máxima densidade de potência ocorrendo quando submetidos à maior densidade de corrente (5 A/g).

Esse comportamento é esperado porque a densidade de energia é diretamente proporcional à capacitância específica que é máxima em 0,5 A/g, enquanto que a densidade de potência, por ser inversamente proporcional ao tempo de descarga, possui seu maior valor quando o tempo de descarga é o menor. Mais uma vez, como consequência de sua maior capacitância específica e tempo de descarga, o óxido de níquel, óxido de ferro e óxido de manganês demonstraram maiores valores de densidade de energia, alcançando 18,8, 15,5 e 22,2 Wh/kg, respectivamente. Em comparação com a literatura, Ranjithkumar et al obtiveram 1,1 Wh/kg de densidade de energia através de um supercapacitor assimétrico de Mn_3O_4-fCNT//ZnO-fCNT [107]. Sethi et al ao analisarem um

supercapacitor simétrico de NiO em seu artigo, obtiveram 5,3 Wh/kg de densidade de energia [108]. Os outros eletrodos, de óxido de cobre e óxido de cobalto, obtiveram 11,1 e 5,7 Wh/kg, respectivamente. Esses valores obtidos de densidade de energia estão dentro dos valores esperados para supercapacitores, conforme indicado por gráficos de Ragone apresentados na literatura [10], o que se ilustra na Figura 2 do Capítulo 2. Analisando os gráficos, os valores de densidade de energia para os eletrodos óxido de níquel, óxido de ferro, óxido de manganês e óxido de cobre são valores que adéquam-se também aos valores de energia das baterias.

7- Conclusões

Neste trabalho, foi realizada a síntese de cinco diferentes óxidos metálicos: cobre, manganês, cobalto, níquel e ferro, dopados com nitreto de carbono grafítico e carbono ativado em um único método de pirólise. Esses materiais foram utilizados como revestimento de eletrodos aplicados em supercapacitores, apresentando resultados favoráveis à propriedade de armazenamento de energia.

A partir da caracterização estrutural dos materiais por Difração de Raios-X (XRD), foi possível observar o padrão de cristalinidade e o índice de Miller de cada óxido metálico dopado com nitreto de carbono grafítico. Nos resultados de XRD, os picos característicos indicados em seus respectivos ângulos de difração e os planos tridimensionais da estrutura atômica obtidos pelos índices de Miller indicam a correta fabricação dos óxidos metálicos propostos. Os resultados da análise por FESEM confirmam a presença do material do revestimento ao eletrodo-base. Os padrões nanométricos observados nas imagens do FESEM permitem observar adequada fabricação dos óxidos metálicos. As análises por FTIR e EDS também demonstram a presença dos elementos químicos contidos nos materiais ativos utilizados como revestimento dos eletrodos, atestando que a síntese dos materiais foi realizada de forma correta.

O valor de capacitância específica para o g-C_3N_4/NiO, determinado a partir de Carga-Descarga Galvanostática, foi 815,6 F g^{-1}, a uma densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}. Nos eletrodos com g-C_3N_4/Fe_2O_3, g-C_3N_4/CoO, g-C_3N_4/Mn_3O_4 e g-C_3N_4/CuO, os valores foram 697, 458, 436 e 154 F g^{-1}, respectivamente, para a mesma densidade de corrente.

Todos os cinco eletrodos analisados apresentaram elevados valores de capacitância específica, e os eletrodos de óxidos de níquel e ferro foram os que alcançaram maior capacitância específica. Esses dois eletrodos destacam-se por conta de sua porosidade superficial, a qual contribui para a ampliação do contato do eletrólito com o eletrodo. Por sua vez, essa ampliação de contato contribui para a elevação das reações faradaicas na interface eletrólito-eletrodo, as quais favorecem ao aumento da capacitância específica do material. O eletrodo de óxido de níquel dopado com nitreto de carbono grafítico obteve o maior valor de capacitância específica (815,6 F/g) entre os cinco eletrodos

analisados e também apresenta capacitância superior 17,4% ao eletrodo de CNF/NiO (674 F/g) presente no artigo de Sun et al. O eletrodo revestido com óxido de manganês embora tenha alcançado a moderada capacitância (436 F/g), também apresentou maior estabilidade frente ao aumento na densidade de corrente do que todos os outros cinco eletrodos analisados.

Nos resultados do EIS, todos os cinco eletrodos obtiveram baixas resistências ôhmicas (R_e), apresentando valores próximos de 1 Ω, o que significa que houve boa condutividade elétrica no fluxo de cargas. A resistência de transferência de carga (R_tc) teve o seu maior valor no eletrodo de óxido manganês (8,4 Ω) e seu menor valor no óxido de ferro (2,3 Ω). A maior capacitância de dupla camada (C_{dc}) pode ser observada no eletrodo de óxido de cobre. Entretanto o maior observado na impedância de Warburg (Z_W) é encontrada no eletrodo de níquel (15,5 Ω) e menor Z_W no eletrodo de óxido de cobre.

Também foram apresentados os resultados da eficiência coulômbica dos 5 eletrodos fabricados. A eficiência coulômbica é calculada a partir do tempo de carga e descarga, e apresentou, para o g-C_3N_4/NiO, experimentando densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}, o valor de 85,5$\%$, indicando que o material teve pouca perda de capacidade de carga mesmo diante do aumento da densidade de corrente por um fator de 10. Com isso, é notório novamente o bom comportamento pseudocapacitivo do eletrodo de óxido de níquel, que também a maior eficiência coulômbica entre os cinco eletrodos. O segundo maior valor foi obtido pelo eletrodo de óxido de cobre que alcançou 80,5% de eficiência. A terceira maior eficiência coulômbica pode ser observada no eletrodo de ferro (77,3%). O penúltimo maior valor foi obtido pelo eletrodo de óxido de cobalto, o qual obteve 77,1% de eficiência. O menor valor de eficiência foi no eletrodo de óxido de manganês, que alcançou 75,2%. Ainda na Tabela 2 pode-se observar os maiores tempos de carga e descarga para o eletrodo de óxido de níquel, alcançando 864 e 734 segundos, respectivamente.

Nas análises eletroquímicas de célula-completa, ou seja, como supercapacitor assimétrico, todos os eletrodos obtiveram boa *performance* eletroquímica mostrando reversibilidade eletroquímica na voltametria cíclica e curvas definidas na carga-descarga quando comparados com a literatura. Como consequência das maiores capacitância específica e tempo de descarga, os óxidos de níquel, ferro e manganês também demonstraram maior densidade de energia, alcançando 18,8, 15,5 e 22,2 Wh/kg, respectivamente.

Esses valores de densidade de energia correspondem a valores elevados de densidade encontrados no gráfico de Ragone da literatura para os supercapacitores.

A caracterização eletroquímica mostrou que os cinco materiais apresentam propriedades pseudocapacitivas e também boa condutividade e difusão na solução eletrolítica de KOH. Os resultados eletroquímicos, juntamente com a análise EIS, demonstram bom desempenho eletroquímico e comportamento bem definido de transferência de carga, difusão iônica e de dupla camada elétrica.

Os resultados apresentados indicam que os eletrodos revestidos fabricados neste trabalho são alternativas valiosas para aplicações em supercapacitores. Como destaque, o bom comportamento capacitivo registrado nas medidas obtidas nesta análise confirma que a síntese de nitreto de carbono grafítico com óxido de níquel é um material especialmente promissor para supercapacitores.

8- Trabalhos Futuros

Pretendemos estender este projeto à trabalhos futuros, no estudo de eletrodos promissores para supercapacitores. Como exemplo, podemos citar, combinações dos seguintes materiais e eletrodos, assim como suas respectivas análises, como possíveis trabalhos futuros:

- O uso de óxidos bimetálicos na fabricação de revestimentos para eletrodos;
- Fabricação de eletrodos tendo como base a fibra de carbono;
- Fabricação de eletrodos tendo como base o tecido de carbono;
- Variação da concentração do eletrólito de KOH;
- Análises Morfológicas e Estruturais;
- Análises Eletroquímicas de meia-célula e célula completa;
- Aplicação dos supercapacitores fabricados como fonte de energia para cargas reais.

Podendo assim contribuir integrando com outros projetos do Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA), do CEFET/RJ.

Referências Bibliográficas

[1] GONZÁLEZ, Ander et al. Review on supercapacitors: Technologies and materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 58, p. 1189-1206, 2016.

[2] BERRUETA, Alberto et al. Supercapacitors: electrical characteristics, modeling, applications, and future trends. Ieee Access, v. 7, p. 50869-50896, 2019.

[3] KIRUBAKARAN, Annamalai; JAIN, Shailendra; NEMA, R. K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, n. 9, p. 2430-2440, 2009.

[4] KINJO, Tatsuto et al. Output leveling of wind power generation system by EDLC energy storage system. Electrical Engineering in Japan, v. 154, n. 4, p. 34-41, 2006.

[5] SAMPAIO, Daniel M. et al. The effect of photo-anode surface morphology and gel-polymer electrolyte on dye-sensitized solar cells with natural dyes. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 27, n. 9, p. 9953-9961, 2016.

[6] MUZAFFAR, Aqib et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. Renewable and sustainable energy reviews, v. 101, p. 123-145, 2019.

[7] NGUYEN, Thu H.; FRAIWAN, Arwa; CHOI, Seokheun. based batteries: A review. Biosensors and Bioelectronics, v. 54, p. 640-649, 2014.

[8] MISHRA, Amit et al. Graphitic carbon nitride (g–C3N4)–based metal-free photocatalysts for water splitting: a review. Carbon, v. 149, p. 693-721, 2019.

[9] HAYT, William Hart. Engineering electromagnetics. McGraw-Hill Companies, 1974.

[10] CHRISTEN, Thomas; CARLEN, Martin W. Theory of Ragone plots. Journal of power sources, v. 91, n. 2, p. 210-216, 2000.

[11] CONWAY, B. E. Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications. 1. ed. Ottawa: Kluwer Academic/Plenum Publisher, 1999.

[12] VOLTA, Alessandro. XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, FRS Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. KBPR S. Philosophical transactions of the Royal Society of London, n. 90, p. 403-431, 1800.

[13] BECKER, Howard I. Low voltage electrolytic capacitor. U.S. Patent n. 2,800,616, 23 jul. 1957.

[14] SAMYN, Leandro M. Síntese e Caracterização de Variados Materiais Funcionais em Eletrodos de Fibra de Carbono Altamente Flexíveis e Suas Aplicações em Supercapacitores. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro, p. 203. 2020.

[15] BULLER, Stephan. Impedance Based Simulation Models for Energy Storage Devices in Advanced Automotive Power Systems. Aachener Beiträge des ISEA. 2003.

[16] STEVIĆ, Zoran et al. Application of supercapacitors for energy storage in solar systems. Zbornik Međunarodne konferencije o obnovljivim izvorima električne energije–MKOIEE, v. 5, n. 1, p. 135-138, 2017.

[17] JOST, Kristy et al. Knitted and screen printed carbon-fiber supercapacitors for applications in wearable electronics. Energy & Environmental Science, v. 6, n. 9, p. 2698-2705, 2013.

[18] SAMYN, L. M. et al. Flexible supercapacitors based on carbon fiber cloth coated copper hexacyanoferrate nanoparticles as positive electrode material. Diamond and Related Materials, v. 144, p. 111017, 2024.

[19] SAMYN, L. M. et al. High-performance flexible supercapacitors based on potassium nickel (ii) hexacyanoferrates (iii) nanoparticles on carbon cloth as an electrode material. Materials Advances, v. 4, n. 16, p. 3654-3661, 2023.

[20] VINODH, RAJANGAM ; BABU, RAJENDRAN SURESH ; ATCHUDAN, RAJI ; KIM, HEE-JE ; YI, MOONSUK ; SAMYN, LEANDRO MARQUES ; DE BARROS, ANA LUCIA FERREIRA . Fabrication of High-Performance Asymmetric Supercapacitor Consists of Nickel Oxide and Activated Carbon (NiO//AC). Catalysts, v. 12, p. 375, 2022.

[21] PALADINI, Vanessa et al. Super-capacitors fuel-cell hybrid electric vehicle optimization and control strategy development. Energy conversion and management, v. 48, n. 11, p. 3001-3008, 2007.

[22] WANG, Zhong Lin. Self-powered nanosensors and nanosystems. Advanced Materials, v. 24, n. 2, p. 280-285, 2012.

[23] ZHOU, L. et al. Metal oxides in energy technologies. Elsevier, p. 169-203, 2018.

[24] WANG, Yu; CHEN, Qianwang. Dual-layer-structured nickel hexacyanoferrate/MnO2 composite as a high-energy supercapacitive material based on the complementarity and interlayer concentration enhancement effect. ACS applied materials & interfaces, v. 6, n. 9, p. 6196-6201, 2014.

[25] SANTOS, R. S., Babu, R. S., Devendiran, M., Haddad, D. B., & De Barros, A. L. F. Facile synthesis of transition metal (M= Cu, Co) oxide grafted graphitic carbon nitride nanosheets for high performance asymmetric supercapacitors. Materials Letters, v. 308, p. 131156, 2022.

[26] SANTOS, R. S., Babu, R. S., Vinodh, R., Samyn, L. M., Pollet, B. G., Olivera, F., & de Barros, A. L. F. High-performance asymmetric supercapacitors utilizing manganese oxide nanoparticles grafted graphitic carbon nitride nanosheets as the cathode and hypercross-linked polymer derived activated carbon as the anode. Diamond and Related Materials, v. 136, p. 110005, 2023.

[27] SANTOS, R. S., Babu, R. S., Lessa, T. S., Samyn, L. M., Vinodh, R., Vivekananth, R., & de Barros, A. L. F. Pyrolysis-assisted synthesis of two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheets embedded with transition metal oxide (Ni or Fe) for high-performance asymmetric supercapacitors. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 133, p. 410-418, 2024.

[28] UD DIN MUFTI, Mairaj et al. Super-capacitor based energy storage system for improved load frequency control. Electric Power Systems Research, v. 79, n. 1, p. 226-233, 2009.

[29] RAUT, Akshay S.; PARKER, Charles B.; GLASS, Jeffrey T. A method to obtain a Ragone plot for evaluation of carbon nanotube supercapacitor electrodes. Journal of Materials Research, v. 25, n. 8, p. 1500, 2010.

[30] BOHLEN, Oliver; KOWAL, Julia; SAUER, Dirk Uwe. Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors: Part I. Experimental study and ageing model. Journal of power sources, v. 172, n. 1, p. 468-475, 2007.

[31] THERMO Scientific, Thermofisher Scientific, 2021. Disponível em: <www.thermofisher.com>. Acesso em: 26 jan. 2021.

[32] BABU, Rajendran S. et al. Novel polyaniline/manganese hexacyanoferrate nanoparticles on carbon fiber as binder-free electrode for flexible supercapacitors. Composites Part B: Engineering, v. 143, p. 141-147, 2018.

[33] WANG, Xinyi, et al. Pore size expansion of chitosan derived porous carbon for H2SO4 electrolyte based supercapacitor. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 961, p. 118243, 2024.

[34] CHEN, Tao; DAI, Liming. Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors. Materials Today, v. 16, n. 7-8, p. 272-280, 2013.

[35] ENDUT, Zulkarnain; HAMDI, Mohd; BASIRUN, Wan Jefrey. Pseudocapacitive performance of vertical copper oxide nanoflakes. Thin Solid Films, v. 528, p. 213-216, 2013.

[36] LEE, Do-Young; AN, Geon-Hyoung; AHN, Hyo-Jin. High-surface-area tofu based activated porous carbon for electrical double-layer capacitors. Journal of industrial and engineering chemistry, v. 52, p. 121-127, 2017.

[37] LI, Zhongchun et al. Nickel cobalt sulfide nanosheets uniformly anchored on porous graphitic carbon nitride for supercapacitors with high cycling performance. Electrochimica Acta, v. 231, p. 617-625, 2017.

[38] MO, Qiaoling et al. Hollow α-Fe_2O_3 nanoboxes derived from metal–organic frameworks and their superior ability for fast extraction and magnetic separation of trace Pb^{2+}. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 5, n. 2, p. 1476-1484, 2017.

[39] CARVALHO, Liliane A. de; ANDRADE, Adalgisa R. de; BUENO, Paulo R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

[40] EBRAHIM, Shaker A. et al. Preparation and characterization of a pseudocapacitor electrode by spraying a conducting polymer onto a flexible substrate. Journal of Taibah University for Science, v. 10, n. 2, p. 281-285, 2016.

[41] CHENG, Ping et al. Biomass-derived carbon fiber aerogel as a binder-free electrode for high-rate supercapacitors. The Journal of Physical Chemistry C, v. 120, n. 4, p. 2079-2086, 2016.

[42] VIDHYADHARAN, Baiju et al. Superior supercapacitive performance in electrospun copper oxide nanowire electrodes. Journal of Materials Chemistry A, v. 2, n. 18, p. 6578-6588, 2014.

[43] PHAKKHAWAN, Authit et al. Reagent-and solvent-mediated Fe2O3 morphologies and electrochemical mechanism of Fe2O3 supercapacitors. Journal of Alloys and Compounds, v. 919, p. 165702, 2022.

[44] BULLER, Stephan et al. Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy. IEEE transactions on Industry Applications, v. 38, n. 6, p. 1622-1626, 2002.

[45] MAIER, M. A. et al. Binder-free polyaniline interconnected metal hexacyanoferrates nanocomposites (Metal= Ni, Co) on carbon fibers for flexible supercapacitors. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 28, n. 23, p. 17405-17413, 2017.

[46] MAIER, Mariana A. Síntese e Caracterização de Eletrodos de Fibra de Carbono com Aplicação em Supercapacitores. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro, p. 71. 2018.

[47] BRODUSCH, Nicolas; DEMERS, Hendrix; GAUVIN, Raynald. Field emission scanning electron microscopy: New perspectives for materials characterization. Springer, 2017.

[48] SRIDHARAN, Kishore et al. Transition metal (Fe, Co and Ni) oxide nanoparticles grafted graphitic carbon nitrides as efficient optical limiters and recyclable photocatalysts. Applied surface science, v. 308, p. 139-147, 2014.

[49] YANG, Guang-Wu; XU, Cai-Ling; LI, Hu-Lin. Electrodeposited nickel hydroxide on nickel foam with ultrahigh capacitance. Chemical Communications, n. 48, p. 6537-6539, 2008.

[50] ALLEN, J. Bard; LARRY, R. Faulkner. Electrochemical methods fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2001.

[51] HEINZE, Jurgen; FRONTANA-URIBE, Bernardo A.; LUDWIGS, Sabine. Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts. Chemical Reviews, v. 110, n. 8, p. 4724-4771, 2010.

[52] NICKEL Foam. Sigma Aldrich, 2020. Disponível em: <www.sigmaaldrich.com>. Acesso em: 25 jan. 2021.

[53] WANG, Guiling et al. Preparation and supercapacitance of CuO nanosheet arrays grown on nickel foam. Journal of Power Sources, v. 196, n. 13, p. 5756-5760, 2011.

[54] WEI, Weifeng et al. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. Chemical society reviews, v. 40, n. 3, p. 1697-1721, 2011.

[55] WALIA, Sumeet et al. Transition metal oxides–Thermoelectric properties. Progress in Materials Science, v. 58, n. 8, p. 1443-1489, 2013.

[56] PANG, E. J. X. et al. N-type thermoelectric recycled carbon fibre sheet with electrochemically deposited Bi2Te3. Journal of Solid State Chemistry, v. 193, p. 147-153, 2012.

[NIST] NIST, National Institutes of Standards and Technology.

[58] LUO, Yuqing et al. Graphitic carbon nitride based materials for electrochemical energy storage. Journal of Materials Chemistry A, v. 7, n. 3, p. 901-924, 2019.

[59] JIANG, Deli et al. Construction of cobalt sulfide/graphitic carbon nitride hybrid nanosheet composites for high performance supercapacitor electrodes. Journal of Alloys and Compounds, v. 706, p. 41-47, 2017.

[60] ASIF, Safi Asim Bin; KHAN, Sher Bahadar; ASIRI, Abdullah M. Efficient solar photocatalyst based on cobalt oxide/iron oxide composite nanofibers for the detoxification of organic pollutants. Nanoscale research letters, v. 9, n. 1, p. 510, 2014.

[61] KIM, Brian Kihun et al. Electrochemical supercapacitors for energy storage and conversion. Handbook of Clean Energy Systems, p. 1-25, 2015.

[62] LOW, Wei Hau et al. Recent development of mixed transition metal oxide and graphene/mixed transition metal oxide based hybrid nanostructures for advanced supercapacitors. Journal of Alloys and Compounds, v. 775, p. 1324-1356, 2019.

[63] BOEVA, Zh A.; SERGEYEV, Vladimir G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. Polymer Science Series C, v. 56, n. 1, p. 144-153, 2014.

[64] FRACKOWIAK, Elzbieta; BEGUIN, Francois. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. Carbon, v. 39, n. 6, p. 937-950, 2001.

[65] Voltammogram. Palmsens, 2017. Disponível em: <www.palmsens.com>. Acesso em: 25 jan. 2021.

[66] SANTOS, Antonio Rodolfo dos. Análise por impedância eletroquímica on-line de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC). Tese (Doutorado em Materiais), Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 147. 2007.

[67] SRIKESH, Gopalakrishnan; NESARAJ, Arputharaj S. Facile preparation and characterization of novel manganese doped nickel oxide based nanostructured electrode materials for application in electrochemical supercapacitors. Journal of Asian Ceramic Societies, v. 8, n. 3, p. 835-847, 2020.

[68] SHAHID, Muhammad M. et al. Enhanced electrocatalytic performance of cobalt oxide nanocubes incorporating reduced graphene oxide as a modified platinum electrode for methanol oxidation. RSC Advances, v. 4, n. 107, p. 62793-62801, 2014.

[69] YOO, Hyun Deog et al. Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors. Journal of Power Sources, v. 267, p. 411-420, 2014.

[70] AZÁROFF, Leonid V. et al. X-ray Diffraction. New York: McGraw-Hill, 1974.

[71] YU, Aiping; CHABOT, Victor; ZHANG, Jiujun. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications. Taylor & Francis, 2013.

[72] RETHWISCH, D. G.; CALLISTER JR, W. D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada. 2014.

[73] ULTIMA IV. Rigaku, 2021. Disponível em: <www.rigaku.com>. Acesso em: 26 jan. 2021.

[74] SMITH, Brian C. Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy. CRC press, 2011.

[75] FTIR. Agilent, 2021. Disponível em: <www.agilent.com>. Acesso em: 26 jan. 2021.

[76] GRIFFITHS, Peter R.; DE HASETH, James A. Fourier transform infrared spectrometry. John Wiley & Sons, 2007.

[77] SAMYN, Leandro M. et al. Electropolymerization of p-phenylenediamine films on carbon fiber fabrics electrode for flexible supercapacitors: surface and electrochemical characterizations. Ionics, p. 1-10, 2020.

[78] WANG, Yonghong et al. One-step electrodeposition of polyaniline/nickel hexacyanoferrate/sulfonated carbon nanotubes interconnected composite films for supercapacitor. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 19, n. 10, p. 3157-3168, 2015.

[79] YANG, Yunyun et al. In situ co-deposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on the reduced graphene oxides for supercapacitors. Carbon, v. 84, p. 174-184, 2015.

[80] KÖTZ, Rüdiger; CARLEN, M. J. E. A. Principles and applications of electrochemical capacitors. Electrochimica acta, v. 45, n. 15-16, p. 2483-2498, 2000.

[81] PENDASHTEH, Afshin et al. Facile synthesis of nanostructured CuCo 2 O 4 as a novel electrode material for high-rate supercapacitors. Chemical communications, v. 50, n. 16, p. 1972-1975, 2014.

[82] STEGMANN, Christian et al. Platinum nanowires with pronounced texture, controlled crystallite size and excellent growth homogeneity fabricated by optimized pulsed electrodeposition. RSC Advances, v. 4, n. 10, p. 4804-4810, 2014.

[83] VASEEM, Mohammad et al. Low-temperature synthesis of flower-shaped CuO nanostructures by solution process: formation mechanism and structural properties. The Journal of Physical Chemistry C, v. 112, n. 15, p. 5729-5735, 2008.

[84] XIA, Hui et al. Porous manganese oxide generated from lithiation/delithiation with improved electrochemical oxidation for supercapacitors. Journal of Materials Chemistry, v. 21, n. 39, p. 15521-15526, 2011.

[85] LU, Lu; HUANG, Xirong. Room temperature electrochemical synthesis of CuO flower-like microspheres and their electrooxidative activity towards hydrogen peroxide. Microchimica Acta, v. 175, n. 1-2, p. 151, 2011.

[86] RAJ, A. Moses Ezhil et al. XRD and XPS characterization of mixed valence Mn3O4 hausmannite thin films prepared by chemical spray pyrolysis technique. Applied Surface Science, v. 256, n. 9, p. 2920-2926, 2010.

[87] ETTIREDDY, Padmanabha Reddy et al. Surface characterization studies of TiO2 supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH3. Applied Catalysis B: Environmental, v. 76, n. 1-2, p. 123-134, 2007.

[88] JIANG, Xiaolei et al. Hierarchical mesoporous octahedral $K_2Mn_{1x}Co_XFe(CN)_6$ as a superior cathode material for sodium-ion batteries. Journal of Materials Chemistry A, v. 4, n. 41, p. 16205-16212, 2016.

[89] DUBAL, D. P. et al. Fabrication of copper oxide multilayer nanosheets for supercapacitor application. Journal of Alloys and Compounds, v. 492, n. 1-2, p. 26-30, 2010.

[90] ESFANDIAN, Hossein; PAKZAD, Melika; AFARIDOUN, Fatemeh. Investigating the supercapacitor performance of synthesized CuO/ZnO/GC3N4 nanocomposite derived from Cu-Zn-H2BDC. Journal of Energy Storage, v. 96, p. 112692, 2024.

[91] JOHAN, Mohd Rafie et al. Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition. Int. J. Electrochem. Sci, v. 6, n. 12, p. 6094-6104, 2011.

[92] LAMBERTI, Carlo et al. XANES, EXAFS and FTIR characterization of copper-exchanged mordenite. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, v. 94, n. 10, p. 1519-1525, 1998.

[93] JULIEN, C. M.; MASSOT, M. Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel. Materials Science and Engineering: B, v. 97, n. 3, p. 217-230, 2003.

[94] WEN, S. J. et al. FTIR Spectroscopy of Metal Oxide Insertion Electrodes: A New Diagnostic Tool for Analysis of Capacity Fading in Secondary Cells. Journal of the Electrochemical Society, v. 143, n. 6, p. L136, 1996.

[95] LIN, Hung-Kuan et al. In situ FTIR study of cobalt oxides for the oxidation of carbon monoxide. Catalysis letters, v. 86, n. 1-3, p. 63-68, 2003.

[96] TANNENBAUM, Rina et al. FTIR characterization of the reactive interface of cobalt oxide nanoparticles embedded in polymeric matrices. The Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 5, p. 2227-2232, 2006.

[97] SELVARAJAN, R. et al. Facile synthesis of rGO@ CoO nanocomposites electrode material for photocatalytic hydrogen generation and supercapacitor applications. Inorganic Chemistry Communications, v. 139, p. 109345, 2022.

[98] SANTOS, Raphael de Souza dos. CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS COM NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO APLICADOS A SUPERCAPACITORES. Dissertação (Mestradro em Engenharia Elétrica), CEFET/RJ. Rio de Janeiro, p. 75. 2020.

[99] DUBAL, D. P. et al. Chemical synthesis and characterization of Mn3O4 thin films for supercapacitor application. Journal of Alloys and Compounds, v. 497, n. 1-2, p. 166-170, 2010.

[100] YADAV, Mahendra Singh. Synthesis and characterization of Mn2O3 Mn3O4 nanoparticles and activated charcoal based nanocomposite for supercapacitor electrode application. Journal of Energy Storage, v. 27, p. 101079, 2020.

[101] HAN, Dandan et al. Porously nanostructured MnO/C composites directed from polydopamine as high-performance supercapacitor electrodes. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 32, n. 5, p. 5781-5789, 2021.

[102] SUN, Li et al. Facile preparation of NiO nanoparticles anchored on N/P-codoped 3D carbon nanofibers network for high-performance asymmetric supercapacitors. Journal of Alloys and Compounds, v. 888, p. 161488, 2021.

[103] DONG, Kaijie et al. Oxygen vacancy-Fe2O3@ polyaniline composites directly grown on carbon cloth as a high stable electrode for symmetric supercapacitors. Journal

of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, v. 31, n. 9, p. 3894-3903, 2021.

[104] ALDUHAISH, Osamah, et al. Facile synthesis of mesoporous α-Fe2O3@ g-C3N4-NCs for efficient bifunctional electro-catalytic activity (OER/ORR). Scientific Reports, v. 9.1, p. 14139, 2019.

[105] AHMED, Mahmoud A.; AHMED, Mohamed A.; MOHAMED, Ashraf A. Fabrication of NiO/g-C3N4 Z-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye. Optical Materials, v. 151, p. 115339, 2024.

[106] RUDRA, Siddheswar et al. Fabrication of Mn3O4-WO3 nanoparticles based nanocomposites symmetric supercapacitor device for enhanced energy storage performance under neutral electrolyte. Electrochimica Acta, v. 406, p. 139870, 2022.

[107] RANJITHKUMAR, R. et al. Investigation and fabrication of asymmetrical supercapacitor using nanostructured Mn3O4 immobilized carbon nanotube composite. Superlattices and Microstructures, v. 138, p. 106380, 2020.

[108] SETHI, Meenaketan; SHENOY, U. Sandhya; BHAT, D. Krishna. Hassle-free solvothermal synthesis of NiO nanoflakes for supercapacitor application. Physica B: Condensed Matter, v. 611, p. 412959, 2021.