

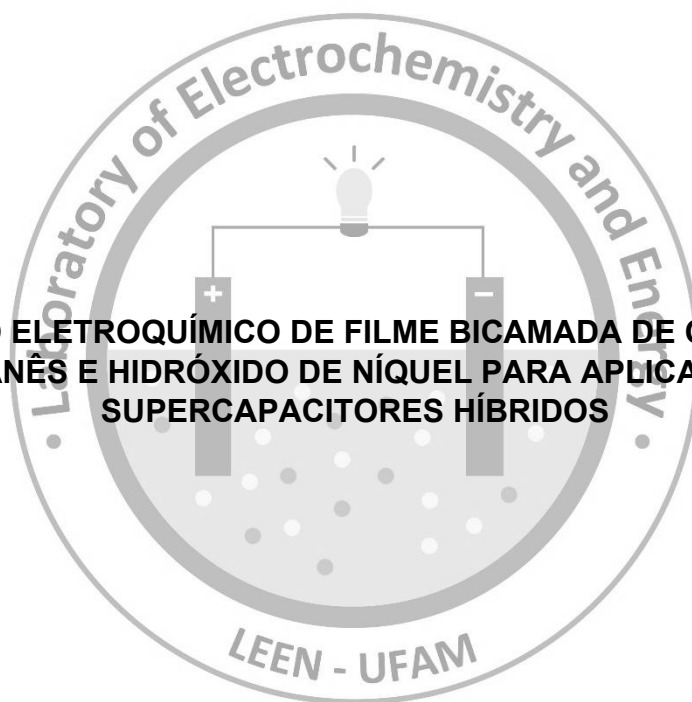


UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



MARINALDO RIBEIRO DA CUNHA

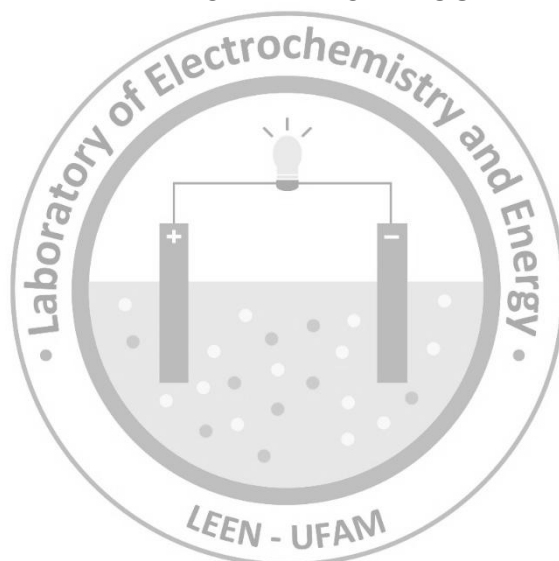
**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE FILME BICAMADA DE ÓXIDO DE
MANGANÊS E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES HÍBRIDOS**



MANAUS

2025

MARINALDO RIBEIRO DA CUNHA



**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE FILME BICAMADA DE ÓXIDO DE
MANGANÊS E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES HÍBRIDOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Química da Universidade
Federal do Amazonas como requisito à
obtenção do título de Doutor em Química.

ORIENTADOR: PROF^o. DR. LEANDRO APARECIDO POGRIFKA
COORIENTADORA: PROF^a. DRA. LIANET AGUILERA DOMÍNGUEZ

MANAUS

2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

-
- C972e Cunha, Marinaldo Ribeiro da
Estudo eletroquímico de filme bicamada de óxido de manganês e
hidróxido de níquel para aplicação em supercapacitores híbridos /
Marinaldo Ribeiro da Cunha. - 2025.
126 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): Leandro Aparecido Pocrifka.
Coorientador(a): Lianet Aguilera Domínguez.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Amazonas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Manaus, 2025.
1. Óxido de manganês. 2. Hidróxido de níquel, . 3. Filmes
bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 . 4. Supercapacitor híbrido. I.
Pocrifka, Leandro Aparecido. II. Domínguez, Lianet Aguilera. III.
Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação
em Química. IV. Título
-



Ministério da Educação
Universidade Federal do Amazonas
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

ESTUDO ELETROQUÍMICO DO FILME BICAMADA DE ÓXIDO DE MANGANÊS E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES HÍBRIDOS

MARINALDO RIBEIRO DA CUNHA

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em 21 de março de 2025.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (PPGQ/UFAM)
PRESIDENTE

Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos (PPGQ/UFAM)
MEMBRO INTERNO

Prof. Dr. Lizandro Manzato (PPGQ/UFAM)
MEMBRO INTERNO

Prof. Dr. Emerson da Costa Rios (DQ/UFAM)
MEMBRO EXTERNO

Prof. Dr. Daniel Araujo Gonçalves (DQ/UFAM)
MEMBRO EXTERNO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

Manaus, 21 de março de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Lizandro Manzato, Usuário Externo**, em 03/07/2025, às 17:25, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Raimundo Ribeiro Passos, Professor do Magistério Superior**, em 08/07/2025, às 15:31, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Aparecido Pocrifka, Professor do Magistério Superior**, em 10/07/2025, às 13:02, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Araujo Gonçalves, Professor do Magistério Superior**, em 10/07/2025, às 13:05, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Emerson da Costa Rios, Professor do Magistério Superior**, em 10/07/2025, às 13:34, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufam.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2667578** e o código CRC **2136BEAC**.

Av. General Rodrigo Octávio, 6200 - Bairro Coroadó 1 Campus Universitário Senador Arthur Virgílio Filho, Setor Norte - Telefone: (92) (92) 3305-1181 / Ramal 2403
CEP 69080-900 Manaus/AM - ppgq@ufam.edu.br

Referência: Processo nº 23105.004939/2025-37

SEI nº 2667578

*Dedico aos meus pais, à minha
esposa e aos meus filhos, pelo amor,
apoio e inspiração que tornaram esta
conquista possível.*

AGRADECIMENTOS

Este texto é um agradecimento sincero a Deus por me permitir e me dar força nos momentos de adversidade que tive que enfrentar e a todas as pessoas que contribuíram para a realização do meu trabalho. Eu expresso minha gratidão a familiares, amigos, colegas e entes queridos, destacando o prazer e orgulho de ter convivido com eles e reconhecendo o papel fundamental que tiveram nesse processo.

Agradeço aos familiares: minha mãe, pela sua dedicação, exemplo e educação; em memória de meu pai, Manoel Cunha, pelo suporte inabalável; e meus avós, pelas suas contribuições na minha educação.

Expresso gratidão especial à minha esposa, Mayara Oliveira, por sua força, amizade e por ter gerado minhas maiores alegrias e inspirações: os meus filhos Layla e Heitor Cunha. Também agradeço aos meus irmãos e à minha sogra pelo apoio constante em minha jornada de vida.

Agradeço aos professores, amigos, colegas e ao grupo do laboratório de eletroquímica e energia (LEEN) por contribuírem para minha formação. Destaco especial gratidão ao amigo e irmão João Carlos Martins, por compartilhar conhecimentos valiosos, proporcionar momentos inesquecíveis e por seu apoio constante, expressando meu profundo reconhecimento por sua amizade.

À CAPES pelo suporte financeiro e todas as outras instituições que contribuíram por meios de análises e caracterizações deste trabalho.

Agradecimento em especial também ao meu Orientador Leandro Aparecido Pocrifka pela oportunidade, conhecimento e confiança para a criação e execução deste trabalho. E à minha coorientadora, Prof.^a Dra. Lianet Aguilera Domínguez, por aceitar o convite em momentos desafiadores, contribuindo de forma relevante para o campo da pesquisa.

“A todos o meu sincero agradecimento”

RESUMO

A grande demanda energética causada pelo aumento populacional tem levado ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos sistemas de conversão e armazenamento de energia. o supercapacitor híbrido é um dos dispositivos que vem ganhando espaço no mercado de armazenamento de energia, principalmente devido aos avanços nas pesquisas na área de materiais. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento eletroquímico e sinérgico dos filmes de MnO_2 e Ni(OH)_2 , obtidos por eletrodeposição galvanostática para aplicação em supercapacitores híbridos. A análise de Difração de Raios X (DRX) mostrou para os filmes de MnO_2 a fase $\delta\text{-MnO}_2$ e para os filmes de Ni(OH)_2 a presença de dois polimorfos: $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, e a presença de Ni metálico. Na análise de EDS, observou-se a presença dos principais elementos (Ni, Mn e O) que compõem os filmes de MnO_2 e Ni(OH)_2 , os mesmos elementos também foram identificados no filme bicamada de Ni(OH)_2 / MnO_2 . Por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, observou-se a formação dos filmes de MnO_2 com rachaduras. Os filmes de Ni(OH)_2 apresentaram trincas com formação de placas e micropartículas. Essas características influenciaram distintamente as respostas eletroquímicas. Na caracterização eletroquímica notou-se uma melhoria na resposta dos filmes bicamadas em eletrólito misto ($\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$), quando comparado com a resposta dos filmes individuais. O filme bicamada de Ni(OH)_2 600 s / MnO_2 1200 s demonstrou as melhores propriedades eletroquímicas para uso em supercapacitores híbridos. Este filme de bicamada apresentou uma capacidade específica significativa de $331,1 \text{ C.g}^{-1}$, apresentando uma estabilidade cíclica de 106,7% com retenção de capacidade específica após 5.000 ciclos, a uma taxa de varredura de 100 mV.s^{-1} . O aprimoramento do desempenho eletroquímico se deve à interação sinérgica entre as camadas, sinalizando um potencial promissor para usos em dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores híbridos.

Palavras-chave: óxido de manganês, hidróxido de níquel, filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 , supercapacitor híbrido.

ABSTRACT

The high energy demand caused by population growth has led to the development and improvement of new energy conversion and storage systems. The hybrid supercapacitor is one of the energy storage devices that has been gaining more and more ground in the energy storage market, mainly due to advances in materials research. The aim of this work was to evaluate the electrochemical and synergistic behavior of MnO_2 and Ni(OH)_2 films obtained by galvanostatic electrodeposition for application in hybrid supercapacitors. X-ray diffraction (XRD) analysis suggested the $\delta\text{-MnO}_2$ phase for the MnO_2 films and the presence of two polymorphs for the Ni(OH)_2 films: $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ and $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, as well as the presence of metallic Ni. EDS analysis showed the presence of the main elements (Ni, Mn and O) that make up the MnO_2 and Ni(OH)_2 films, and the same elements were also identified in the $\text{Ni(OH)}_2/\text{MnO}_2$ bilayer film. Scanning Electron Microscopy (SEM) showed the formation of MnO_2 films with cracks. The Ni(OH)_2 films showed cracks with the formation of plates and microparticles, and these characteristics had a distinct influence on the electrochemical responses. The electrochemical characterization showed an improvement in the response of the bi-layer film in mixed electrolyte ($\text{KOH}+\text{Na}_2\text{SO}_4$), when compared to the response of the individual films. The Ni(OH)_2 600 s / MnO_2 1200 s bilayer film showed the best electrochemical properties for use in hybrid supercapacitors. This bi-layer film showed a significantly higher specific capacitance of 331.1 C.g^{-1} , with a cyclic stability of 106.7% in retaining the specific capacitance after 5,000 cycles at a scan rate of 100 mV.s^{-1} . The improvement in electrochemical performance is due to the synergistic interaction between the layers, signaling a promising potential for use in energy storage devices, such as hybrid supercapacitors.

Keywords: manganese oxide, nickel hydroxide, Ni(OH)_2 and MnO_2 bilayer films, hybrid supercapacitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Supercapacitores nos formatos cilíndrico e cúbico.....	21
Figura 2.2 Diagrama da classificação dos diferentes tipos de supercapacitores.....	22
Figura 2.3 Configuração eletrônica e variedades comuns de estado de oxidação de alguns elementos do bloco d, incluindo o manganês em destaque	24
Figura 2.4 Diagrama de Eh vs pH mostra as formas predominantes de manganês e os sistemas Mn-H ₂ O. Temperatura, 25° C ± 0,5.....	25
Figura 2.5 Diferentes estruturas cristalinas de polimorfos de MnO ₂ (elemento central do octaedro - Mn e nas bordas do octaedro – O em vermelho)	26
Figura 2.6 Configuração eletrônica e variedades comuns de estado de oxidação de alguns elementos do bloco d, incluindo o níquel em destaque	28
Figura 2.7 Diagrama de Eh vs pH mostra as formas predominantes de níquel e os sistemas Ni-H ₂ O. Temperatura, 25° C ± 0,5.....	29
Figura 2.8 Ilustração das estruturas cristalinas de β-Ni(OH) ₂ e α-Ni(OH) ₂	30
Figura 2.9 Mecanismo de reação dos polimorfos de Ni(OH) ₂ , para os processos de carga, descarga e sobrecarga.....	31
Figura 2.10 Voltamograma das duas fases dos polimorfos de Ni(OH) ₂	32
Figura 3.1 Esquema da célula eletroquímica conectada ao potenciostato.....	36
Figura 3.2 Cronopotenciograma típico de uma eletrodeposição galvanostática.....	37
Figura 3.3 Voltamograma cíclico mostrando os processos de oxidação e redução	39
Figura 3.4 (a) Desempenhos eletroquímicos (CDG e VC) de bateria recarregável, supercapacitor (EDCE) e pseudocapacitor.....	40
Figura 3.5 Diagrama de Nyquist, e seu respectivo circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional.....	42
Figura 3.6 Gráfico de Nyquist para EDCE ideais, pseudocapacitores e baterias.....	43
Figura 5.1 Cronopotenciograma da deposição dos filmes de MnO ₂ , em diferentes concentrações.....	52
Figura 5.2 MEV dos filmes de MnO ₂ . a) MnO ₂ - 0,1 mol.L ⁻¹ . b) MnO ₂ - 0,05 mol.L ⁻¹ . c) MnO ₂ - 0,01 mol.L ⁻¹ . d) MEV do aço inoxidável 304 (substrato)	54
Figura 5.2.1 MEV dos filmes de MnO ₂ . c) MnO ₂ - 0,01 mol.L ⁻¹ . d) MEV do aço inoxidável IASI-304 (substrato)	55

Figura 5.3 a) Espectrograma do aço inoxidável AISI-304 (substrato). Espectrogramas dos filmes de MnO ₂ . b) MnO ₂ - 0,1 mol.L ⁻¹ . c) MnO ₂ - 0,05 mol.L ⁻¹ . d) MnO ₂ - 0,01 mol.L ⁻¹	56
Figura 5.4 Difratoograma de raio X dos filmes de MnO ₂ , obtidos em diferentes concentrações.....	58
Figura 5.5 Voltamogramas dos filmes de MnO ₂ . a) MnO ₂ - 0,1 mol.L ⁻¹ , b) MnO ₂ - 0,05 mol.L ⁻¹ . c) MnO ₂ - 0,01 mol.L ⁻¹ . (d) Perfil de VC na velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹ dos três filmes de MnO ₂	59
Figura 5.6 Curvas de CDG dos filmes de MnO ₂ . a) MnO ₂ - 0,1 mol.L ⁻¹ , b) MnO ₂ - 0,05 mol.L ⁻¹ e c) MnO ₂ - 0,01 mol.L ⁻¹	62
Figura 5.7 a) Gráfico de Nyquist dos filmes de MnO ₂ Inserido: Região de altas frequências b) Ângulo de fase dos filmes de MnO ₂ em 1200 s, obtidos em diferentes concentrações.....	65
Figura 5.8 Cronopotenciograma dos filmes de Ni(OH) ₂ obtidos em diferentes tempos de sínteses.....	67
Figura 5.9 Imagens de MEV dos filmes de Ni(OH) ₂ . a) Ni(OH) ₂ - 1800 s. b) Ni(OH) ₂ - 1200 s e c) Ni(OH) ₂ - 600 s. d) Imagem de MEV do aço inoxidável AISI-304 (substrato).....	69
Figura 5.10 a) Espectrograma do aço inoxidável AISI-304 (substrato). Espectrogramas dos filmes de Ni(OH) ₂ . b) Ni(OH) ₂ - 1800 s. c) Ni(OH) ₂ - 1200 s e d) Ni(OH) ₂ - 600 s.....	71
Figura 5.11 Difratoograma de raios X dos filmes de Ni(OH) ₂ obtidos em diferentes tempos de sínteses.....	73
Figura 5.12 Voltamogramas dos filmes de Ni(OH) ₂ nas velocidades de varreduras de 1 a 200 mv.s ⁻¹ . a) Ni(OH) ₂ - 600 s, b) Ni(OH) ₂ - 1200 s e c) Ni(OH) ₂ - 1800 s. (d) Perfil de VC na velocidade de varredura de 10 mV.s ⁻¹ das três filmes de Ni(OH) ₂	74
Figura 5.13 Curvas de CDG dos filmes de Ni(OH) ₂ obtidos em diferentes tempos de deposições a) Ni(OH) ₂ - 600 s, b) Ni(OH) ₂ - 1200 s e c) Ni(OH) ₂ - 1800 s.....	77
Figura 5.14 a) Gráfico de Nyquist dos filmes de Ni(OH) ₂ . Inserido: Região de altas frequências. b) Ângulo de fase em função da frequência dos filmes de Ni(OH) ₂ obtidos em diferentes tempos de sínteses.....	79
Figura 6.1 Cronopotenciograma de eletrodeposição dos filmes individuais e dos filmes bicamadas. a) Deposição individual de Ni(OH) ₂ - 600 s. b) Deposição da bicamada de Ni(OH) ₂ - 600 s / MnO ₂ - 1200 s. c) Deposição individual de MnO ₂ - 1200 s. d) Deposição da bicamada de MnO ₂ - 1200 s / Ni(OH) ₂ - 600 s.....	82
Figura 6.2 Imagens de MEV dos filmes bicamadas, nas escaladas de 50 µm e 10 µm. a-b) Filme bicamada de Ni(OH) ₂ - 600 s / MnO ₂ - 1200 s. c-d) Filme bicamada de MnO ₂ - 1200 s / Ni(OH) ₂ - 600 s.....	85

Figura 6.3 Espectrogramas e composição dos filmes bicamadas. a) Espectrograma do Filme $\text{MnO}_2 - 1200$ / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s. b) Espectrograma do filme $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s.....	88
Figura 6.4 Difratoograma de raios X dos filmes bicamadas. a) $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s. b) $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s c) Aço inoxidável (AISI-304).....	90
Figura 6.5 a) Espectro de varredura de XPS do filme bicamada de $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s. b) Região Mn 2p. c) Região Ni 2p. d) Região O 1s.....	91
Figura 6.6 a) Espectro de varredura de XPS do filme bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s. b) Região Ni 2p. c) Região Mn 2p. d) Região O 1s.....	92
Figura 6.7 Voltamogramas dos filmes bicamadas em diferentes eletrólitos na velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} . a) Perfil de VC da primeira combinação dos filmes bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s em $\text{KOH } 1\text{mol.L}^{-1}$ e em eletrólito misto ($\text{KOH } 1\text{mol.L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4 - 1\text{mol.L}^{-1}$). b) Perfil de VC da segunda combinação dos filmes bicamada $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s em $\text{Na}_2\text{SO}_4 1\text{mol.L}^{-1}$ e em eletrólito Misto.....	94
Figura 6.8 Voltamogramas dos filmes bicamadas nas velocidades de varredura de $1,0$ a 200 mV.s^{-1} em eletrólito misto. a) Perfil de VC do filme bicamada de $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s. b) Perfil de VC do filme bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s.....	96
Figura 6.9 a) Curvas de CDG dos filmes bicamadas. a) $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s. b) $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 600$ s	98
Figura 6.10 Gráfico de capacidade específica dos filmes bicamadas em função da variação de Densidade de Corrente, $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s na curva em vermelho, $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s na curva em azul	99
Figura 6.11 a) Gráfico de Nyquist dos filmes bicamadas de $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s em vermelho e $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s em azul. b) Gráfico de bode: ângulo de fase versus frequência dos filmes bicamada de $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s em vermelho e $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s em azul	101
Figura 6.12 a) Gráfico de estabilidade cíclica dos filmes bicamadas de $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s em vermelho e $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s em azul. b) Perfil de VC do filme bicamada de $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s. c) Perfil de VC do filme bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s	103
Figura 6.13 Gráficos de impedância eletroquímica gerado a cada 1000 ciclos de estabilidade cíclica dos filmes bicamadas. a-b) Gráficos de Nyquist e Bode do filme bicamada de $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s / $\text{MnO}_2 - 1200$ s. c-d) Gráficos de Nyquist e Bode do filme bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200$ s / $\text{Ni(OH)}_2 - 600$ s	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Reagentes usados na síntese e caracterização eletroquímica dos filmes de Ni(OH)_2 e MnO_2	44
Tabela 5.1 Valores médios de massa dos filmes de MnO_2 eletrodepositados, obtidos a partir de diferentes concentrações KMnO_4	53
Tabela 5.2 Valores de capacidade específica dos filmes de MnO_2 - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, MnO_2 - $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e MnO_2 - $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	63
Tabela 5.3 Mostra os valores de massa média dos filmes de Ni(OH)_2 eletrodepositados	68
Tabela 5.4 Valores de potenciais redox dos perfis de VC dos filmes α e β - Ni(OH)_2 , na velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1}	76
Tabela 5.5 Valores de capacidade e carga específica dos filmes de Ni(OH)_2 - 600 s, Ni(OH)_2 - 1200 s e Ni(OH)_2 - 1800 s	78
Tabela 6.1 Valores de massa média dos filmes bicamada eletrodepositados...	84
Tabela 6.2 Valores de capacidade específica dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s e MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s	99

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

CDG - Carga/Descarga Galvanostática

CDCEs - Capacitores de Dupla Camada Elétrica

C_E - Contra eletrodo

CEs - Capacitores Eletroquímicos

DME - Dióxido de Manganês Eletrolítico

DMN - Dióxido de Manganês Natural

DMQ - Dióxido de Manganês Químico

DRX - Difração de Raios X

E° - Potencial Padrão

E_R - Eletrodo de Referência

E_T - Eletrodo de Trabalho

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

EDS - Energy-dispersive X-ray spectroscopy / Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

E_h - Potencial de hidrogênio

GPS - Global Positioning Systems / Sistema de Posicionamento Global

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

i_a - Corrente Anódica

i_{p.a} - Corrente Anódica

i_c - Corrente catódica

i_{p.c} - Corrente catódica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

η_a - Sobrepotencial de ativação

η_c - Sobrepotencial de concentração

- Sobrepotencial de difusão

η_Ω - Sobrepotencial ôhmico

pH - Potencial hidrogeniônico

PET - Polietileno tereftalato

PPy - Polipirrol

rGO - Reduced graphene oxide/Óxido de grafeno reduzido

Redox - Redução/Oxidação

R_p - Resistência de polarização

R_Ω - Resistência da solução

R_t - Resistência à transferência de carga

SCs - Supercapacitores

V - Volt

VC - Voltametria Cíclica

Z' - Impedância real

Z'' - Impedância imaginária

Z_w - Impedância de Warburg

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	19
1.1 INTRODUÇÃO	19
1.2 OBJETIVOS	22
CAPÍTULO 2	24
2. REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1 Os Supercapacitores (SCs)	24
2.2 Os supercapacitores híbridos	27
2.3 Óxidos de Manganês e Hidróxidos de Níquel	28
2.3.1. Manganês e seus óxidos.	28
2.3.2 Níquel e seus óxidos e hidróxidos	31
2.4 Combinações de materiais óxido e hidróxido à base de Mn e Ni para armazenamento de energia	37
CAPÍTULO 3	40
Dispositivos de armazenamento de energia: Síntese eletroquímica e técnicas de caracterizações eletroquímicas	40
3.1 Configuração da célula eletroquímica	40
3.2 Eletrodeposição	41
3.3 Voltametria Cíclica (VC)	42
3.4 Carga / Descarga Galvanostática (CDG)	43
3.4.1 Cálculo de armazenamentos de carga.	45
3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	46
CAPÍTULO 4	48
Procedimento Experimental	48
4. Condições de síntese e caracterização	48
4.1 Preparação dos Eletrodos	49
4.2 Eletrodeposição dos filmes de MnO₂	49
4.3 Eletrodeposição dos filmes de Ni(OH)₂	50
4.4 Eletrodeposição dos filmes bicamadas	50
4.4.1 Síntese do filme bicamada de MnO₂ - 1200 s / Ni(OH)₂ - 600 s	50
4.4.2 Síntese do filme bicamada de Ni(OH)₂ - 600 s / MnO₂ - 1200s	51
4.5 A caracterização dos filmes por Voltametria Cíclica (VC).	52

4.6 A caracterização dos filmes por Carga / Descarga Galvanostática (CDG).....	52
4.8 Caracterização dos filmes por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	53
4.9 Caracterização morfológica dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Energia de dispersão de Raios X (EDX)	53
4.10 Análise de composição elementar dos filmes e dos filmes por EDS acoplado ao MEV (EDS / MEV)	54
4.11 Análise de caracterização química dos filmes por Espectroscopia de Fotoelétrons na região de Raios X (XPS)	54
CAPÍTULO 5.....	55
Síntese e caracterização dos filmes de MnO ₂ e Ni(OH) ₂	55
5.1 Síntese Galvanostática de MnO ₂	55
5.1.2 Caracterização física dos filmes de MnO ₂	57
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes de MnO ₂	57
5.1.3 Caracterização Elementar e Estrutural.....	59
5.1.3.1 Caracterização elementar dos filmes de MnO ₂ por EDS.....	59
5.1.3.2 Caracterização estrutural dos filmes de MnO ₂ por DRX.....	61
5.1.4 Caracterizações Eletroquímica	63
5.1.4.1 Voltametria Cíclica (VC) dos Filmes de MnO ₂	63
5.1.4.2 Carga/Descarga Galvanostática (CDG) dos Filmes de MnO ₂	65
5.1.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos Filmes de MnO ₂	69
5.2 Síntese Galvanostática de Ni(OH) ₂	70
5.2.2 Caracterização Morfológica.....	73
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes de Ni(OH) ₂ .	73
5.2.3 Caracterização Química e Estrutural dos filmes de Ni(OH) ₂	74
5.2.3.1 Caracterização elementar dos filmes de Ni(OH) ₂ por EDS.	74
5.2.3.2 Caracterização estrutural dos filmes de Ni(OH) ₂ por DRX.....	77
5.2.4 Caracterizações Eletroquímica	78
5.2.4.1 Voltametria Cíclica (VC) dos Filmes de Ni(OH) ₂	78
5.2.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos Filmes de Ni(OH) ₂	83
CAPÍTULO 6.....	85

Síntese e caracterização dos filmes bicamadas de Ni(OH) ₂ / MnO ₂ e MnO ₂ / Ni(OH) ₂	85
6.1 Síntese galvanostática do filme bicamada Ni(OH) ₂ - 600s / MnO ₂ - 1200s.	85
6.2 Caracterização morfológica dos filmes bicamadas	89
6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de Ni(OH) ₂ e MnO ₂ . .	89
6.3 Caracterização elementar e estrutural dos filmes bicamadas	91
6.3.1 Caracterização elementar do filme bicamada de Ni(OH) ₂ - 600 s / MnO ₂ - 1200 s por EDS.....	91
6.3.2 Caracterização estrutural dos filmes bicamadas por DRX.....	93
6.3.3 Caracterização da composição química dos filmes bicamadas de Ni(OH) ₂ e MnO ₂ por XPS.	94
6.4 Caracterização Eletroquímica do filme bicamada	97
6.4.1 Estudo do eletrólito para as combinações dos filmes bicamadas de Ni(OH) ₂ e MnO ₂	97
6.4.2 Voltametria Cíclica dos filmes bicamadas	100
6.4.3 Caracterização por Carga / Descarga Galvanostática (CDG) dos filmes bicamadas de Ni(OH) ₂ e MnO ₂	101
6.4.5 Análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos filmes bicamadas de Ni(OH) ₂ e MnO ₂	105
6.4 Estudo de Estabilidade Cíclica dos filmes bicamadas de Ni(OH) ₂ e MnO ₂	107
6.4.3 Estabilidade cíclica dos filmes bicamadas de Ni(OH) ₂ e MnO ₂ assistida por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	107
6. CONCLUSÕES	112
PESPECTIVAS	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114

CAPÍTULO 1

DEMANDA ENERGÉTICA: DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA, PERSPECTIVAS E RECOMENDAÇÕES

1.1 INTRODUÇÃO

Os maiores desafios na área energética estão relacionados ao suprimento contínuo de energia elétrica e à responsabilidade socioambiental relacionada ao uso de combustíveis fósseis para geração de energia elétrica, a fim de atender uma grande demanda de energia (SERRA *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, houve um aumento significativo no consumo de energia devido ao crescimento populacional e à introdução de novas tecnologias, que levou ao desenvolvimento e melhoria de novos sistemas de conversão de energia, tais como os sistemas hídricos, geotérmicos, solares e eólicos (RAZA *et al.*, 2018).

Entretanto, os recursos oriundos de sistemas fotovoltaicos e eólicos apresentam peculiaridades, sendo ambos de natureza variável. Essa variabilidade apresenta alguns desafios para esses tipos de sistemas. Além de estarem sujeitas a mudanças meteorológicas de curto prazo, também apresentam uma sazonalidade considerável, que varia de acordo com a região (CUNHA; SOARES; SILVA, 2018).

O desequilíbrio entre a demanda e a produção de energia desses sistemas (fotovoltaicos e eólicos) varia ao longo do tempo, sendo necessárias formas eficientes para armazenar energia quando a demanda for baixa e disponibilizá-la quando a demanda for alta. Com isso, os sistemas de geração de energia requerem sistemas de armazenamento como baterias e capacitores eletroquímicos, também conhecidos como supercapacitores. Esses sistemas de armazenamento de energia se tornaram mais eficazes devido aos avanços das pesquisas na área de materiais voltados para armazenamento de energia (ALTANTURY, 2021; YU; CHEN, 2019).

Esses materiais são classificados de acordo com a forma de armazenamento de energia, ambos armazenam energia, mas o fazem de

maneiras distintas. Os eletrodos das baterias armazenam energia através de reações químicas reversíveis ou não que acontecem nos seus eletrodos. Os supercapacitores, por outro lado, armazenam energia em um campo eletrostático, que é criado por duas camadas elétricas na interface entre o eletrodo e o eletrólito (AKINWOLEMIWA; CHEN, 2018).

Os supercapacitores têm muitas vantagens em relação às baterias, incluindo segurança, ciclo de vida longo, tempo de carga/descarga rápida e alta potência. Entre as principais limitações deste dispositivo podemos citar sua baixa capacidade energética. Como resultado, só pode ser usado em aplicações que requerem alta potência (CHODANKAR *et al.*, 2020).

Para superar essas limitações, foram desenvolvidos supercapacitores híbridos, que combinam os princípios de funcionamento de supercapacitores e baterias. Para desenvolver materiais de eletrodos mais eficientes, os pesquisadores têm combinado materiais de eletrodos de supercapacitores com materiais de eletrodos de bateria para alcançar alta capacidade energética, alta potência e longo ciclo de vida (REVISIÓN; HELENA; SOARES, 2022).

Devido à natureza intermitente na geração de energia elétrica dos sistemas eólicos, solares, das marés, e outros, esses precisam de sistemas que possam armazenar energia de forma eficiente. Nesse sentido, há um grande interesse das indústrias de armazenamento de energia e instituições de pesquisas que desenvolvem materiais para geração e armazenamento de energia em estudar novos materiais e/ou recombiná-los aos já existentes (ALTANTURY, 2021).

Entre esses materiais destacam-se os hidróxidos de metais de transição por possuírem alta capacidade específica devido a reações redox em eletrólitos alcalinos, tornando-os atrativos para eletrodos que podem ser usados em supercapacitores híbridos. Dentre esses materiais, o hidróxido de níquel é reconhecido como o mais atrativo devido ao seu baixo custo, excelente desempenho eletroquímico, método de síntese simples e alto valor de capacidade (NGUYEN *et al.*, 2017).

Um segundo elemento que vem ganhando destaque por suas inúmeras qualidades é o manganês (Mn). Ele é um dos metais de transição mais

abundantes na crosta terrestre depois do ferro e apresenta propriedades físico-químicas promissoras. Devido à variedade de estados de oxidação, ele pode dar origem a diferentes estruturas cristalinas e materiais (polimorfismo) que vão dos óxidos aos hidróxidos e, como resultado, pode ser um constituinte para diferentes aplicações. É um material barato de ser sintetizado, econômico e seguro (GONÇALVES; ABREU; DUARTE, 2018).

Para enfrentar os obstáculos e restrições presentes na criação de novos materiais mais eficazes para dispositivos de armazenamento de energia, os cientistas têm testado diversos processos de síntese, incluindo hidrotérmico, sonoquímico, eletrodeposição e outros (ZHU, 2018). Estudos recentes indicam que os óxidos/hidróxidos metálicos, quando combinados podem formar compósitos, estrutura hierárquica e/ou filmes bicamadas. Esses materiais podem apresentar melhores desempenhos eletroquímicos, quando comparado com a resposta individual de cada material, devido à interação entre eles (AGUILERA *et al.*, 2021; LI, Jiangwei *et al.*, 2018; PAN *et al.*, 2017).

Neste trabalho é relatada a síntese de óxido de manganês e hidróxido de níquel por meio da eletrodeposição galvanostática para a obtenção do filme bicamada de óxido de manganês e hidróxido de níquel. Após a formação de um filme bicamada por eletrodeposição catódica, as caracterizações eletroquímicas específicas desses filmes serão examinadas tendo como objetivo avaliar a interação sinérgica dos filmes e das bicamadas para armazenamento de energia. A busca é por um material que seja eficiente, seguro e com longo ciclo de vida, que possa ser usado como eletrodo em supercapacitores híbridos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar as propriedades eletroquímicas dos filmes mono e bicamadas de óxido de manganês (MnO_2) e hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) sintetizados por eletrodeposição galvanostática, avaliando sua sinergia, estabilidade e desempenho como material para eletrodos em supercapacitores híbridos.

1.2.2 Objetivos Específicos

❖ Síntese e caracterização dos filmes individuais de MnO_2 e Ni(OH)_2 :

- ✓ Sintetizar e caracterizar os filmes individuais de MnO_2 e Ni(OH)_2 obtidos por eletrodeposição galvanostática, avaliando a influência da concentração de KMnO_4 (0,01, 0,05 e 0,1 mol.L⁻¹) e do tempo de deposição de Ni(OH)_2 (600, 1200 e 1800 s) nas propriedades morfológicas e eletroquímicas.
- ✓ Analisar a estrutura cristalina e composição química dos filmes utilizando Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), permitindo identificar e indexar os materiais sintetizados.
- ✓ Avaliar o desempenho eletroquímico dos filmes individuais por Voltametria Cíclica (VC), Carga/Descarga Galvanostática (CDG) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), examinando a capacidade específica, comportamento redox e resistência interna dos eletrodos.

❖ Síntese e caracterização dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 :

- ✓ Produzir e caracterizar os filmes bicamadas de $\text{Ni(OH)}_2/\text{MnO}_2$ e $\text{MnO}_2/\text{Ni(OH)}_2$ utilizando as condições otimizadas de deposição dos filmes individuais, analisando a influência da ordem de deposição na morfologia e no desempenho eletroquímico.

- ✓ Investigar a interação sinérgica entre as camadas dos filmes bicamadas, correlacionando estrutura, morfologia e resposta eletroquímica.
- ✓ Confirmar a estrutura cristalina e composição química dos filmes bicamadas de $\text{Ni(OH)}_2/\text{MnO}_2$ e $\text{MnO}_2/\text{Ni(OH)}_2$ utilizando Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS).
- ✓ Analisar a morfologia e formação dos filmes bicamadas utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), identificando possíveis delaminações ou alterações estruturais devido ao processo de formação dos filmes bicamadas.
- ✓ Determinar a composição química e os estados de oxidação dos elementos por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS).
- ✓ Avaliar o desempenho eletroquímico dos filmes bicamadas por Voltametria Cíclica (VC), Carga/Descarga Galvanostática (CDG) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), comparando os resultados com os filmes individuais.
- ✓ Investigar a estabilidade cíclica dos filmes de bicamadas ao longo de 5.000 ciclos por voltametria cíclica (VC), avaliando a retenção da capacidade específica e realizando análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) a cada 1.000 ciclos de vida.

CAPÍTULO 2

O objetivo deste capítulo é apresentar as pesquisas mais recentes no desenvolvimento de novas tecnologias de supercapacitores e alguns dos avanços nas tecnologias já existentes. Existem diversas formas de armazenamento de energia no mercado, enquanto outras ainda estão em fase de testes ou pesquisas. Será brevemente explicado como se dá o funcionamento dessas tecnologias em relação ao armazenamento de energias e suas principais aplicações no mercado atual.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Os Supercapacitores (SCs)

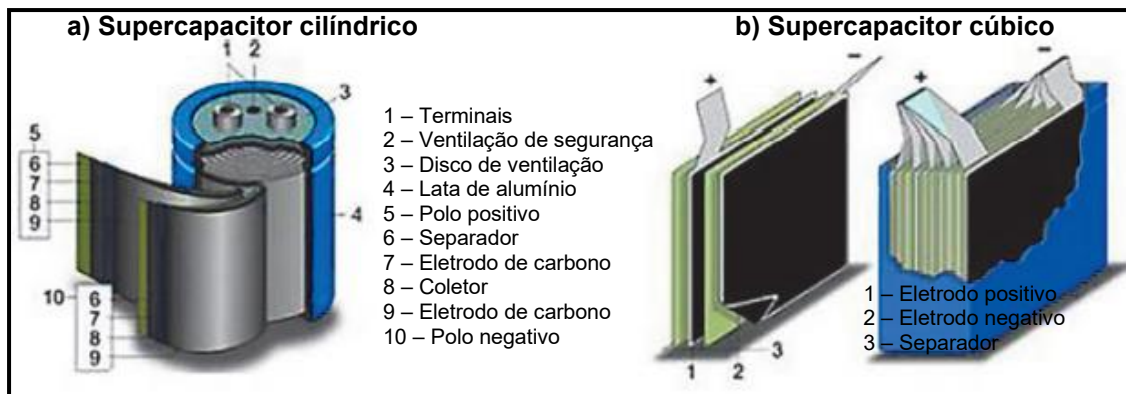
Os SCs também conhecidos comercialmente como Ultracapacitores ou Capacitores Eletroquímicos (CEs) são dispositivos de armazenamento de energia que preenchem a lacuna entre os capacitores convencionais (capacitores eletrolíticos) e as baterias. O seu armazenamento de energia pode variar de 10 a 100 vezes mais por unidade de massa ou volume, quando comparado com os capacitores convencionais. Eles também podem aceitar e fornecer energia muito mais rápido, apresentando ciclo de carga e descarga superior, quando comparado às baterias (VIAN *et al.*, 2021; YIBOWEI *et al.*, 2021).

No entanto, a densidade de energia relativamente baixa dos supercapacitores vinha limitando seu desenvolvimento até certo ponto. Muitos trabalhos relacionados à pesquisa e desenvolvimento de novos materiais para supercapacitores têm sido relatados na literatura, buscando melhorar essa e outras características indesejadas (LIU *et al.*, 2018).

Um supercapacitor consiste em eletrodos de metal (coletores de corrente) cada um revestido com um material eletródico, como carvão ativado ou outro material. Os eletrodos são separados por uma membrana semipermeável (separador) que atua como isolante para evitar curto-circuito dos eletrodos permitindo o fluxo de corrente iônica entre os eletrodos e possibilitando o armazenamento e a liberação rápida de energia. Essa interação entre os

componentes torna os supercapacitores uma fonte de energia poderosa e eficiente. Na Figura 2.1 estão ilustrados dois modelos de SCs (VIAN *et al.*, 2021).

Figura 2.1 Supercapacitores nos formatos cilíndrico(a) e cúbico(b).



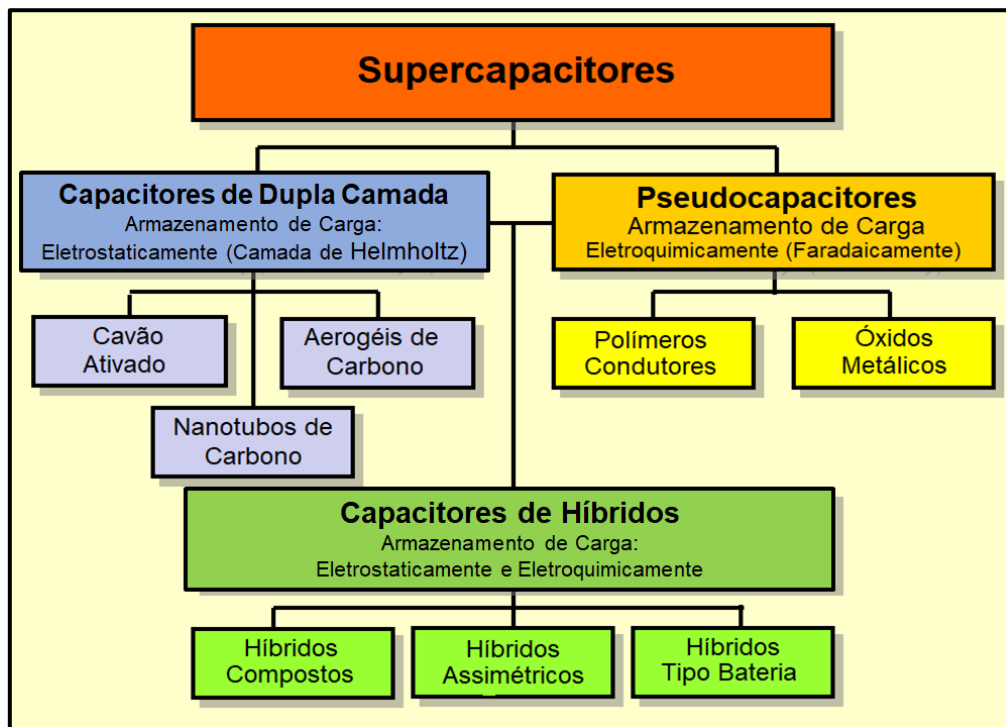
Fonte: Vian et al. (2021).

A Figura 2.1 (a e b) ilustra as estruturas de supercapacitores cilíndricos e cúbicos respectivamente, destacando seus principais componentes, que podem ser organizados em cilindros de alumínio ou caixas retangulares. A célula é impregnada com um eletrólito líquido ou viscoso, de origem orgânica ou aquosa, que atua como condutor iônico, penetrando nos poros dos eletrodos e estabelecendo uma conexão condutora entre eles por meio do separador. Por fim, a caixa é hermeticamente selada para assegurar uma operação estável ao longo da vida útil estabelecido (LARCHER; TARASCON, 2015).

Os supercapacitores são utilizados principalmente em aplicações que exigem mais potência em um curto período, principalmente no setor de transporte. Nos últimos anos, os supercapacitores têm recebido cada vez mais atenção na indústria de veículos elétricos devido a sua capacidade de carregar mais rápido que as baterias. Além disso, os supercapacitores também podem ser encontrados em dispositivos de baixa potência, como notebooks, reprodutores de mídia portáteis, sistemas de posicionamento global (GPS), dispositivos de leitura automática de medidores e outros dispositivos eletrônicos (GERARD *et al.*, 2022).

Os supercapacitores podem apresentar 3 classificações principais: Capacitores de dupla camada elétrica, Pseudocapacitores e Capacitores Híbridos, dos quais podem surgir outras classificações, como mostrado na Figura 2.2 (YIBOWEI *et al.*, 2021; YUAN; ZHU; JIA, 2016).

Figura 2.2 Diagrama da classificação dos diferentes tipos de supercapacitores.



Fonte: Yibowei et al. (2021).

Os Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCEs) armazenam carga elétrica na superfície dos eletrodos, quando se aplica uma tensão na célula. Os íons não adsorvidos eletrostaticamente na interface eletrodo/eletrólito ajudam os CDCEs a armazenarem cargas quando é aplicada uma tensão na célula. Neste tipo de armazenamento, nenhuma reação química deve ocorrer no processo de armazenamento de carga, pois esse processo é amplamente considerado de natureza física. Para esse tipo de mecanismo são usados eletrodos porosos de carbono, que podem gerar potências muito altas, mas sua capacidade energética é limitada (YU; CHEN, 2019).

Os CDCEs oferecem capacidade de carga/descarga rápida, alta densidade de potência (410 kW.kg^{-1}), alta eficiência energética (próxima de 100%) e longa vida útil (4.500.000 ciclos) e prometem gerenciamento de armazenamento eficiente de energia. No entanto, a capacidade de energia é menor em dispositivos aquosos, normalmente 30 Wh.kg^{-1} , quando comparado com as baterias recarregáveis, incluindo baterias de fluxo redox (XIA, Lan *et al.*, 2017).

O uso de supercapacitores tem grandes aplicações em microrredes, que podem operar em conjunto com sistemas de armazenamento de energia,

complementar os serviços que podem ser prestados às microrredes e prolongando a vida útil das baterias (VIAN *et al.*, 2021).

2.2 Os supercapacitores híbridos

A combinação de dois ou mais materiais permite obter valores de carga armazenada maiores do que eletrodos produzidos usando apenas um desses materiais. Dispositivos que combinam armazenamento de carga por meio de processos não faradaicos e faradaicos são chamados de supercapacitores híbridos. Esses dispositivos tentam mitigar as desvantagens e explorar as vantagens desses processos para um melhor desempenho usando os processos não faradaicos e faradaicos para armazenar carga (ZICA, 2017).

Os supercapacitores híbridos podem atingir densidades de energia e potência mais altas quando comparados aos supercapacitores convencionais. Nanocompósitos formados pela combinação de nanomateriais de carbono com nanopartículas de óxido metálico têm grande capacidade de armazenamento de energia e podem ser usados como eletrodos de supercapacitores híbridos (SARKAR; BHATTACHARYYA, 2012).

Vários dispositivos híbridos de armazenamento estão sendo propostos pela combinação dos mecanismos acima mencionados, com o intuito de melhorar o desempenho eletroquímico dos dispositivos de armazenamento de energia (LARCHER; TARASCON, 2015; YU; CHEN, 2019).

Os supercapacitores híbridos, embora apresentem vantagens significativas, também possuem limitações que precisam ser consideradas. Um dos principais desafios é alcançar a máxima densidade de potência, o que tem impulsionado pesquisas para explorar novos materiais ou combinar materiais já conhecidos em diferentes configurações. A incorporação de metais de transição tem sido particularmente investigada devido às suas propriedades elétricas e múltiplos estados de oxidação, que podem contribuir para superar essas limitações e melhorar o desempenho dos supercapacitores híbridos (ZHAO *et al.*, 2020).

2.3 Óxidos de Manganês e Hidróxidos de Níquel

2.3.1. Manganês e seus óxidos.

O manganês é um metal de transição e tem o maior número de estados de oxidação devido à presença do maior número de elétrons de valência desemparelhados. Na Figura 2.3 é observada a configuração eletrônica de alguns metais de transição, entre esses, está destacada a configuração eletrônica do Mn.

Figura 2.3 Configuração eletrônica e variedades comuns de estado de oxidação de alguns elementos do bloco d, incluindo o manganês em destaque.

Nome do Elemento e Símbolo	Número Atômico	Estado de Oxidação comum	Configuração Eletrônica	
Escândio (Sc)	21	+3	Sc: [Ar] 4s ² 3d ¹	Sc: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1}{3d}$ — — — —
Titânio (Ti)	22	+4	Ti: [Ar] 4s ² 3d ²	Ti: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ — — —
Vanádio (V)	23	+2, +3, +4, +5	V: [Ar] 4s ² 3d ³	V: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ — —
Cromo (Cr)	24	+2, +3, +6	Cr: [Ar] 4s ¹ 3d ⁵	Cr: [Ar] $\frac{1}{4s}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$
Manganês (Mn)	25	+2, +3, +4, +6, +7	Mn: [Ar] 4s ² 3d ⁵	Mn: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$
Ferro (Fe)	26	+2, +3	Fe: [Ar] 4s ² 3d ⁶	Fe: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$ $\frac{1}{3d}$

Fonte: Adaptado de Zoltán (2021).

Os metais de transição, também chamados de elementos do bloco d, são um grupo de elementos químicos encontrados na tabela periódica, entre os grupos 2A e 3A. Eles são caracterizados por suas propriedades físicas e químicas únicas, que derivam da presença de elétrons de valência nos orbitais d (ALTANTURY, 2021).

Os óxidos de manganês formam uma ampla categoria de materiais estruturados por unidades octaédricas de MnO₆, onde o manganês, um metal multivalente, apresenta diversos estados de oxidação (+2, +3, +4, +5, +6 e +7), resultando na formação de diferentes tipos de óxidos (FIGUEIRA; ANGÉLICA; SCHELLER, 2008).

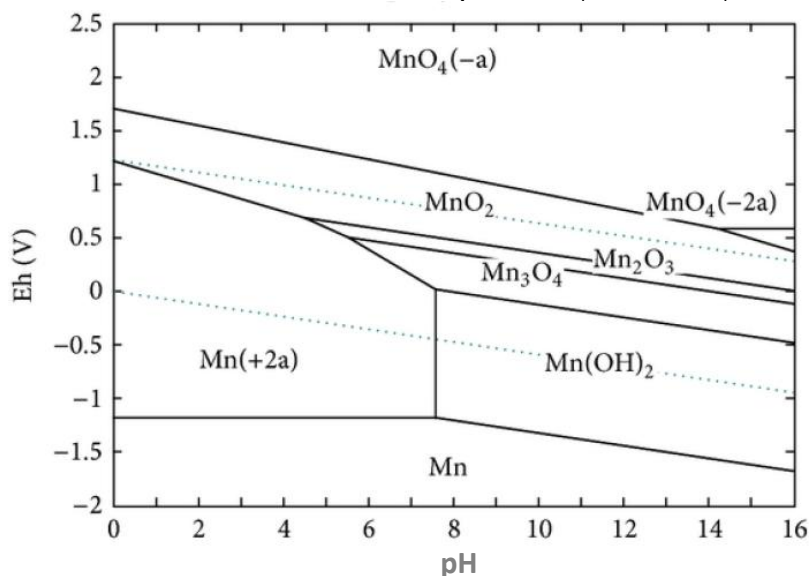
Devido à diferentes estados de oxidação, os óxidos de manganês (Mn₂O, MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂, Mn₅O₈, MnO₃, Mn₂O₇) possuem diferentes estruturas cristalinas, bem como diferentes propriedades físico-químicas. O

estado de oxidação do manganês muda facilmente com variações de pH e temperatura (ALTANTURY, 2021)

As propriedades eletroquímicas dos compostos iônicos de manganês são fortemente dependentes do potencial eletroquímico e do pH. No potencial padrão de redução (E°), o sinal negativo do valor de E° significa que ele libera elétrons mais rapidamente do que hidrogênio faz. O sinal positivo do valor E° , por outro lado, significa que ele libera elétrons com menos facilidade do que o hidrogênio. Os compostos iônicos de manganês mais estáveis são mostrados em Figura 2.3 em diferentes valores de potencial redox (Eh/V) e pH (FREITAS; PERILLI & LADEIRA, 2013).

Como pode ser visto na Figura 2.4, o manganês metálico é estável em qualquer valor de pH de 0 a 14, mas sob condições altamente redutoras, quando o potencial redox é menor que -1 (Baixo Eh/V). Óxidos mais altos, como compostos de Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_4^{2-} e MnO_4^- também são estáveis em uma ampla faixa de pH. Termodinamicamente mais estável na região alcalina (pH 7-14).

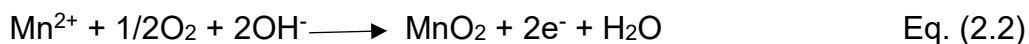
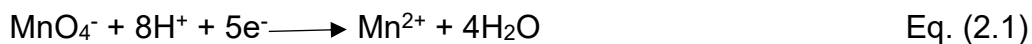
Figura 2.4 Diagrama de Eh vs pH mostra as formas predominantes de manganês e os sistemas Mn-H₂O. Temperatura, 25° C $\pm$ 0,5.



Fonte: Freitas; Perilli & Ladeira (2013).

Zoltán (2021) relata em seu trabalho que o manganês pode ser oxidado ou reduzido dependendo do pH e do estado de oxidação do manganês, o que

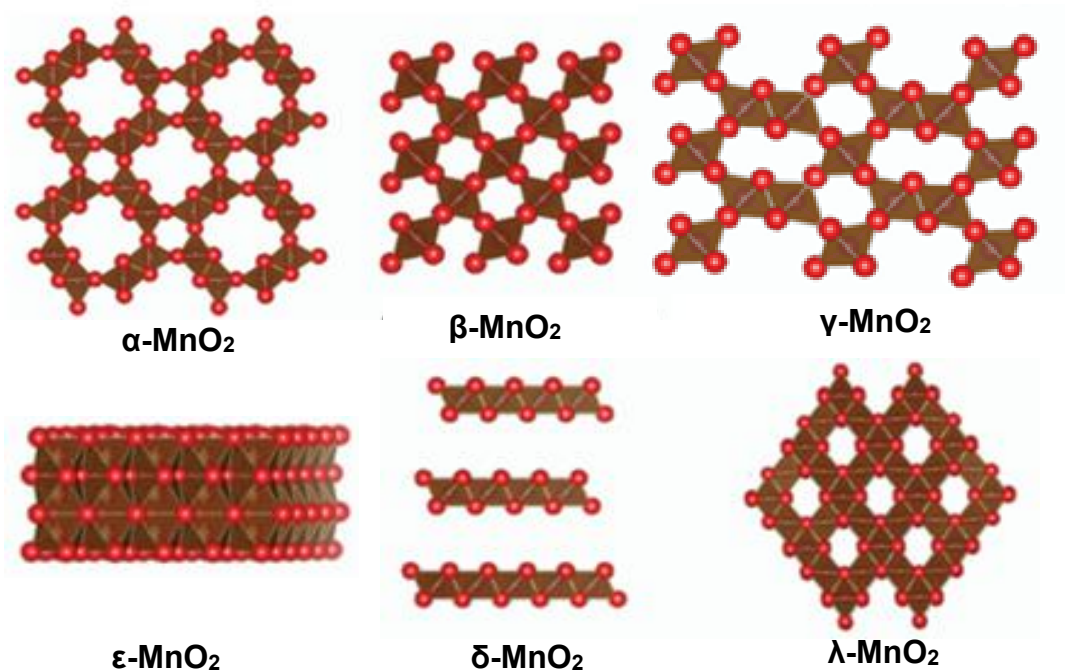
torna a síntese mais interessante ou complexa. Por exemplo, MnO_4^- íon permanganato é um dos agentes oxidantes mais poderosos, pode ser usado para a síntese de compostos de Mn^{2+} , o qual é reduzido a Mn^{2+} no potencial (E°/V) de +1,49 V em condição ácida, como mostrado na Equação (2.1).



Em contraste, o íon Mn^{2+} é um poderoso agente redutor em condição básica, que requer oxigênio para formar dióxido de manganês no potencial de -0,05 (E°/V) como pode ser observado na Equação (2.2).

Os materiais nanoestruturados de MnO_2 apresentam diversas fases cristalinas, conforme ilustrado na Figura (2.5), as redes cristalinas das fases α -, β -, γ -, ϵ -, δ e λ - MnO_2 são compostas por octaedros de MnO_6 que compartilham cantos e bordas (KWON *et al.*, 2021).

Figura 2.5 Diferentes estruturas cristalinas de polimorfos de MnO_2 (elemento central do octaedro - Mn e nas bordas do octaedro – O em vermelho).



Fonte: Kwon *et al.* (2021).

Na literatura já foram produzidas diversas fases (α , β , γ , δ , λ - MnO_2) por meio de diferentes técnicas de síntese, incluindo hidrotérmica, solvotérmica, síntese por micro-ondas, coprecipitação, sol-gel, eletrodeposição, entre outras, e o material foi avaliado quanto à sua capacidade capacitiva para aplicação em supercapacitores (KOUR; TANWAR; SHARMA, 2022). Entre esses materiais podemos citar como por exemplo, a síntese de nanobastões β - MnO_2 por meio do método hidrotérmico (JAYACHANDRAN *et al.*, 2021).

Pelo método hidrotérmico, variando as condições de síntese foi possível obter as seguintes fases de MnO_2 : α - MnO_2 ; β - MnO_2 e δ - MnO_2 . Esses foram estudados como materiais de eletrodos negativos para supercapacitores o qual a fase de α - MnO_2 apresentou a melhor resposta eletroquímica (CHEN *et al.*, 2021).

A produção de nanofolhas de ε - MnO_2 por eletrodeposição foi descrita, empregando a técnica de voltametria cíclica, e o material foi avaliado para uso em supercapacitores. Os resultados mostraram que as nanofolhas possuem capacidade de armazenar energia e excelente estabilidade eletroquímica, atributos cruciais para dispositivos de armazenamento de energia eficazes (NASCIMENTO, 2019).

A eletrodeposição de óxido de manganês é reconhecida na literatura como o método mais eficiente para deposição em diversos substratos condutores, como óxido de índio estanho (ITO), metais (platina e níquel), materiais à base de carbono (tecido de carbono) e polímeros como o Polietileno tereftalato - PET e o Polipirrol - PPy (ALTANTURY, 2021; BISWAL *et al.*, 2015).

Os dióxidos de manganês utilizados em dispositivos de armazenamento de energia são amplamente classificados em três grupos de acordo com a sua origem - Dióxido de Manganês Natural (DMN), Dióxido de Manganês Químico (DMQ), e Dióxido de Manganês Eletrolítico (DME). Embora a estrutura cristalina seja semelhante, estes grupos têm propriedades físicas e eletroquímicas diferentes (SUNDARAM *et al.*, 2016).

2.3.2 Níquel e seus óxidos e hidróxidos

O níquel (Ni) é um elemento químico de número atômico 28, classificado como metal de transição, como mostrado na Figura 2.6. O níquel é um elemento

químico que pode apresentar diferentes estados de oxidação (-1, +1, +2, +3 e +4), mas sua forma mais estável e dominante é o estado de oxidação (+2), sendo instável nos estados de oxidação mais elevados (CEMPEL; NIKEL, 2006).

Figura 2.6 Configuração eletrônica e variedades comuns de estado de oxidação de elementos do bloco d, incluindo Ni.

Manganês (Mn)	25	+2, +3, +4, +6, +7	Mn: [Ar] 4s ² 3d ⁵	Mn: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
Ferro (Fe)	26	+2, +3	Fe: [Ar] 4s ² 3d ⁶	Fe: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
Cobalto (Co)	27	+2, +3	Co: [Ar] 4s ² 3d ⁷	Co: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
Níquel (Ni)	28	+2	Ni: [Ar] 4s ² 3d ⁸	Ni: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
Cobre (Cu)	29	+1, +2	Cu: [Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰	Cu: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$
Zinco (Zn)	30	+2	Zn: [Ar] 4s ² 3d ¹⁰	Zn: [Ar] $\frac{1\downarrow}{4s}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$ $\frac{1\downarrow}{3d}$

Fonte: Adaptado de Zoltán (2021).

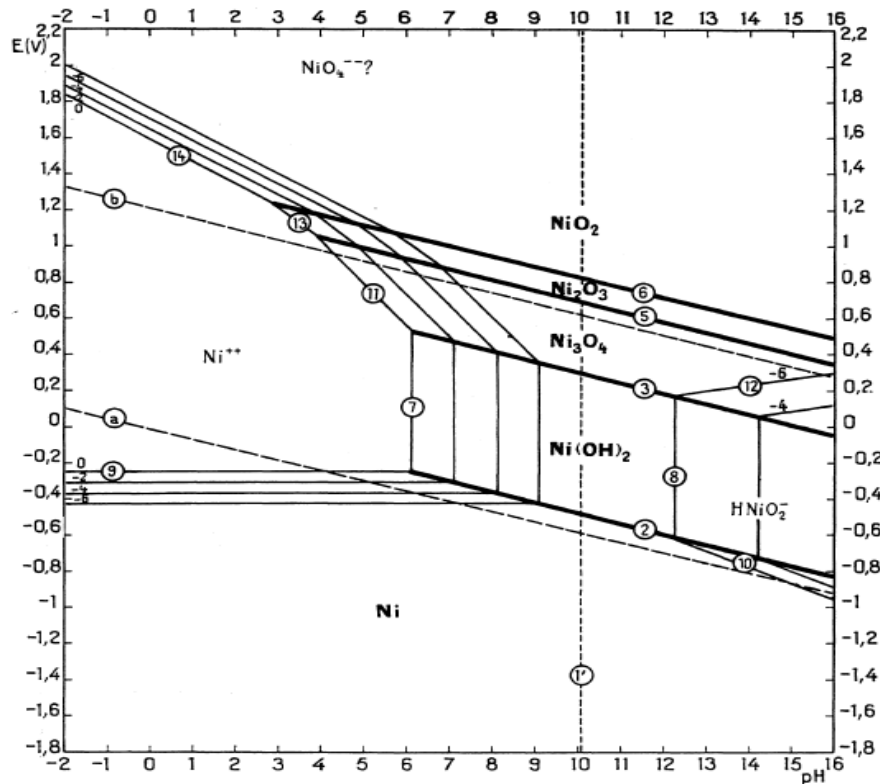
O níquel é um metal inorgânico de aparência branca prateada, é sólido em condições normais de temperatura e pressão que pode ser encontrado em abundância na natureza, é economicamente viável em várias aplicações industriais, comerciais e apresenta baixa toxicidade. O níquel puro é usado como eletrocatalisador para os processos redox em reações de síntese orgânica, ele também é utilizado como catalisador em reação de oxidação de álcoois (DANAEE et al., 2008; MIAO et al., 2014).

Informações contidas no diagrama Pourbaix (Eh vs pH) são úteis para aplicações envolvendo as várias técnicas de eletrodeposição. A reação catódica desejada em eletroextração, eletrorrefinação, galvanoplastia e eletroformação são normalmente para a deposição de metais, mas também pode ser usado para a eletrodeposição de óxidos e hidróxido de Ni, como mostrado na Figura 2.7 (POURBAIX; ZHANG; POURBAIX, 1997).

De acordo com Pourbaix e colaboradores (1997. p. 88), a deposição catódica de filmes de óxido, em uma corrente faradaica muito pequena, dá a necessária deposição de óxido no cátodo. A corrente faradaica muito pequena é necessária para a deposição de hidróxido ou de óxido, isso explica o porquê um

alto pH do banho de níquel pode dar quase 100% de eficiência de corrente catódica e ainda produzir depósitos contendo hidróxido considerável.

Figura 2.7 Diagrama de Eh vs pH mostra as formas predominantes de níquel e os sistemas Ni-H₂O. Temperatura, 25° C ± 0,5.



Fonte: Pourbaix; Zhang; Pourbaix, (1997, p. 88).

O níquel em solução alcalina tem sido estudado pela técnica de voltametria cíclica e indicando a presença de vários derivados químicos na superfície, dependendo do potencial e do período de envelhecimento do eletrodo. O derivado mais importante formado em solução alcalina é o hidróxido de níquel e o mesmo tem sido investigado por diversos pesquisadores por possuir características eletroquímicas interessantes (HUTTON *et al.*, 2011).

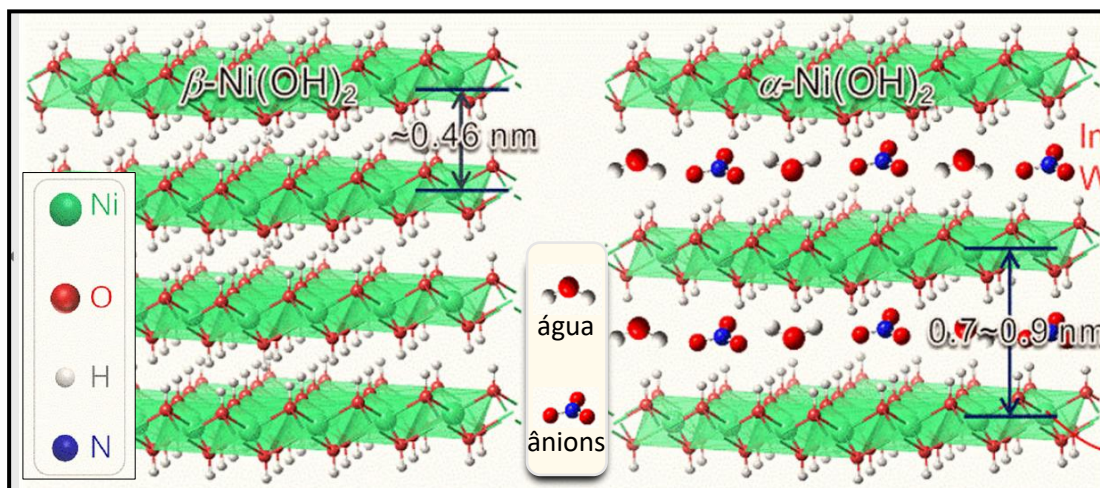
O hidróxido de níquel ou óxido de níquel, NiO.H₂O - hidratado têm sido usados em baterias secundárias na forma de hidreto metálico de níquel, onde o hidróxido de níquel é usado como material ativo no eletrodo positivo. A melhoria de seu desempenho eletroquímico é de grande interesse e relevância para a construção de baterias com maior eficiência de carregamento (GENG; NORTHWOOD, 2003; ZHOU, Yecheng; LÓPEZ, 2020).

Os eletrodos de hidróxido de níquel apresentam uma desvantagem, em relação aos potenciais das reações $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ e OH^-/O_2 por serem muito próximos, o que afeta seu desempenho em aplicações comerciais, além da transição entre fases, o que também limita a eficiência de carregamento. Para suprir essas deficiências, o uso de aditivos na matriz inorgânica de hidróxido de níquel é amplamente utilizado (VIDOTTI; TORRESI; TORRESI, 2010).

Os estudos com hidróxido de níquel não se concentram apenas em aplicação de baterias. Também são encontrados trabalhos que desenvolvem outras propriedades de interesse comercial: eletrocromáticas, retrovisores de automóveis, dispositivos como janelas inteligentes e óculos podem ser encontrados comercialmente. O Ni(OH)_2 possui uma boa reversibilidade, boa eficiência, facilidade de síntese, além de um custo bastante viável e escalável (ASH *et al.*, 2020; KOTOK; KOVALENKO, 2018).

O hidróxido de níquel é encontrado na forma de dois polimorfos, denominados α e β , cuja diferença estrutural está no empacotamento ordenado para a estrutura β e desordenado para a estrutura α , como mostrado na Figura 2.8.

Figura 2.8 Ilustração das estruturas cristalinas de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ e $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$.



Fonte: Adaptado de YAO *et al.* (2021).

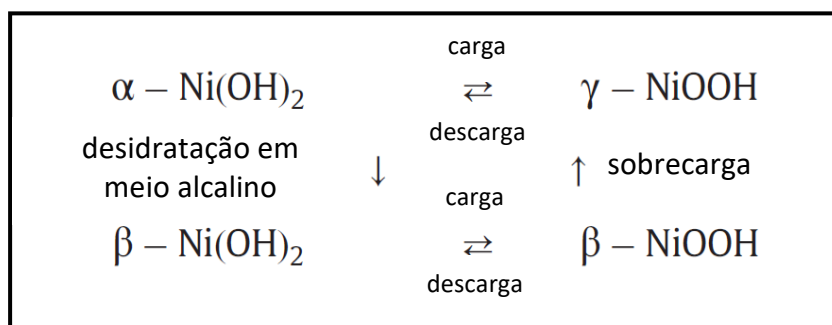
Devido a desordem da fase α , isso faz com que exista uma maior exposição dos sítios ativos do hidróxido, que facilita a difusão iônica, e a presença de moléculas de água e ânions nos espaços interlamelares. As fases $\beta\text{-Ni(OH)}_2/\beta\text{-NiOOH}$ são usadas para aplicação em baterias comerciais, por serem mais estáveis; entretanto, a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ possui melhores propriedades

eletroquímicas se comparada à fase β , justamente por possuir uma maior distanciamento entre as lamelas (RITTMERYER, 2014).

Na Figura 2.8, o β -Ni(OH)₂ consiste apenas em camadas de hidróxido de níquel, com um distância intercamada de $\sim 0,46$ nm e nenhuma espécie interlamelar, enquanto o α -Ni(OH)₂ é composto de camadas paralelas de β -Ni(OH)₂ intercalado por moléculas de água e ânions, com maior distância entre camadas de $0,7 \sim 0,9$ nm. Estas moléculas de água e ânions expandem a distância entre as camadas e estabilizam estrutura da fase α -Ni(OH)₂, e tem forte interação de ligação de hidrogênio com os grupos OH⁻ das camadas de hidróxido de níquel (YAO *et al.*, 2021).

Os dois polimorfos α e β -Ni(OH)₂ ao passarem pelo processo de carga são transformados em γ -NiOOH e β -NiOOH, respectivamente. Ao ocorrer uma sobrecarga, β -NiOOH é transformado em γ -NiOOH e a fase α -Ni(OH)₂ desidrata-se em meio alcalino concentrado, formando a fase β -Ni(OH)₂. (FRENCH *et al.*, 2001 MIAO *et al.*, 2014). Na Figura 2.9 são mostradas as fases dos polimorfos do Ni(OH)₂.

Figura 2.9 Mecanismo de reação dos polimorfos de Ni(OH)₂, para os processos de carga, descarga e sobrecarga.



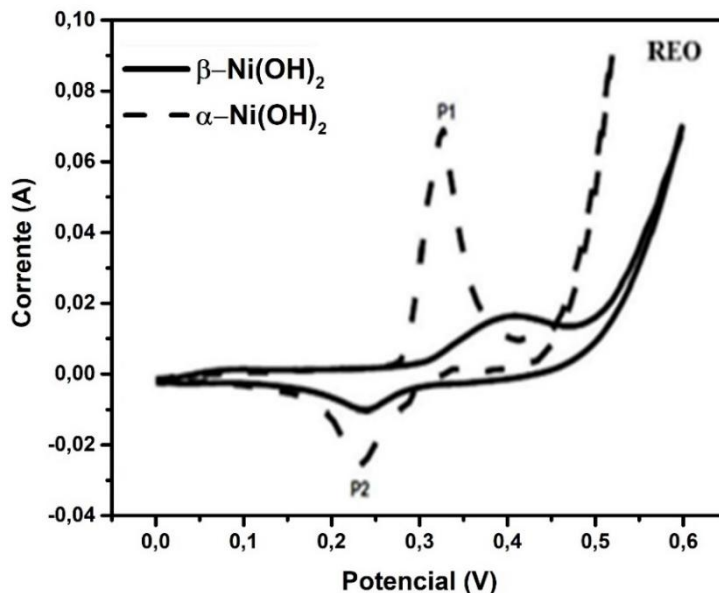
Fonte: Miao *et al.* (2014).

A transição redox entre hidróxido (Ni(OH)₂) para o óxi-hidróxido (NiOOH) de níquel, também tem sido usado para descrever o mecanismo de oxidação eletrocatalítica de muitos compostos orgânicos em eletrólitos alcalinos (MIAO *et al.*, 2014).

Na Figura 2.9 é mostrado o voltamograma das duas fases dos polimorfos β -Ni(OH)₂ e α -Ni(OH)₂. Na Figura 2.10 observa-se que para uma mesma velocidade de varredura os picos de oxidação e redução da fase α -Ni(OH)₂ são

mais intensos, pelo fato da fase α ser eletroquimicamente mais ativa, quando comparados com os picos da fase β -Ni(OH)₂ (AGHAZADEH *et al.*, 2014).

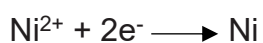
Figura 2.10 Voltamograma das duas fases dos polimorfos de Ni(OH)₂.



Fonte: Adaptado de Aghazadeh *et al.* (2014).

Aghazadeh e colaboradores (2014) relataram em seu trabalho, a diferença dos perfis de voltametria cíclica em baixas velocidade de varredura das fases α e β -Ni(OH)₂ de acordo com a imagem das Figura 2.10. Na fase α , os processos redox estão mais deslocados para potenciais negativo, o inverso ocorre para a fase β , onde os processos redox ocorrem em potenciais mais positivos.

O Ni, seus óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos podem ser obtidos de várias maneiras incluindo, técnicas físicas, precipitação química, crescimento eletroquímico etc. As eletrodeposições químicas, galvanostática, potenciostática e voltamétricas são frequentemente empregadas para depositar Ni, Ni(OH)₂ ou NiOOH. O níquel normalmente é eletrodepositado catodicamente a partir de uma solução contendo sal de níquel, conforme mostrado na Equação (2.3) (MIAO *et al.*, 2014).



Eq.(2.3)

Hutton e colaboradores (2011) realizaram a eletrodeposição química de Ni(OH)_2 , aplicando um potencial anódico adequado no eletrodo de níquel ou níquel em solução alcalina (Equação (2.4)).



Em certas condições de síntese é possível formar misturas de Ni(OH)_2 e Ni metálico devido a ambos os processos mencionados nas equações (2.3 e 2.4), que podem ocorrer durante a eletrodeposição. O óxi-hidróxido (NiOOH) também é produzido quando o Ni ou Ni(OH)_2 é submetido a oxidação por potencial de ciclagem em solução alcalina (HUTTON *et al.*, 2011; MIAO *et al.*, 2014).

Na literatura é possível encontrar trabalho que relata a síntese de filmes de Ni(OH)_2 em substratos de titânio através da eletrodeposição, alterando a temperatura do meio reacional. Entender como a temperatura influencia na formação do filme é de fundamental para analisar as respostas eletroquímicas do material produzido. Essa pesquisa foi realizada por meio do método de espectroscopia de impedância eletroquímica para aplicação em dispositivo de armazenamento de energia (AGUILERA *et al.*, 2018).

Compreender como o método de síntese, o substrato e as condições reacionais influenciam a morfologia e a resposta eletroquímica do material é essencial para otimizar seu desempenho em diversas aplicações, como em dispositivos de armazenamento de energia. Por exemplo, Aguilera *et. al* (2017) realizaram a síntese de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ com uma característica morfológica de repolho por eletrodeposição sobre o substrato de titânio em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Ni(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eletrólito aquoso por meio de uma deposição galvanostática por 30 min e uma corrente de $-2,0 \text{ mA}$.

2.4 Combinações de materiais óxido e hidróxido à base de Mn e Ni para armazenamento de energia

A combinação de materiais óxidos e hidróxidos de metais de transição para aplicação em supercapacitores representa um avanço significativo na tecnologia de armazenamento de energia. Essa combinação permite a criação

de dispositivos com alta capacidade, alta potência, ciclo de vida prolongado e resposta eletroquímica aprimorada, abrindo caminho para aplicações inovadoras em armazenamento de energia (KOUR; TANWAR; SHARMA, 2022).

Neste sentido são relatados alguns trabalhos na literatura, como a síntese de estrutura hierárquica de Ni(OH)_2 / MnO_2 suportado em espuma de Ni por via hidrotermal para aplicação em supercapacitores. O material apresentou uma capacitância específica de $14,7 \text{ F.cm}^{-2}$ na densidade de corrente de $2,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e uma estabilidade cíclica de 95,6%, após 6.000 ciclos (LI, Jiangwei *et al.*, 2018).

Pan et al. (2017) relataram a síntese de compósito $\text{ZnCo}_2\text{O}_4@\text{Ni(OH)}_2$ para aplicação em supercapacitor assimétrico. Esta síntese ocorreu em duas etapas. A primeira etapa foi a síntese do compósito de ZnCo_2O_4 suportado em espuma de Ni preparada pelo processo hidrotermal. A segunda etapa foi a eletrodeposição potencioestática de Ni(OH)_2 sobre ZnCo_2O_4 . O dispositivo ASC registrou uma capacitância máxima de $4,6 \text{ F cm}^{-2}$ a $2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$. No entanto, este sistema apresentou uma estabilidade cíclica de até de 70% após 2.000 ciclos.

Aguilera et al. (2021) sintetizaram filmes bicamadas de CoOOH / Ni(OH)_2 e Ni(OH)_2 / CoOOH . Esses materiais foram obtidos por meio da deposição eletroquímica em substrato de aço inoxidável. O filme bicamada CoOOH / Ni(OH)_2 apresentou um desempenho eletroquímico de $324,3 \text{ mAh.g}^{-1}$ e 96,82%, após 1.500 ciclos a $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ para a capacidade específica e retenção de capacidade, respectivamente. O CoOOH / Ni(OH)_2 apresentou-se como um forte candidato para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Nguyen et al. (2017b) conduziram uma eletrodeposição para produzir filmes de bicamada de Ni(OH)_2 / Co(OH)_2 e fizeram uma comparação dos resultados do filme bicamada com a resposta dos filmes simples obtidos. A resposta eletroquímica do filme bicamada mostrou uma capacidade específica superior ($762,0 \text{ C.g}^{-1}$) quando comparado com os resultados dos hidróxidos simples, essa superioridade foi atribuída à contribuição sinérgica das duas camadas de hidróxido para a resposta redox. A resposta eletroquímica melhorada do filme bicamada demonstrou um potencial destes materiais para aplicação em supercapacitores.

O hidróxido de níquel é um material já consolidado com sua aplicação em baterias e ultimamente com sua aplicação em supercapacitores por sua alta capacidade específica oriunda dos processos redox, porém é um material que é restrito a uma janela de potencial entre 0,0 V a 0,5 V (BRISSE *et al.*, 2018). Por outro lado, óxido de manganês é um material pseudocapacitivo, que apresenta uma baixa capacidade específica, porém, apresenta um janela de potencial de aproximadamente de 1,0 V, respondendo tanto em eletrólito, neutro como em eletrólito alcalino (JAYACHANDRAN *et al.*, 2021).

Filmes bicamadas têm grande potencial como materiais de eletrodo para supercapacitores híbridos, mas enfrentam desafios como a combinação ideal de materiais com estrutura hierárquica e reações redox eficientes, formação de filmes compactos que reduzem a área ativa do eletrodo, desprendimento devido à aderência inadequada ao substrato e compatibilidade com eletrólitos aquosos e não aquosos, aspectos que precisam ser investigados para expandir suas aplicações (JAYACHANDRAN *et al.*, 2021; NGUYEN *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2020).

Recentemente, Cunha, et. al. (2025) publicaram o estudo eletroquímico do filme bicamada de Ni(OH)_2 / MnO_2 obtido por eletrodeposição catódica para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. O material de bicamada exibiu uma capacidade específica de $331,1 \text{ C.g}^{-1}$ a uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$, superando a resposta de capacidade dos filmes individuais de Ni(OH)_2 ($221,6 \text{ C.g}^{-1}$) e MnO_2 ($180,3 \text{ C.g}^{-1}$). O filme da bicamada demonstrou excelente estabilidade de ciclagem, restando 97,2% de sua capacidade específica após 10.000 ciclos a uma taxa de varredura de 100 mV.s^{-1} .

Este trabalho propõe a síntese de filmes bicamadas de MnO_2 / Ni(OH)_2 e Ni(OH)_2 / MnO_2 por eletrodeposição catódica visando aprimorar as propriedades eletroquímicas do material. Para alcançar este objetivo, a otimização das condições de síntese de MnO_2 e Ni(OH)_2 por eletrodeposição catódica será realizada, seguida da eletrodeposição dos filmes bicamadas sob as melhores condições previamente estabelecidas. A expectativa é que os filmes bicamadas apresentem propriedades eletroquímicas superiores aos filmes monocamadas, devido à sinergia entre os materiais combinados, o que os torna promissores para aplicação como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia.

CAPÍTULO 3

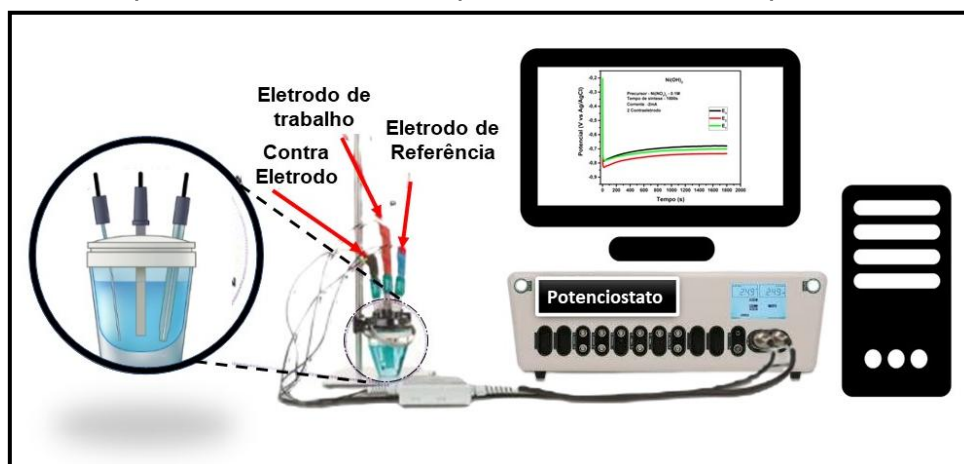
Dispositivos de armazenamento de energia: Síntese eletroquímica e técnicas de caracterizações eletroquímicas

Neste capítulo, são descritas as técnicas fundamentais empregadas na síntese e caracterização eletroquímica dos materiais estudados, com ênfase em seu uso em dispositivos de armazenamento de energia. Dentre as técnicas abordadas, a eletrodeposição química é um método eficaz para a produção de filmes com características controladas e compatíveis com o desempenho eletroquímico almejado. A seleção das técnicas e o entendimento de seus procedimentos são essenciais para assegurar a qualidade e o desempenho dos materiais de forma mais eficazes e sustentáveis.

3.1 Configuração da célula eletroquímica

Para a realizar a síntese por eletrodeposição e a caracterização eletroquímica de materiais de eletrodo para aplicação em dispositivo de armazenamento de energia, segue a montagem da célula eletroquímica conectada ao potenciostato/galvanostato que está apresentada na Figura 3.1.

Figura 3.1 Esquema da célula eletroquímica conectada ao potenciostato.



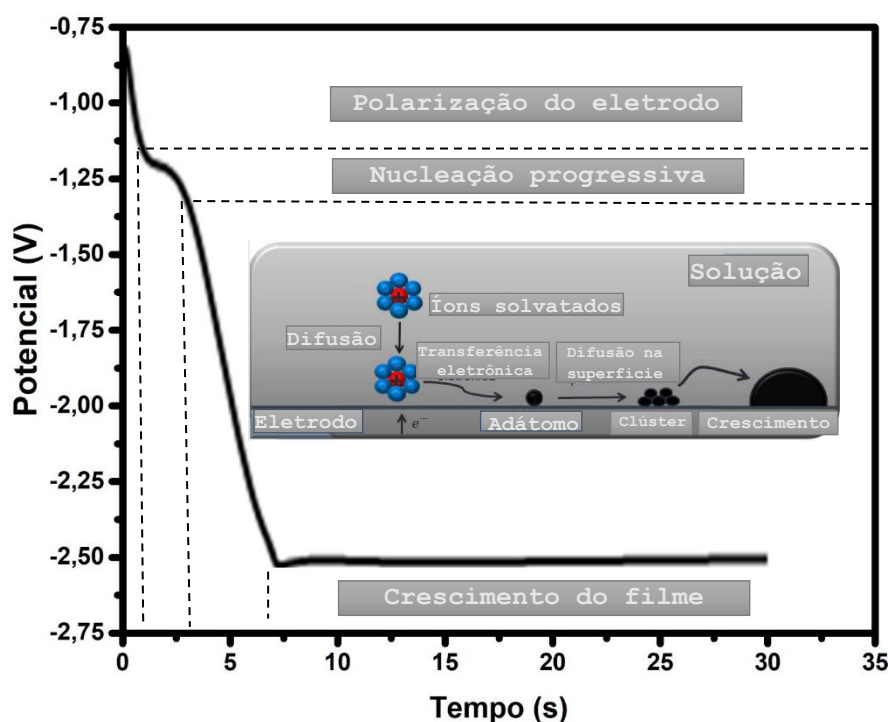
Fonte: Próprio autor.

3.2 Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica que permite a criação de filmes finos sobre a superfície de um eletrodo por meio de reações eletroquímicas. Neste estudo, foi empregado o método galvanostático, que mantém uma corrente fixa no eletrodo de trabalho, facilitando a redução de íons metálicos no substrato. O processo é controlado por um potenciostato/galvanostato, que ajusta a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência (YI & MAJID, 2018).

A eletrodeposição galvanostática ocorre ao aplicar uma corrente catódica constante, registrando-se a variação do potencial do eletrodo ao longo do tempo em resposta a esse estímulo, como ilustrado na figura 3.2.

Figura 3.2 Cronopotenciograma típico para uma eletrodeposição galvanostática.



Fonte: Adaptado de Gomes, (2008, p. 37) & Zica, (2017, p. 11).

A densidade da corrente aplicada influencia diretamente a cinética da transferência de carga, afetando a taxa de nucleação e crescimento do material. Durante o processo, a corrente total pode ser entendida como a soma de três processos principais: o carregamento da superfície do eletrodo em contato com a solução (formação da dupla camada elétrica), a adsorção de átomos reduzidos na superfície (adátomos) e a formação e crescimento de partículas como

representado na Figura 3.2. Esses mecanismos são essenciais para compreender a dinâmica da eletrodeposição e o desenvolvimento de filmes ou estruturas metálicas (GARCIA, ROBERTO; CRESPO-YAPUR; VIDEA, 2022).

Nos instantes iniciais o potencial tende a mudar rapidamente devido ao carregamento da dupla camada elétrica até que se chegue no potencial de redução dos íons metálicos em solução. Quando a concentração das espécies eletroativas próximas ao eletrodo de trabalho tende a zero, o potencial torna-se mais negativo para compensar o efeito capacitivo. O tempo gasto para este fenômeno é denominado tempo de indução t (GARCIA, 2012).

No gráfico da Figura 3.2 é possível observar as seguintes etapas do processo de deposição galvanostática. Nos segundos iniciais ($\sim 8s$): ocorre a polarização da dupla camada ($0\sim 1s$), juntamente com a nucleação progressiva e crescimento individual dos grãos até a coalescência (Clúster) que vai de $1\sim 8s$, e $t > \sim 8s$: crescimento uniforme do filme contínuo, que é controlado por pelo processo de difusão (STUMPP *et al.*, 2018).

Na prática, a última etapa duraria até se observar um decaimento do potencial associado ao consumo total dos cátions metálicos existentes na superfície próxima ao eletrodo. O uso de agitação mecânica pode aumentar o tempo do decaimento e apenas a renovação do eletrólito pode impedir o decaimento do potencial para a faixa mais negativa (GOMES, 2008. p. 38).

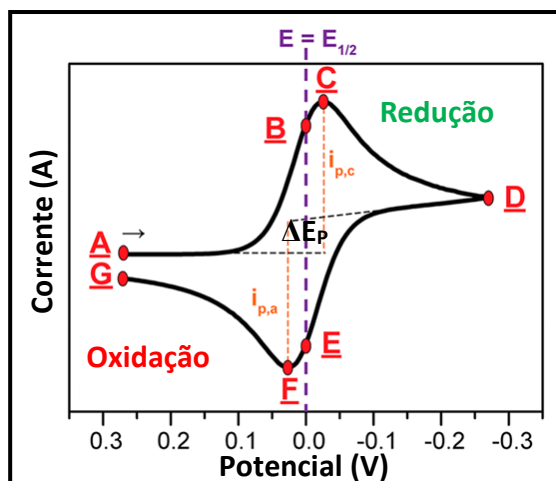
3.3 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada para estudar as propriedades redox de materiais e reações químicas. Ela funciona aplicando um potencial elétrico que oscila entre dois valores, enquanto a corrente gerada é medida (Figura 3.3). Essa variação permite estudar a cinética das reações, a estabilidade dos materiais e sua capacidade de armazenar energia. Por sua versatilidade, a técnica é amplamente aplicada em áreas como análise eletroquímica, desenvolvimento de baterias, supercapacitores e sensores (ELGRISHI *et al.*, 2018).

Na Figura 3.3 é representado um perfil de voltametria cíclica e alguns dos seus principais parâmetros eletroquímicos: potencial de pico anódico ($E_{p.a}$), potencial de pico catódico ($E_{p.c}$), corrente de pico anódico ($I_{p.a}$), corrente de

pico catódico ($i_{p,c}$) e a diferença entre o potencial de pico anódico e de pico catódico (ΔE_p) (WANG, 2006; ELGRISHI et al., 2018).

Figura 3.3 Voltamograma cíclico mostrando os processos de oxidação e redução.



Fonte: Adaptado de Elgrishi et al. (2018).

A voltametria cíclica é uma ferramenta essencial para caracterizar materiais usados em dispositivos de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores. Essa análise revela informações importantes, como a capacidade de armazenamento de carga, a estabilidade do material e a eficiência das reações eletroquímicas. Com esses dados, é possível avaliar o desempenho do material e otimizá-lo para aplicações específicas, garantindo maior durabilidade e eficiência nos dispositivos de armazenamento de energia (PAIOLA et al., 2017; XIE et al., 2018).

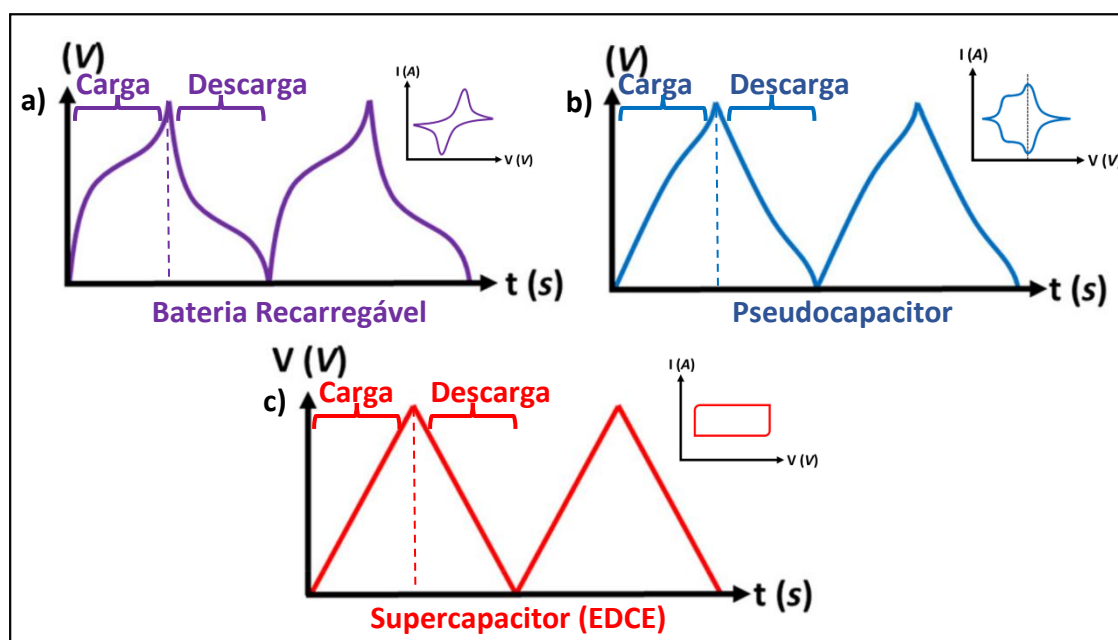
3.4 Carga / Descarga Galvanostática (CDG)

A CDG é a técnica utilizada para avaliar de forma confiável o desempenho de CEs e bateria. Conforme o mecanismo de armazenamento de energia, existe uma diferença importante entre os perfis nas curvas de CDG destes dispositivos. As curvas de CDG dos CEs apresentam uma linearidade, devido à natureza de armazenamento de carga, adsorvido na superfície do eletrodo ao aplicar uma determinada tensão. Os perfis das curvas das baterias não têm uma linearidade durante o processo de CDG devido aos processos redox envolvidos (XIE et al., 2018).

A técnica de CDG consiste na aplicação de uma corrente constante referente ao eletrodo de trabalho, numa faixa de potencial preestabelecido para cada material analisado. A corrente anódica (i_a – corrente positiva) é aplicada até um potencial máximo e a corrente catódica (i_c – corrente negativa) até um potencial mínimo. (ZICA, 2017).

As curvas de CDG mostradas na Figura 3.4 (a) referem-se a um processo puramente faradaico (reações redox), percebido pelos platôs, observados no par redox da voltametria que está na parte superior da sua respectiva figura. Estes platôs na CDG representam um tempo maior para descarregar a energia entregue, o que é característico de baterias (GERARD *et al.*, 2022).

Figura 3.4 Desempenhos eletroquímicos (CDG e VC) de bateria recarregável, supercapacitor (EDCE) e pseudocapacitor.



Fonte: Adaptado de Gerard et al. (2022).

As curvas de CDG da Figura 3.4 (b) são características de um perfil pseudocapacitor, ligeiramente linear, característico de um eletrodo pseudocapacitivo que armazena a carga por meio de reações redox superficiais. Na Figura 3.4 (c) as curvas de CDG são referentes aos processos não faradaicos de um supercapacitor, onde existem apenas interações eletrostáticas que promovem um comportamento linear entre o potencial em função do tempo. A

energia é armazenada na superfície dupla camada e com isso a energia é entregue rapidamente para o dispositivo, ou seja, descarrega-se facilmente (GERARD *et al.*, 2022).

3.4.1 Cálculo de armazenamentos de carga.

As equações (3.1 e 3.2) são utilizadas para calcular os valores de capacidade específica (C_s medida em $C.g^{-1}$), tanto por CDG, quanto por VC (REDDY INTA *et al.*, 2023).

A C_s calculada a partir das curvas de descarga galvanostática, utilizando a Eq. (2).

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m} \quad \text{Eq. (3.1)}$$

A capacidade específica (C_s medida em $C.g^{-1}$) pode ser estimada a partir de voltamogramas cíclicos utilizando a Eq. (2).

$$C_s = \frac{\int I(V)dV}{2m(dV/dt)} \quad \text{Eq. (3.2)}$$

Em que, $\int I(V)dV$ é a área integrada sob a curva VC, dV/dt é a velocidade de varredura ($mV.s^{-1}$) e m é a massa do material eletrodepositado (g).

Para os supercapacitores são realizados os cálculos de capacitância específica ($F.g^{-1}$) usando a equação (3.3).

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta v} \quad \text{Eq. (3.3)}$$

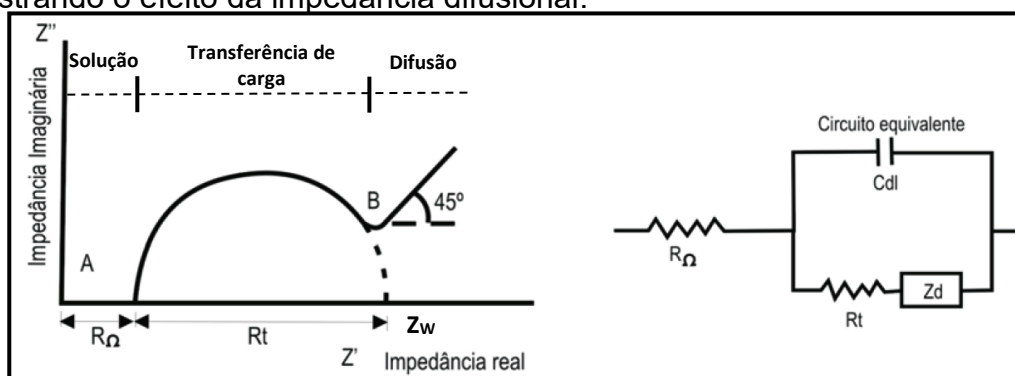
Onde C_s ($F.g^{-1}$) é a capacitância específica, I (A) é a corrente aplicada, Δt (s) é o tempo de descarga, m (g) a massa do material, e Δv (V) é a janela de potencial.

As diferenças entre as curvas de carga / descarga de um supercapacitor convencional e de um supercapacitor redox são totalmente distintas, porém, existem algumas exceções. Entre esses podemos citar alguns óxidos metálicos como o RuO_2 e os Óxidos de Manganês (MnO_x) que apresentam curvas de carga / descarga semelhante a curva de um supercapacitor convencional (XIE *et al.*, 2018).

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica muito versátil amplamente empregada em estudos das propriedades eletroquímicas de diferentes materiais, usualmente utilizada no estudo da região de interface entre o eletrodo e a solução de um sistema. O gráfico de Nyquist é a forma mais utilizada para representar os resultados de EIE, como mostrado na Figura 3.5 (FRANCO, 2014, p. 16).

Figura 3.5 Diagrama de Nyquist, e seu respectivo circuito equivalente, mostrando o efeito da impedância difusional.



Fonte: Ribeiro; Souza & Abrantes, (2015).

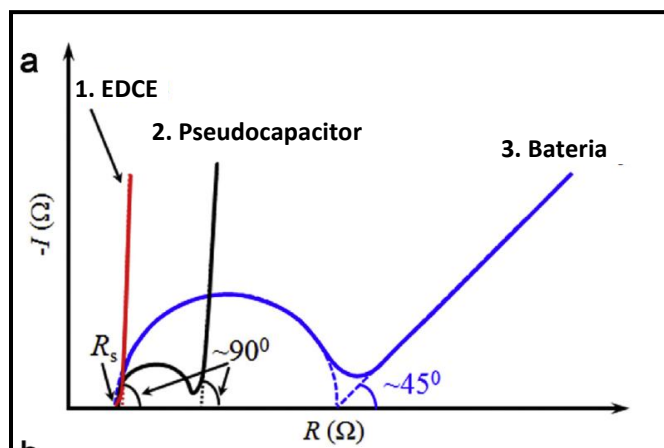
Na Figura 3.5 temos o típico diagrama de Nyquist, com o seu circuito equivalente. Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O R_{Ω} refere-se à Resistência da solução, o diâmetro do semicírculo é a Resistência à transferência de carga R_t , equivalente à Resistência de polarização (R_p). Assim, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a resistência R_p e a Impedância de Warburg Z_w controlado pelo processo difusional (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

O gráfico de Nyquist resulta das medições de impedância eletroquímica realizadas através dos eixos bidimensionais X e Y, correspondentes à impedância real e imaginária. O eixo X é a parte real da impedância Z' , onde estão representados os valores R_{Ω} , R_t e Z_w . O eixo Y faz parte Impedância imaginária $-Z''$ (MAGAR; HASSAN; MULCHANDANI, 2021).

O gráfico de Nyquist é uma ferramenta poderosa para analisar a cinética dos eletrodos de armazenamento de energia, sendo possível classificá-los

conforme o seu comportamento. O gráfico da Figura 3.6 é usado para distinguir os CDCEs, pseudocapacitores e as baterias, na qual o EDCE (1. EDCE – Figura 3.6) geralmente exibe uma linha reta (ângulo de fase) de $\sim 90^\circ$ em relação ao eixo real, uma vez que fundamentalmente não envolve o processo farádico e, portanto, não ocorre formação de semicírculo e difusão de íons (XIE *et al.*, 2018).

Figura 3.6 Gráfico de Nyquist para EDCE ideais, pseudocapacitores e baterias.



Fonte: (XIE *et al.*, 2018).

O pseudocapacitor apresenta um semicírculo muito pequeno para um processo faradaico que ocorre de forma muito rápida na superfície do eletrodo, seguido por uma linha reta que tende o ângulo de 90° . Por outro lado, uma bateria típica tem um semicírculo muito maior do que um pseudocapacitor seguido por uma linha reta de 45° . A linha reta de 45° indica um processo de difusão lento resultante da transferência de carga muito mais lenta, quando comparado ao processo de difusão do pseudocapacitor (XIE *et al.*, 2018).

CAPÍTULO 4

Procedimento Experimental

Neste capítulo, será detalhado o procedimento experimental para a síntese eletroquímica de filmes monocamada de Ni(OH)_2 e MnO_2 , utilizando a técnica de eletrodeposição galvanostática, bem como a síntese e recombinação de filmes bicamadas à base desses materiais, visando aplicações em armazenamento de energia e supercapacitores híbridos. Além disso, serão descritas as técnicas de caracterização empregadas, incluindo análises elementares, químicas, estruturais e morfológicas, fundamentais para compreender as propriedades e o desempenho dos materiais obtidos.

4. Condições de síntese e caracterização.

Os produtos químicos empregados neste estudo para a produção dos filmes e utilizados como eletrólitos, estão listados na Tabela 4.1. Todos são de grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional.

Tabela 4.1 Reagentes usados na síntese e caracterização eletroquímica dos filmes de Ni(OH)_2 e MnO_2 .

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Sulfato de níquel	$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich
Permanganato de potássio	KMnO_4	P.A	Synth
Hidróxido de potássio	KOH	P.A	Synth
Hidróxido de sódio	NaOH	P.A	Synth

Fonte: Próprio autor.

As sínteses e as caracterizações eletroquímicas foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Energia – LEEN / UFAM.

As sínteses e as caracterizações eletroquímicas foram realizadas no potenciostato / galvanostato PGSTAT 302N da marca AUTOLAB com software NOVA 2.1 acoplado, em temperatura ambiente (25 °C). Uma célula convencional de três eletrodos: Eletrodo de Trabalho, Contra Eletrodo (placa de platina 1cm²)

e Eletrodo de Referência (Ag/AgCl – 3 mol.L⁻¹), com capacidade de 25 mL, foi utilizada.

As massas dos materiais depositados foram obtidas usando uma balança eletrônica (Shimadzu: modelo: AUE220D, $d = 0,1 / 0,01$ mg), pesando o substrato antes e depois do depósito.

Usando a lei de eletrólise de Faraday, foi possível estimar a massa da eletrodeposição dos filmes, a partir da Equação (4.1):

$$m_d = \frac{Q \times M}{F \times z} \quad \text{Eq. (4.1)}$$

onde m_d é a massa esperada do depósito, Q (Coulombs) é a quantidade total de carga elétrica para a deposição eletroquímica, F é a constante de Faraday que é igual a 96.485 C.mol⁻¹, M (g.mol⁻¹) é o peso molecular do material depositado e z é o número de elétrons transferidos de na reação.

4.1 Preparação dos Eletrodos

Para cada condição de síntese foram utilizados 3 eletrodos (substratos) de aço inoxidável (AISI-304), nas dimensões de 0,5 x 1,0 cm, totalizando uma área para depósito de 1 cm².

Os substratos foram tratados em duas etapas. Na primeira etapa, ocorreu o processo de jateamento com areia fina (sílica) para deixar a superfície com certa rugosidade e melhorar a adesão do material depositado.

Após o jateamento, os substratos passaram pelo processo de limpeza: (1) em um béquer com água deionizada a 100°C por 20 min, (2) banho ultrassônico com álcool etílico por 15 min e (3) colocados em estufa convencional a 105°C por 2 h para o processo de secagem. Os substratos foram utilizados após o processo de secagem para deposição dos filmes.

4.2 Eletrodeposição dos filmes de MnO₂

Para a obtenção dos filmes de MnO₂ foram preparadas soluções com diferentes concentrações de KMnO₄, e o eletrólito suporte de Na₂SO₄ na mesma concentração. Todas as soluções foram ajustadas para o pH 12, medido com o auxílio de um pHmetro digital, utilizando uma solução de NaOH - 1 mol.L⁻¹.

Todas as eletrodeposições foram realizadas sobre o substrato de aço inoxidável (AISI-304), para o tempo de deposição de 1200 s, em uma densidade de corrente de -2 mA.cm^{-2} , como mostrado na sequência a seguir:

Filme (1): Solução de KMnO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com eletrólito suporte de Na_2SO_4 - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Filme (2): Solução de KMnO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ com eletrólito suporte de Na_2SO_4 - $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Filme (3): Solução de KMnO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ com eletrólito suporte de Na_2SO_4 - $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.3 Eletrodeposição dos filmes de Ni(OH)_2

Para a obtenção dos filmes de Ni(OH)_2 foi preparado uma solução de $\text{NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$, na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sem adição de aditivos e sem mudança de pH. Todas as eletrodeposições foram realizadas sobre o substrato de aço inoxidável (AISI-304), em diferentes tempos de deposições, em uma densidade de corrente de -2 mA.cm^{-2} , como mostrado na sequência a seguir:

Filme (4): Solução de $\text{NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ no tempo de deposição de 1800 s.

Filme (5): Solução de $\text{NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ no tempo de deposição de 1200 s.

Filme (6): Solução de $\text{NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ no tempo de deposição de 600 s.

4.4 Eletrodeposição dos filmes bicamadas

4.4.1 Síntese do filme bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s.

Para a síntese do filme bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s, realizou-se primeiramente a síntese de MnO_2 - 1200 s, em pH 12, sobre o substrato de aço inoxidável, para o tempo de deposição de 1200 s, em uma densidade de corrente de -2 mA.cm^{-2} , como mostrado na sequência a seguir:

Filme (7): Solução de KMnO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ com eletrólito suporte de Na_2SO_4 - $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Após a primeira síntese, o eletrodo foi lavado várias vezes com água deionizada, foi seco em temperatura ambiente, em seguida, o eletrodo foi submetido a deposição de Ni(OH)_2 - 600 s. Para a obtenção dos filmes de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s, foi adicionada à célula eletroquímica a solução de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As eletrodeposições galvanostáticas foram realizadas sobre o substrato de aço inoxidável modificado com MnO_2 , em uma densidade de corrente de -2 mA.cm^{-2} , como mostrado a seguir:

Filme (8): Solução de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ no tempo de deposição de 600 s.

4.4.2 Síntese do filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200s.

Para a síntese do filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200s foi realizado o sentido inverso da bicamada anterior. Realizou-se primeiramente a síntese de Ni(OH)_2 - 600 s, sobre o substrato de aço inoxidável, para o tempo de deposição de 600 s, em uma densidade de corrente de -2 mA.cm^{-2} , como mostrado a seguir:

Filme (9): Solução de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ no tempo de síntese de 600 s.

Após a primeira síntese, os eletrodos foram lavados várias vezes com água deionizada, foram secados em temperatura ambiente, em seguida, os eletrodos foram submetidos a deposição de MnO_2 - 1200 s.

Para a obtenção dos filmes de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200s, foi adicionada à célula eletroquímica uma solução de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As eletrodeposições galvanostática foram realizadas sobre o substrato de aço inoxidável modificado com Ni(OH)_2 , em uma densidade de corrente de -2 mA.cm^{-2} .

Filme (10): Solução de KMnO_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ com eletrólito suporte de Na_2SO_4 - $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.5 A caracterização dos filmes por Voltametria Cíclica (VC).

O procedimento de caracterização eletroquímica realizado por VC, em solução eletrolítica de KOH a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ para os filmes de Ni(OH)_2 , e para o filme bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s, na janela de potencial de 0,1 a 0,65V. Para os filmes de MnO_2 e para os filmes bicamadas de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200s foi utilizado como solução eletrolítica Na_2SO_4 a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V. Para todas as condições de sínteses, as velocidades de varreduras empregadas foram: 1, 5, 10, 25, 50, 100 e 200 mV.s^{-1} .

4.6 A caracterização dos filmes por Carga / Descarga Galvanostática (CDG).

O teste de CDG dos filmes e dos filmes bicamadas foram realizados aplicando diferentes densidades de correntes, fixando a janela de potencial de acordo com as janelas que os filmes responderam nas VC, gerando assim o gráfico de carga e descarga galvanostática, onde o potencial varia em função do tempo, na faixa de janela preestabelecida.

Para o Ni(OH)_2 , e para o filme bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s foi usado o eletrólito de KOH na concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, na janela de potencial de 0,2 a 0,50 V.

Para as caracterizações dos filmes de MnO_2 e os filmes bicamadas de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s foi utilizado o eletrólito de Na_2SO_4 a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V. Para todos os filmes eletrodepositados foram aplicadas as respectivas densidades de corrente 0,5; 1,0; 3,0, 5,0, 7,0 e 10,0 A.g^{-1} .

A partir do teste de CDG foi possível calcular os valores de capacitância específica, capacidade específica e carga específica, para comparar os valores de carga armazenada e gerar o gráfico de carga específica em função da densidade de corrente e observar como cada filme se comportou na retenção das cargas, quando aumentou a densidade de corrente.

4.7 Caracterização dos filmes por difração de raios X (DRX)

As análises de DRX dos filmes eletrodepositados foram realizadas na Central Analítica do IFAM-CMC (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas - Campus Manaus Centro).

Os filmes de Ni(OH)_2 , MnO_2 e os filmes bicamadas foram caracterizados por difração de raios X usando um difratômetro de raios X, Shimadzu modelo XRD 7000 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). As condições experimentais em modo passo a passo ("step scan") foram: 40 kV, 30 mA, para 2θ na faixa de 10 a 90° , passo de $2\theta = 0.02^\circ$ e o tempo de contagem de 2s.

4.8 Caracterização dos filmes por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As condições de caracterização EIE foram as seguintes: frequência de 0,01 a 10000 Hz, em uma amplitude de sinal de corrente alternada de 10 mV e o tempo de polarização dos eletrodos no potencial de medida foi de 300 s.

As medidas também foram realizadas em condições de potencial de circuito aberto em um tempo de 600 s para atingir o equilíbrio químico. Foi usada uma solução eletrolítica de KOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Para os filmes de Ni(OH)_2 (600, 1200 e 1800 s) e as bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 – 600 s, e para os filmes de MnO_2 (0,01, 0,05 e 0,1 mol.L^{-1}) e seu respectivos filmes bicamadas Ni(OH)_2 – 600 s / MnO_2 - 1200 s foi usada uma solução eletrolítica de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.9 Caracterização morfológica dos filmes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Energia de dispersão de Raios X (EDS)

As análises de MEV e EDS foram realizadas no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, no Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica – LTMOE.

A morfologia do material sintetizado foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo Vega3 Tescan 30kV. Os eletrodos modificados foram fixados em uma fita de carbono sobreposta a um stub de alumínio.

Os filmes foram previamente metalizados em um pulverizador de amostra Bal-Tec SCD 050 usando um filamento de ouro para recobrir as amostras e melhorar a condutividade elétrica na superfície dos filmes.

4.10 Análise de composição elementar dos filmes e dos filmes por EDS acoplado ao MEV (EDS / MEV)

Os filmes metalizados com uma fina camada de ouro foram colocados no compartimento do EDS / MEV, em seguida foi fechado para gerar um vácuo na câmara, após o processo de fechamento / vácuo começou a escolher uma área para realizar a análise.

Os filmes foram bombardeados com feixes de elétrons de uma fonte do microscópio de alta energia. O equipamento lê a energia de raios X emitida com base na voltagem apresentada, e como cada elétron de cada elemento químico possui uma energia emitida definida, o aparelho o classifica por meio do detector gerando o espectro no monitor.

4.11 Análise de caracterização química dos filmes por Espectroscopia de Fotoelétrons na região de Raios X (XPS)

XPS é uma técnica para análise química de camadas superficiais extremamente finas (1 a 10 nm) de uma ampla gama de materiais: metais, sólidos inorgânicos, semicondutores, polímeros, filmes finos, revestimentos, fibras e biomateriais secos. A composição elementar, os estados químicos e eletrônicos dos elementos presentes na superfície da amostra podem ser obtidos sem tratamento prévio (KRISHNA; PHILIP, 2022).

As análises de XPS dos filmes eletrodepositados foram realizadas no do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNANO) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

O sistema de XPS utilizado é constituído basicamente de uma fonte de radiação Al K α , uma câmara de UHV (ultra-alto vácuo), empregou-se um espectrômetro de fotoelétrons (ThermoFisher Scientific) modelo K-Alpha. Para cada amostra analisada foi feita uma varredura entre 0 e 1200 eV de energia de ligação, com resolução de 1,0 eV e passo energia de 200 eV, para identificação dos átomos presentes.

CAPÍTULO 5

Síntese e caracterização dos filmes de MnO_2 e Ni(OH)_2

Neste capítulo, exploraremos a síntese e caracterização dos filmes monocamadas de dióxido de manganês (MnO_2) e hidróxido de níquel (Ni(OH)_2) utilizando a técnica de eletrodeposição galvanostática. O objetivo é investigar como diferentes parâmetros de deposição influenciam as propriedades e o desempenho eletroquímico desses filmes. A partir da otimização desses parâmetros, busca-se identificar as condições de síntese que resultam nas melhores respostas eletroquímicas para cada material sintetizado de MnO_2 e Ni(OH)_2 . Os resultados obtidos neste estudo serão cruciais para o desenvolvimento dos filmes bicamadas, nos quais a combinação de MnO_2 e Ni(OH)_2 pode levar a um desempenho eletroquímico melhorado em comparação com os filmes de camada monocamadas. A análise detalhada das propriedades e do comportamento eletroquímico desses materiais será essencial para entender o seu potencial de aplicação como material de eletrodo para dispositivos de armazenamento de energia, como os supercapacitores híbridos.

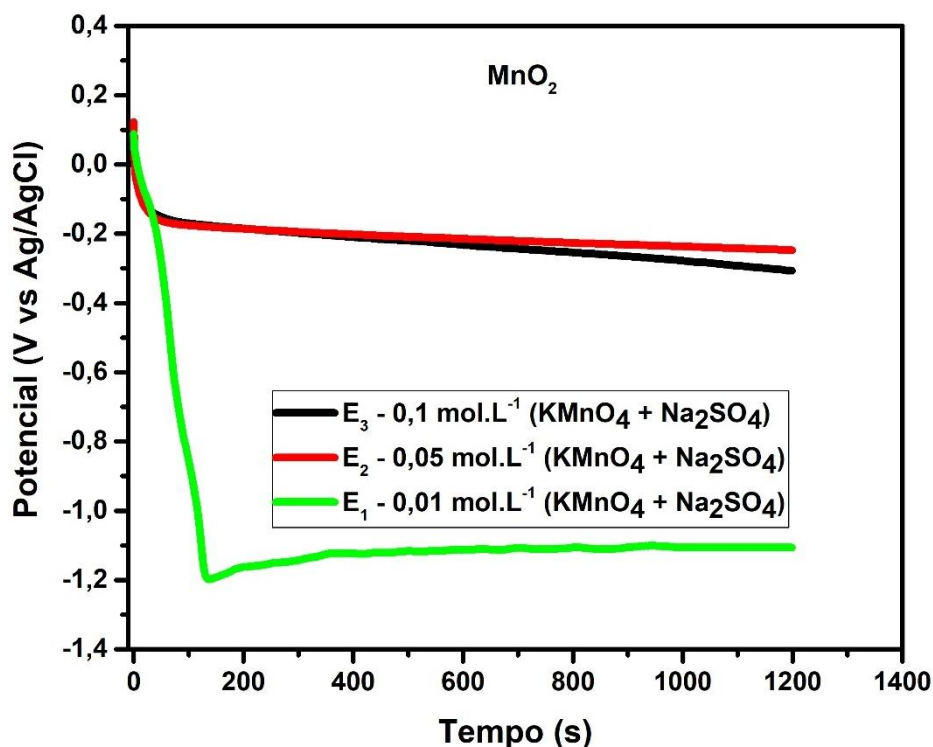
5.1 Síntese Galvanostática de MnO_2

A eletrodeposição galvanostática é um método simples e eficiente, que permite controlar variáveis como tempo, temperatura e concentração do eletrólito para produzir materiais com estruturas, morfologias e propriedades físico-químicas específicas. Essa técnica também facilita a fixação direta de materiais eletroativos no substrato coletor de corrente, dispensando o uso de aglutinantes ou agentes condutores. Como resultado, a condutividade eletrônica do material é significativamente melhorada, tornando o processo altamente vantajoso para diversas aplicações (DOMÍNGUEZ, 2018).

Na Figura 5.1 apresenta os resultados do processo de eletrodeposição galvanostática dos filmes de MnO_2 em diferentes concentrações de KMnO_4

(0,01, 0,05 e 0,1 mol.L⁻¹) com eletrólito suporte de Na₂SO₄, em pH 12, para o tempo de deposição 1200 s e densidade de corrente catódica de -2 mA.cm⁻².

Figura 5.1 Cronopotenciograma da eletrodeposição dos filmes de MnO₂, em diferentes concentrações.



Fonte: Próprio autor.

Para as concentrações de 0,05 e 0,1 mol.L⁻¹, o comportamento dos perfis de deposição foram similares, atingindo os respectivos potenciais finais de deposição de -0,24 e -0,30 V. Por outro lado, na menor concentração de 0,01 mol.L⁻¹, observa-se o rápido decaimento do potencial de 0,1 para aproximadamente -1,20 V nos 100 s segundos iniciais de eletrodeposição, antes do processo de crescimento do filme. O potencial final de crescimento do filme foi de -1,10 V. A queda do potencial é chamada de sobrepotencial (η) e pode ser ocasionado basicamente por três fatores: sobrepotencial de concentração (η_c), polarização ôhmica (η_Ω) e sobrepotencial de ativação (η_a).

Devido à baixa concentração de KMnO₄ (Figura 5.1 – E₁), a taxa de difusão do precursor para a superfície do eletrodo foi um fator limitante. Isso significa que a quantidade de MnO₄⁻ disponível para a reação de eletrodeposição foi menor do que a corrente aplicada exigida. Para compensar a baixa

concentração, um potencial mais negativo, ou seja, um η foi necessário para aumentar a taxa de reação e garantir a deposição do MnO_2 .

Pontes relata em seu trabalho que a diminuição da concentração das espécies ativas gera um η_c . Se o transporte de massa das espécies ativas para a superfície do eletrodo for o passo mais lento, surgirá um sobrepotencial de difusão (PONTE, 2017).

A Tabela 5.1 apresenta os valores médios de massa de MnO_2 depositados durante 1200 segundos, utilizando diferentes concentrações da solução precursora de KMnO_4 . Esses dados foram obtidos ao medir a massa dos eletrodos antes e depois do processo de eletrodeposição, permitindo uma análise precisa da quantidade de material depositado em cada condição experimental.

Tabela 5.1 Valores médios de massa dos filmes de MnO_2 eletrodepositados, obtidos a partir de diferentes concentrações KMnO_4 .

Massa de MnO_2 - 1200 s eletrodepositado (mg)	
	Massa média
Eletrodeposição 3 - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,80 \pm 0,02$
Eletrodeposição 2 - $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,74 \pm 0,01$
Eletrodeposição 1 - $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	$0,76 \pm 0,03$

Fonte: Próprio autor.

A análise das massas médias dos filmes depositados por eletrodeposição revelou que a concentração do eletrólito precursor não influenciou significativamente este parâmetro. No entanto, as massas médias das eletrodeposições 1 e 2 apresentaram valores bastante próximos. A alta precisão e consistência dos dados foram confirmadas pelos baixos valores de desvio padrão para cada condição experimental.

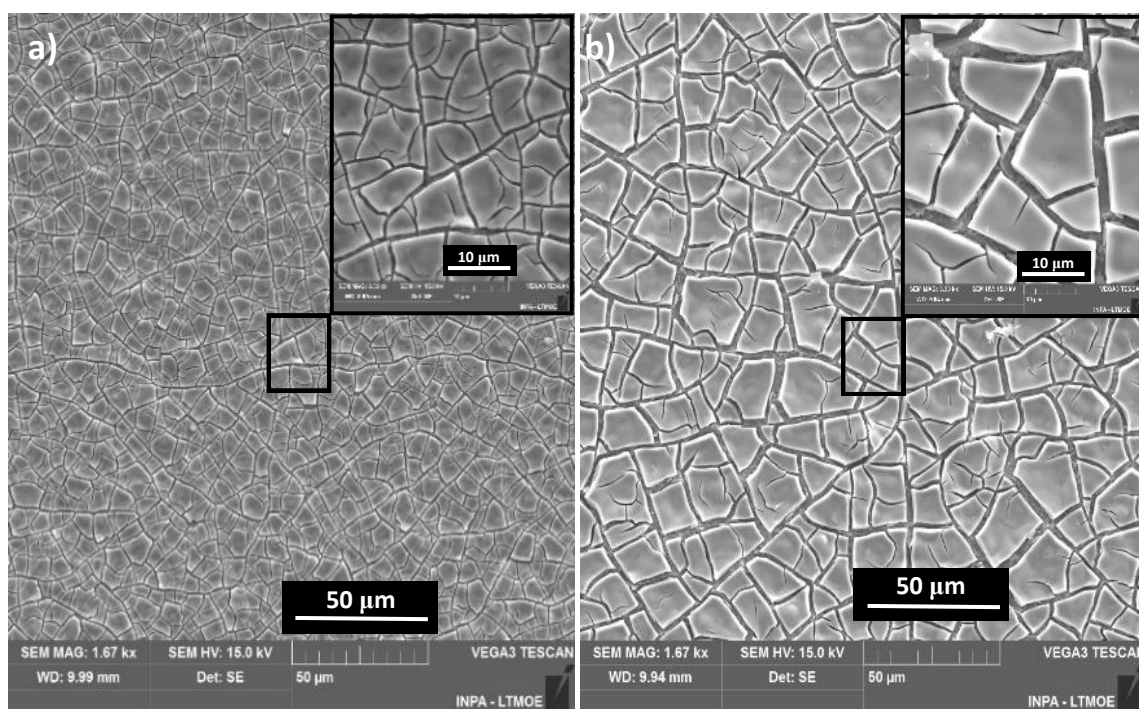
5.1.2 Caracterização física dos filmes de MnO_2

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes de MnO_2 .

As imagens de MEV da Figura 5.2 foram obtidas nas escalas de 10 e 50 μm para os filmes de MnO_2 e para o substrato sem deposição de material.

A Figura 5.2 mostra a formação dos filmes finos sobre o substrato de aço inoxidável AISI-304. Observa-se que os filmes apresentaram rachaduras e trincas, como mostrados nas imagens (a, b e c) que estão na escala de 50 μm e ao observar as imagens de 10 μm que estão nas margens superior direito de cada imagem, veremos que há um aumento das rachaduras e consequentemente a formação de placas maiores em função da diminuição das concentrações que cada filme foi formado.

Figura 5.2 MEV dos filmes de MnO_2 . a) MnO_2 - 0,1 mol.L^{-1} . b) MnO_2 - 0,05 mol.L^{-1} .



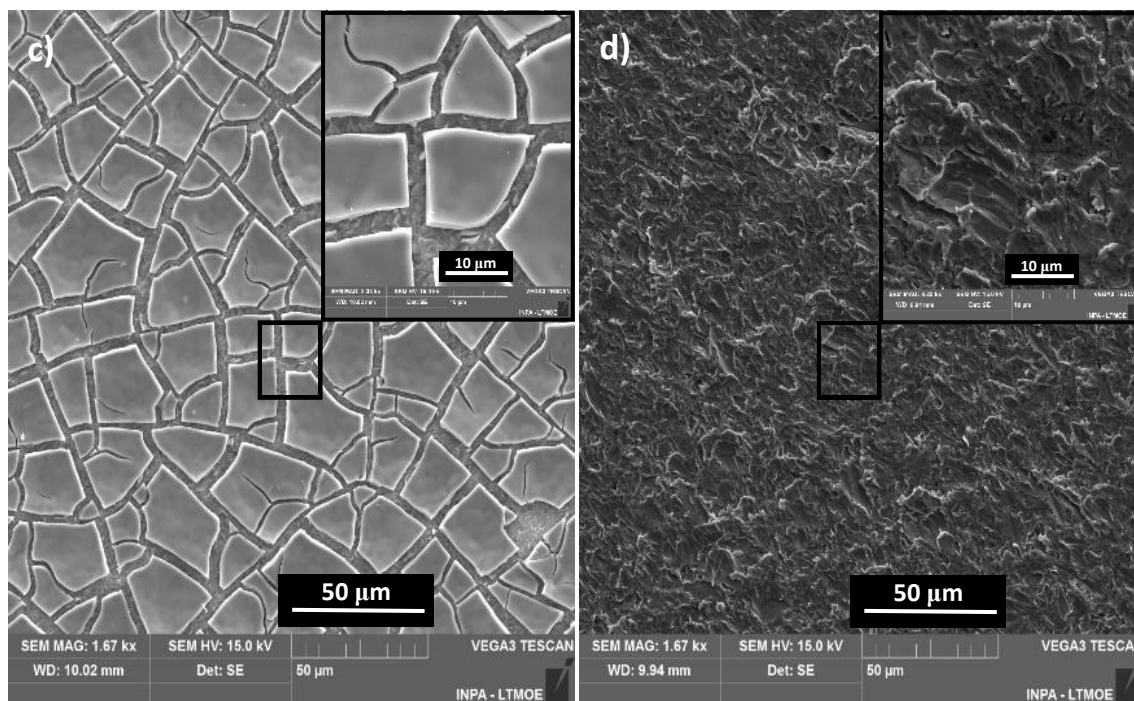
Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.2.1(d) é mostrada a imagem do substrato sem depósito, nas escalas de 10 e 50 μm para efeito de comparação e mostrar que os filmes foram formados sobre os substratos e esses foram modificados com os filmes superficialmente.

As trincas e rachaduras observadas nos filmes de MnO_2 formados por eletrodeposição galvanostática (Figuras 5.2 a, b e c), são resultado da formação de filmes espessos e do processo de secagem. Estudos anteriores, como o trabalho de Jacob e Zhitomirsky (2008), mostraram que filmes obtidos a partir de soluções de 0,02 mol.L^{-1} de KMnO_4 apresentaram uma microestrutura porosa, com poros de 100–150 nm, enquanto filmes produzidos com soluções de 0,1

mol.L⁻¹ exibiram uma estrutura mais densa e espessa, porém desenvolveu rachaduras quando a espessura ultrapassou 0,1 mm. Essas fissuras estão associadas à retração do MnO₂ durante o processo de secagem do material, desafios comuns na fabricação de filmes espessos.

Figura 5.2.1 MEV dos filmes de MnO₂. c) MnO₂ - 0,01 mol.L⁻¹. d) MEV do aço inoxidável IASI-304 (substrato).



Fonte: Próprio autor.

Wang e Zhitomirsky (2011) descreveram em seus estudos a eletrodeposição de filmes finos de MnO₂ utilizando uma solução aquosa de 0,02 mol.L⁻¹ de KMnO₄, depositados sobre substratos de aço inoxidável com uma densidade de corrente de 1 mA.cm⁻². O processo de eletrodeposição catódica resultaram em filmes nanoestruturados, contínuos e sem trincas, demonstrando a eficácia do método na obtenção de materiais de forma homogêneos.

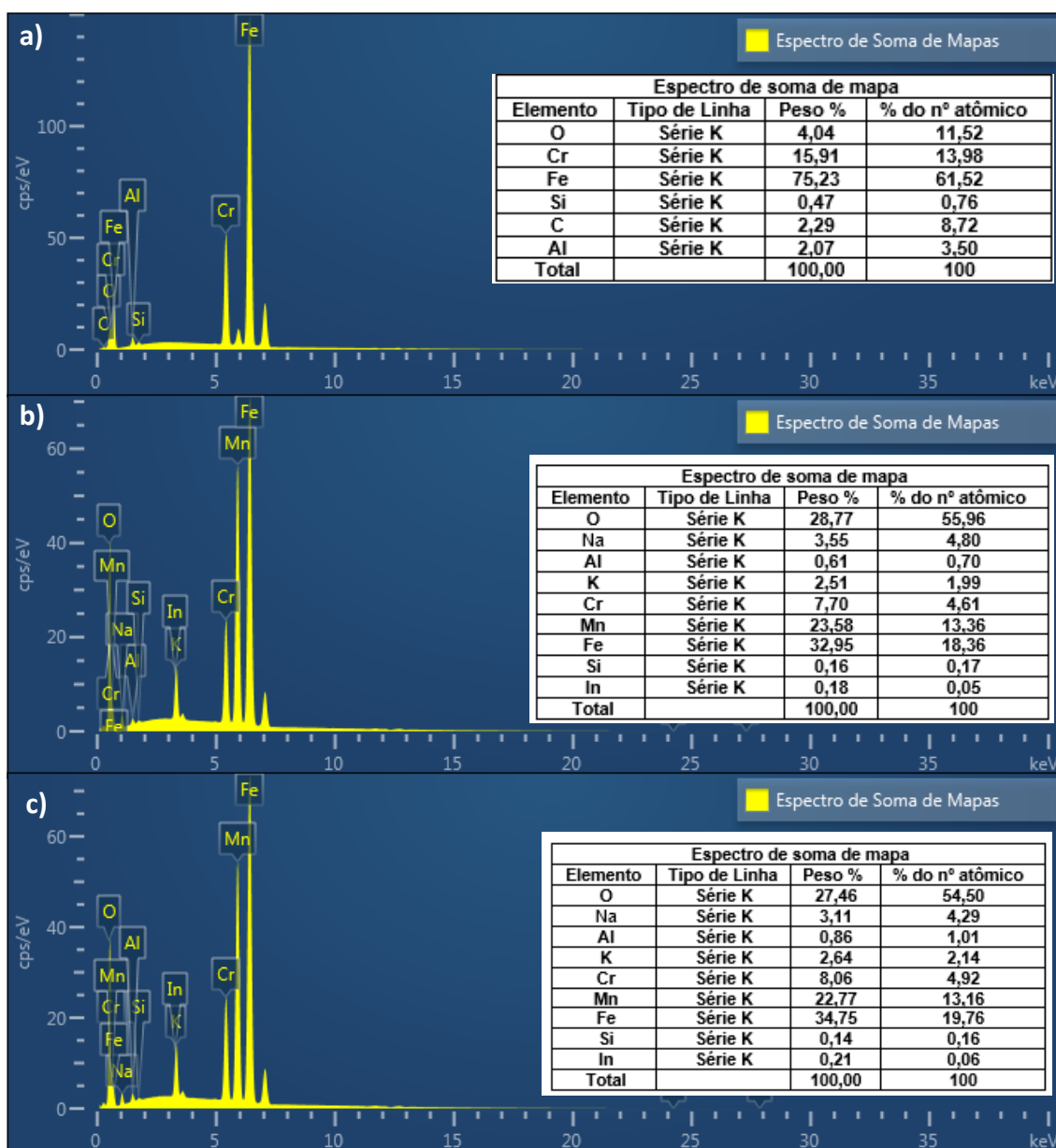
5.1.3 Caracterização Elementar e Estrutural

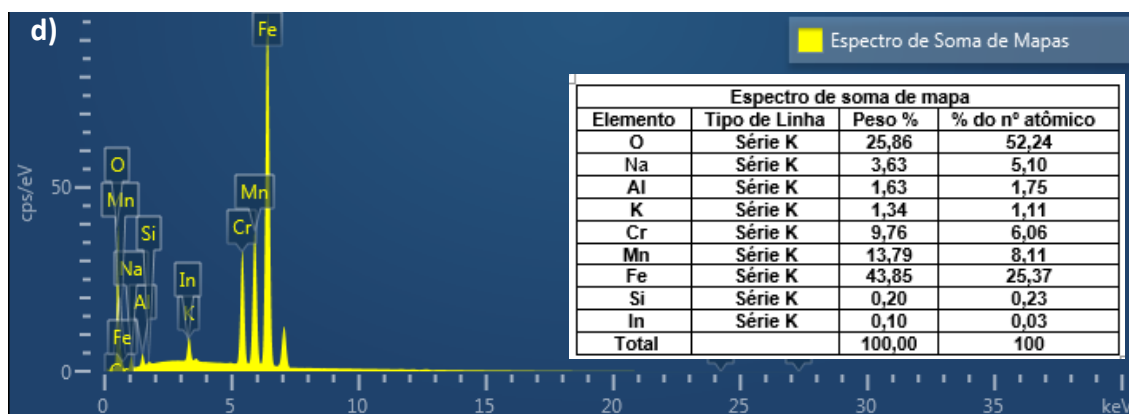
5.1.3.1 Caracterização elemental dos filmes de MnO₂ por EDS.

Para determinar a composição elemental dos filmes de MnO₂, foi utilizada a técnica de raios X por dispersão de energia (EDS). Os resultados podem ser observados na Figura 5.3.

Nos espectrogramas da Figura 5.3 é possível notar a presença dos principais elementos que compõem os filmes de MnO_2 , variando em diferentes proporções como observado na tabela de espectro de mapas na coluna em porcentagem de peso, de acordo com a variação da concentração, nas quais os filmes foram obtidos.

Figura 5.3 a) Espectrograma do aço inoxidável AISI-304 (substrato). Espectrogramas dos filmes de MnO_2 . b) MnO_2 - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. c) MnO_2 - $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. d) MnO_2 - $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.





A presença de outros elementos químicos está principalmente relacionada ao substrato de aço inoxidável (AISI-304) como mostrado no espectrograma da Figura 5.3 (a) sendo bem expressivo a presença do Fe em todas os espectrogramas (Figura 5.3 (b, c e d)).

A forte presença do substrato se dá principalmente devido a característica principal do filme fino obtido por eletrodeposição e sendo potencializado pelas rachaduras observadas nas imagens de MEV (PASA; MUNFORD, 2006).

LI, et al. (2016) realizaram a eletrodeposição de MnO_2 e, através do estudo da EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), analisaram a distribuição e a identificação dos elementos de manganês (Mn) e oxigênio (O) na superfície do material eletrodepositado, empregando o mapeamento elementar como instrumento de caracterização.

A presença do elemento Sódio (Na) nos filmes vem do eletrólito suporte Na_2SO_4 e a presença do potássio (K) são oriundos da solução precursora de permanganato de potássio (KMnO_4).

5.1.3.2 Caracterização estrutural dos filmes de MnO_2 por DRX

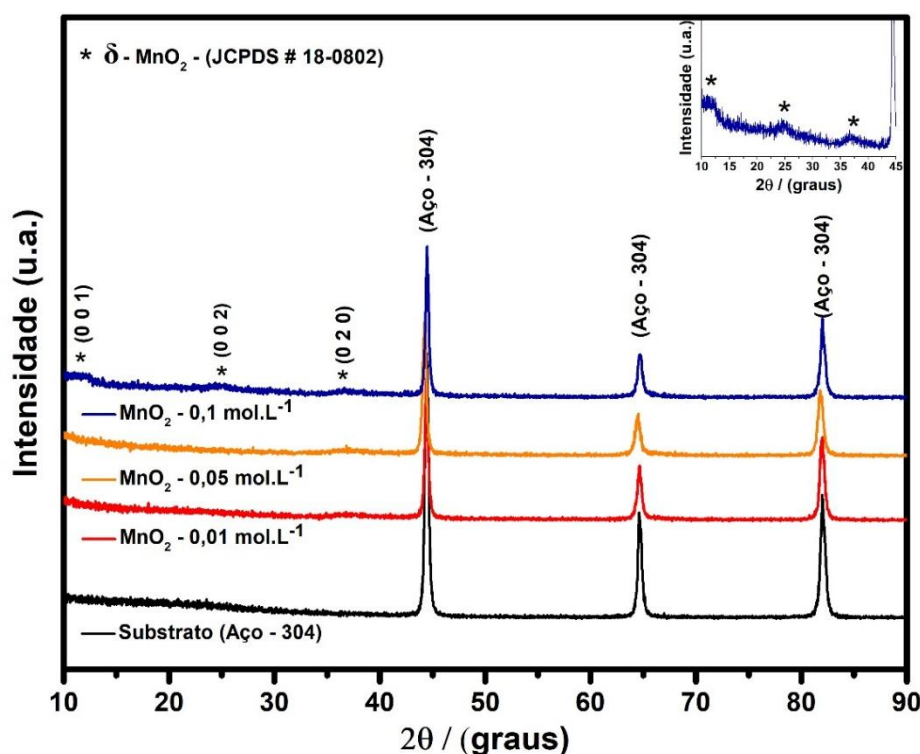
Na Figura 5.4 estão representados os padrões de DRX dos filmes de MnO_2 , obtidos em diferentes concentrações de KMnO_4 . Os picos dos substratos (IASI-304) se sobressaíram em todos os filmes eletrodepositados, porém os picos diminuem de intensidade à medida que aumenta a concentração das soluções precursoras, e o aparecimento de picos abaixo de 45° .

Na literatura, alguns estudos utilizando métodos de eletrodeposição, seja em substratos metálicos ou em espuma de níquel, observaram que os picos

do material depositado são menos pronunciados e podem até ser suprimidos, indicando a formação de um filme fino. Por outro lado, o pico do substrato é claramente intenso. Para superar este problema, a caracterização por DRX deve ser realizada em ângulo rasante ou recorrer a outras técnicas de caracterização que venham complementar a caracterização do material (CEMPEL; NIKEL, 2006; XU et al., 2019).

O filme obtido na concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ exibiu três picos de menor intensidade, na posição de $12,4^\circ$, $24,8^\circ$, e $36,9^\circ$ que correspondem aos planos (001), (002) e (020) do $\delta\text{-MnO}_2$ (JCPDS nº 18-0802). Esses picos podem ser vistos na parte superior direita do difratograma em 2θ entre 10° e 45° . Esses picos correspondem à mesma posição da estrutura do δ -birnessita (DELLA NOCE *et al.*, 2017).

Figura 5.4 Difratograma de raio X dos filmes de MnO_2 , obtidos em diferentes concentrações.



Fonte: Próprio autor.

Della Noce et. al (2017) reportam em seu trabalho a síntese por eletrodeposição galvanostática de δ -birnessita sobre o aço inoxidável (AISI-304) para eletrodo de supercapacitor. A estrutura de δ -birnessita só é estabilizada pela presença de cátions Na^+ que estão presentes em solução. A solução foi

preparada por 0,01 M KMnO_4 e Na_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹. O pH da solução foi ajustado para 7, em diferentes densidades de corrente catódica (0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0, 20,0 e 50,0 mA.cm⁻²), sempre mantendo uma densidade de carga de 2 C.cm⁻².

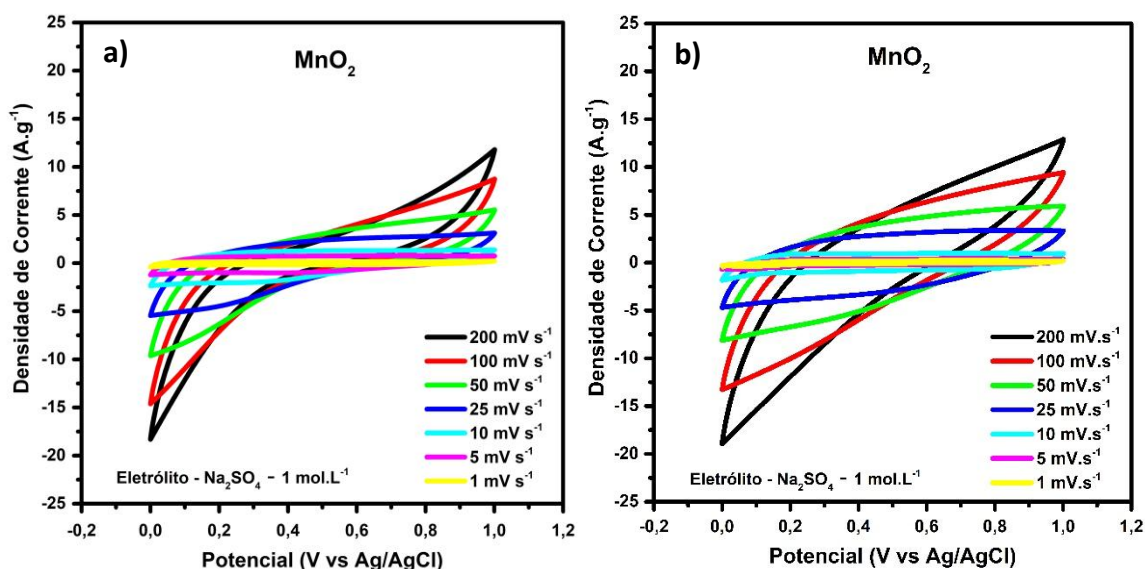
Tanimoto et al. (2013) relatam a síntese catódica de filmes de birnessita sobre o substrato de platina para aplicação em pseudocapacitor. Eles sintetizaram o filme de MnO_2 (δ -birnessita é estabilizada na presença do K^+ em solução), a partir da solução de 2 mmol.L⁻¹ de KMnO_4 e KCl 50 mmol.L⁻¹, em uma pH 6,5. O padrão de difração de raios X (DRX) da película de K-birnessita exibiu dois picos distintos, localizados em 12,3° e 24,9° em relação ao ângulo 2 θ . O primeiro pico pode ser atribuído ao plano (001) de MnO_2 , característico da birnessita. O segundo pico (002) indicou a presença de íons de K^+ na camada intermediária de MnO_2 .

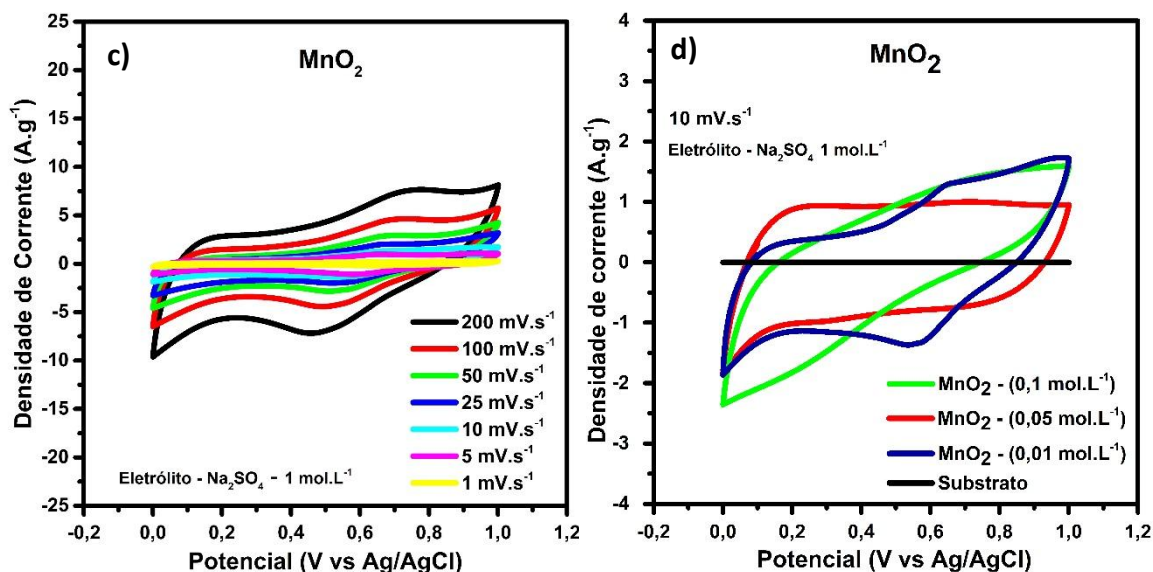
5.1.4 Caracterizações Eletroquímica

5.1.4.1 Voltametria Cíclica (VC) dos Filmes de MnO_2 .

Os filmes de MnO_2 depositados em diferentes concentrações, foram caracterizados por Voltametria Cíclica (VC) em diferentes velocidades de varredura entre 1 a 200 mV.s⁻¹, na janela de potencial de 0,0 a 1,0 V, usando o eletrólito de Na_2SO_4 na concentração de 1,0 mol.L⁻¹. Os resultados destas medidas podem ser observados nos voltamogramas da Figura 5.5.

Figura 5.5 Voltamogramas dos filmes de MnO_2 . a) MnO_2 - 0,1 mol.L⁻¹, b) MnO_2 - 0,05 mol.L⁻¹. c) MnO_2 - 0,01 mol.L⁻¹. (d) Perfil de VC na velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ dos três filmes de MnO_2 .





Fonte: Próprio autor.

Os voltamogramas da Figura 5.5 (a e b) foram similares sem qualquer indicação de picos redox. A resposta de densidade de corrente para as duas condições foi entre 10 a -20 A.g^{-1} , porém observa-se uma maior área nas voltametrias da Figura 5.5 (b) que pode estar relacionado a um maior armazenamento de carga.

A falta de picos redox indica um mecanismo de armazenamento de carga capacitivo, que não envolve reações faradaicas. Esse processo envolve a adsorção e a liberação reversíveis de íons da solução eletrolítica durante as etapas anódica e catódica, respectivamente. É amplamente reconhecido na literatura que o MnO_2 possui características pseudocapacitivas (SUNDARAM *et al.*, 2016).

Ao observar as curvas de VC de MnO_2 da Figura 5.5 (c) nota-se um par redox. A densidade de corrente alcançada na velocidade de varredura de 200 mV.s^{-1} foi entre 10 a -10 A.g^{-1} , sendo bem mais simétrica quando comparado com as duas condições de sínteses anteriores para a mesma velocidade de varredura.

O perfil de VC do filme de $\text{MnO}_2 - 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (Figura 5.5 (c)) demonstra uma característica intrínseca de pseudocapacitância (Redox), atribuída às suas propriedades de rápida condução de prótons e elétrons. Chodankar *et al.* (2020) em seu trabalho relata sobre a pseudocapacitância intrínseca. Devido aos seus múltiplos estados de valência, eles podem iniciar as reações redox rápidas e

reversíveis na superfície do eletrodo. O MnO_2 armazena cargas através da superfície ou reações redox dos estados de oxidação Mn^{+4} e Mn^{+3} , como mostrado por meio da equação (5.1).



No mecanismo de reação acima, o símbolo “A” representa um cátion de um metal alcalino (Li^+ , Na^+ e K^+). As propriedades pseudocapacitivas dos óxidos de Mn dependem fortemente de suas estruturas cristalográficas. Com base nos diferentes arranjos do MnO_6 octaedros, os óxidos de Mn podem ser classificados nas diversas estruturas cristalinas como α , β , γ , δ , e λ . (DEVARAJ; MUNICHANDRAIAH, 2008; CHOI et al., 2017).

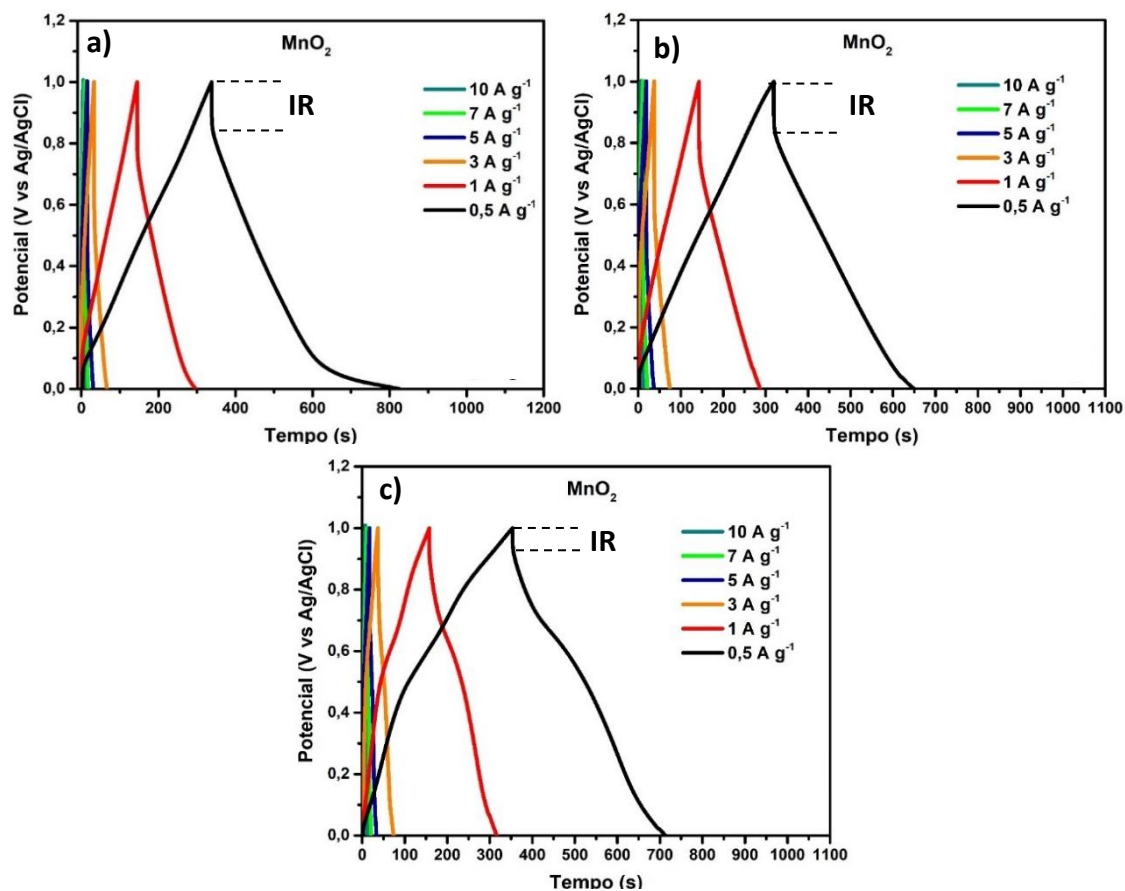
Na Figura 5.5 (d) são mostradas as mudanças dos perfis de VC dos filmes de MnO_2 na velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . No perfil de VC de $\text{MnO}_2 - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ não aparecem picos redox, apresentando um comportamento de perfil de VC resistivo. No perfil de VC do filme de $\text{MnO}_2 - 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ não aparecem par de picos redox e apresenta um perfil quase retangular, apresentando um comportamento capacitivo e ao observar o perfil do filme de $\text{MnO}_2 - 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, nota-se a permanência do par redox reafirmando o processo pseudocapacitivo, porém nota-se que ao diminuir a velocidade de varredura, existe uma aproximação do par redox. A posição dos picos na VC do filme de $\text{MnO}_2 - 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ em 10 mV.s^{-1} foram os seguintes: pico anódico $0,65 \text{ V}$ e pico catódico $0,55 \text{ V}$.

5.1.4.2 Carga/Descarga Galvanostática (CDG) dos Filmes de MnO_2 .

As curvas CDG dos filmes foram obtidos aplicando as seguintes densidades de correntes ($0,5$; $1,0$; $3,0$; $5,0$; $7,0$ e 10 A.g^{-1}), na faixa de potencial de $0,0$ a $1,0 \text{ V}$. Essas curvas estão apresentadas na Figura 5.6.

Os perfis de carga e descarga galvanostática da Figura 5.6 (a e b) apresentam curvas semelhantes, e ao observar as curvas na densidade de corrente em $0,5 \text{ A.g}^{-1}$, nota-se de forma mais evidente o processo de queda ôhmica (IR), que aparece no início da curva de descarga que vai de $1,0 \text{ V}$ até aproximadamente $0,8 \text{ V}$.

Figura 5.6 Curvas de CDG dos filmes de MnO_2 . a) MnO_2 - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, b) MnO_2 - $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e c) MnO_2 - $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor.

A queda ôhmica é a perda de potencial de um eletrodo devido à sua resistência interna. Essa resistência é causada por vários fatores, como a resistividade do material do eletrodo, a resistividade do eletrólito e a resistência de contato entre o eletrodo e o coletor de corrente (ELGRISHI *et al.*, 2018).

Na Figura 5.6 (c) observa-se uma queda ôhmica menor em comparação as duas condições anteriores. A queda de tensão ôhmica pode ter um impacto significativo no desempenho do supercapacitor porque reduz a capacidade efetiva dos eletrodos e reduz a eficiência do processo de armazenamento de energia (COSTA, 2019, p.89).

Utilizando a equação 3.1, foi possível calcular os valores de capacidade específica a partir das curvas de descarga galvanostática apresentadas na Figura 5.6. A capacidade específica é um parâmetro fundamental para avaliar o desempenho dos filmes eletrodepositados, sendo essencial na escolha do

material que irá compor o filme bicamada, garantindo a seleção da opção mais adequada para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

Tabela 5.2 Valores de capacidade específica dos filmes de MnO_2 - 0,1 mol.L⁻¹, MnO_2 - 0,05 mol.L⁻¹ e MnO_2 - 0,01 mol.L⁻¹.

Dens. Corr. (A.g⁻¹)	Capacidade específica (C.g⁻¹)					
	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
MnO₂ – 0,1 mol.L⁻¹	164,0	155,6	95,6	80,0	65,8	43,0
MnO₂ – 0,05 mol.L⁻¹	165,3	155,2	110,6	80,5	78,2	58,0
MnO₂ – 0,01 mol.L⁻¹	181,6	158,9	111,1	89,0	72,4	56,0

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5.2 apresenta os valores de capacidade específica de filmes de dióxido de manganês (MnO_2) produzidos a partir de diferentes concentrações de eletrólito precursor de KMnSO_4 (0,1; 0,5 e 0,01 mol.L⁻¹) em diferentes densidades de correntes que vai de 0,5 até 10 A.g⁻¹. A análise desses dados é crucial para compreender o desempenho eletroquímico do MnO_2 para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

Para baixas densidades de corrente (0,5 A.g⁻¹), os valores de capacidade específica dos filmes de MnO_2 são significativamente mais altos e próximos, não variando muito com a concentração, nessa densidade de corrente, a capacidade específica para MnO_2 - 0,1 mol.L⁻¹ é de 164,0 C.g⁻¹, enquanto para MnO_2 - 0,05 mol.L⁻¹ é de 16,3 C.g⁻¹, e para MnO_2 - 0,01 mol.L⁻¹ é de 181,6 C.g⁻¹. Ao aumentar a densidade de corrente, a capacidade específica diminui para todos os filmes, indicando que a taxa de descarga afeta a quantidade de carga que o material pode armazenar.

A Tabela 5.2 permite comparar a retenção de capacidade específica dos filmes de MnO_2 sob uma densidade de corrente de 10 A.g⁻¹. Observa-se que o MnO_2 obtido a 0,1 mol.L⁻¹ apresenta uma capacidade específica de 43,0 C.g⁻¹, enquanto as concentrações de 0,05 mol.L⁻¹ e 0,01 mol.L⁻¹ atingem 58,0 C.g⁻¹ e 56,0 C.g⁻¹, respectivamente. Esses valores indicam que a concentração de 0,05 mol.L⁻¹ oferece a melhor retenção de capacidade específica em altas densidades de corrente, com 58,0 C.g⁻¹. A proximidade dos comportamentos

eletroquímicos observados na voltametria cíclica já sugeria que essas diferenças eram esperadas.

Isso sugere que, embora a concentração mais baixa ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) tenha um desempenho próximo, a concentração de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pode oferecer um equilíbrio mais favorável entre acessibilidade dos íons e estabilidade do material, resultando em uma melhor retenção de capacidade em condições de alta taxa de carga e descarga. Portanto, para aplicações que exigem operação em altas densidades de corrente, a concentração de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pode ser considerada a mais eficaz.

Chen et al. (2017) desenvolveram um supercapacitor simétrico baseado em MnO_2 . Os resultados indicaram que o material ativo no eletrodo positivo não mostrou mudança após o ciclo de carga / descarga, mas serviu apenas como um contra eletrodo estável. A principal reação redox para o armazenamento de energia do supercapacitor ocorreu no eletrodo negativo. Além disso, os íons Mn^{2+} dissolvidos do eletrodo negativo foram depositados no eletrodo positivo, que induziu um aumento na massa do eletrodo positivo e uma diminuição na massa do eletrodo negativo. A capacitância específica inicial do supercapacitor simétrico foi de 22 F.g^{-1} ou 22 C.g^{-1} , na velocidade de varredura de 5 mV.s^{-1} , em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (eletrólito).

Chou et al. (2008) relataram a síntese de MnO_2 por técnica potenciostática (DME) exibindo uma capacitância específica de 167 F.g^{-1} ou capacidade específica 134 C.g^{-1} , em uma densidade de corrente de 77 mA.g^{-1} ($0,077 \text{ A.g}^{-1}$) e foi capaz de reter cerca de 88% da capacitância inicial mesmo após 3000 ciclos, em solução de 1 mol.L^{-1} de Na_2SO_4 (eletrólito).

Relekar e colaboradores realizaram a eletrodeposição anódica de MnO_2 em aço inoxidável usando uma faixa de potencial de 0,0 a 0,7 V na velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} em Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Apresentou uma capacitâncias específicas de 127 F.g^{-1} , que equivale 89 C.g^{-1} (RELEKAR *et al.*, 2018).

Kim e colaboradores reportaram em seus estudos a obtenção do MnO_2 depositado em substrato de carbono, obtido por eletrodeposição anódica e catódica. A capacitância específica do MnO_2 / C por eletrodeposição catódica deu maior capacitância específica quando comparado com o método anódico,

devido a mudanças na morfologia de deposição de MnO_2 . O valor de capacitância específicas foi de 112 F.g^{-1} , equivale 112 C.g^{-1} (KIM *et al.*, 2015).

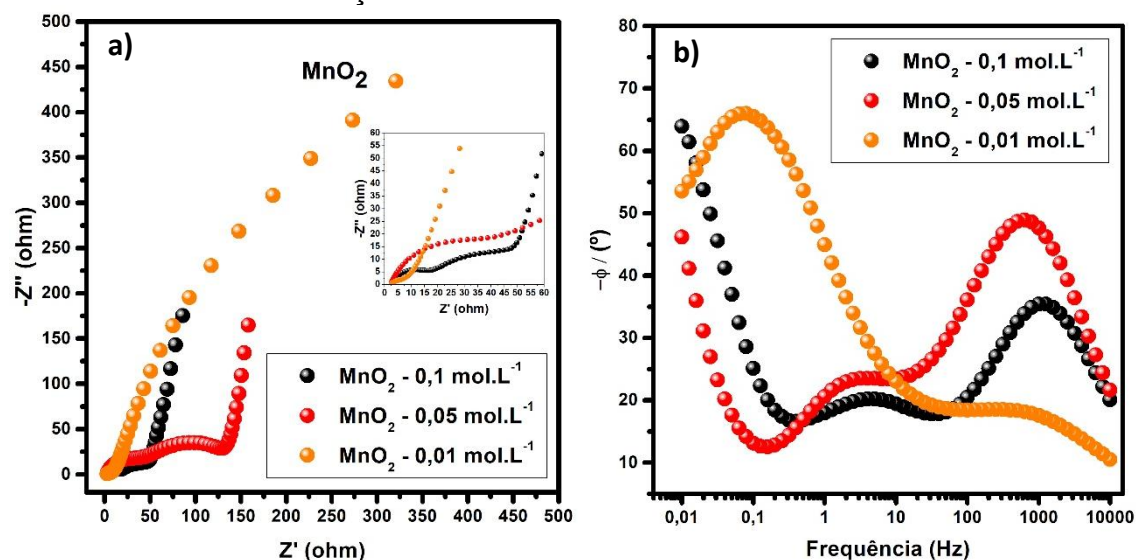
5.1.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos Filmes de MnO_2 .

Para investigar a cinética da reação eletroquímica dos filmes de MnO_2 , foi realizada a espectroscopia de impedância eletroquímica. Os parâmetros para as medições foram: em tensão de circuito aberto na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz.

No gráfico da Figura 5.7a é possível obter algumas informações pertinentes como: resistência da solução (R_s); resistência à transferência de carga (R_{tc}) e resistência de Warburg (Z_w) dos filmes de MnO_2 .

Os valores de resistência da solução (R_s) para as três condições de síntese dos filmes de MnO_2 foram bastante próximos ($\sim 2,76 \Omega$), como era esperado, uma vez que a mesma concentração de eletrólito foi utilizada em todos os casos. Isso pode ser observado a partir de uma ampliação da região de altas frequências que mostra as R_s dos materiais abaixo de 5Ω .

Figura 5.7 a) Gráfico de Nyquist dos filmes de MnO_2 uma ampliação da região de altas frequências. b) Ângulo de fase dos filmes de MnO_2 em 1200 s, obtidos em diferentes concentrações.



Fonte: Próprio autor.

Já a R_{tc} do material é determinada pelo diâmetro do semicírculo. Nos filmes de $\text{MnO}_2 - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{MnO}_2 - 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentaram a formação de dois semicírculos. Isso indica que há dois processos de transferência de carga

em andamento, associados à cinética pseudocapacitiva intrínseca do MnO_2 , conforme descrito por Chodankar et al. (2020).

O filme de MnO_2 - $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentou uma R_{tc} menor, que tende a formar um semicírculo, seguido pela formação da linha diagonal com uma tendência em formar um segundo semicírculo para a região de baixa frequência.

Xia et al. (2019) em seu estudo de impedância eletroquímica do $\delta\text{-MnO}_2$, obtido como material de eletrodo de supercapacitor de alta performance, eles relatam a identificação de dois semicírculos (R_{tc-1} e R_{tc-2}) em altas frequências. O primeiro semicírculo na região de alta frequência é atribuído à resistência partícula-partícula (R_{ct-1}), enquanto o segundo semicírculo corresponde à resistência de transferência de carga (R_{ct-2}).

Na Figura 5.7 (b) dos filmes de MnO_2 , nota-se em que frequência ocorre cada evento que aparece no gráfico Nyquist (Figura 5.7 (a)) e os ângulos de fases que conseguiram atingir na última frequência ($0,01 \text{ Hz}$) para cada material depositado. Os filmes MnO_2 - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e MnO_2 - $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ continuam apresentado comportamentos eletroquímicos similares, como observados nas duas imagens da Figura 5.7 (a e b).

Estes eventos que ocorrem em alta e média frequência são regidos por processos difusionais, porém para baixas frequência, após os R_{tc} , nota-se que o filme MnO_2 - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ é regido por comportamento capacitivo alcançando um ângulo de fase de $63,9^\circ$ e o filme de MnO_2 - $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentou um comportamento mais próximo de Z_w , contudo o um ângulo de fase resultante foi $46,2^\circ$, ao menciona o fenômeno de Z_w , prediz que há processos difusionais que ocorrem quando o material obtém o ângulo $\leq 45^\circ$.

A Figura 5.7 (b) mostra o comportamento do filme de MnO_2 - $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Nas frequências de altas para baixas observa-se o aparecimento do primeiro evento entre 50 Hz e 10000 Hz , logo em seguida, o aparecimento do segundo processo ocorrendo em baixas frequências, e em $0,01 \text{ Hz}$ o ângulo de fase foi de $53,6^\circ$.

5.2 Síntese Galvanostática de Ni(OH)_2 .

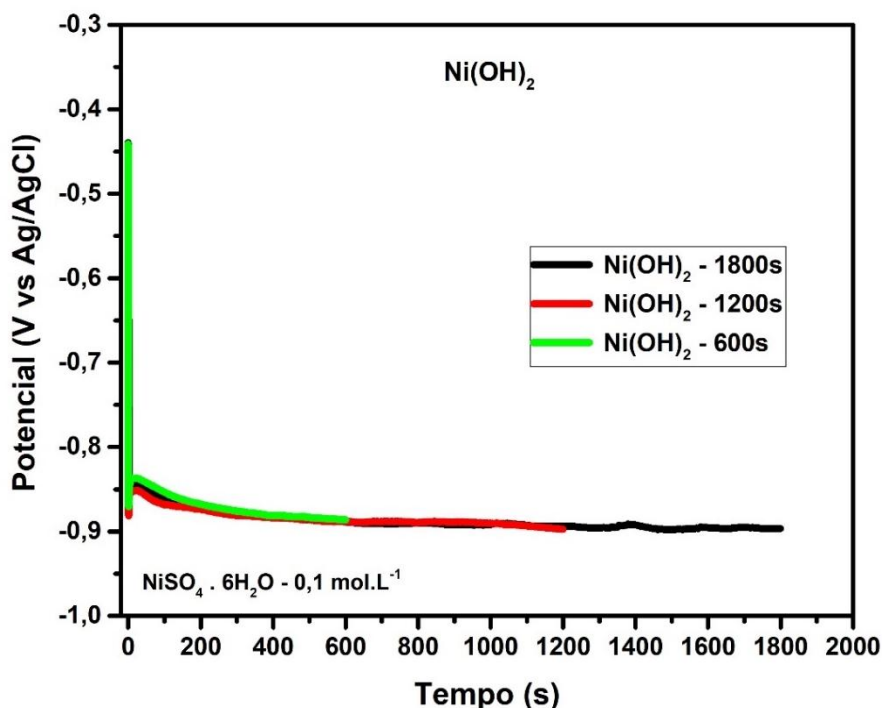
A síntese de Ni(OH)_2 por eletrodeposição galvanostática tem ganhado destaque como uma técnica eficaz para produzir materiais de eletrodos para

dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores. Trabalhos já publicados mostram que a eletrodeposição controlada de Ni(OH)_2 em substratos condutores, resulta em diferentes nanoestruturas, como propriedades eletroquímicas aprimoradas. Reforçando que o ajuste dos parâmetros de deposição, como densidade de corrente e tempo, é essencial para controlar a morfologia e a espessura do material, impactando diretamente sua capacidade de armazenar carga e sua estabilidade (AGUILERA *et al.*, 2018; ZOU, *et al.*, 2022).

A Figura 5.8. mostra o gráfico de cronopotenciometria da síntese galvanostática dos filmes de Ni(OH)_2 na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para os respectivos tempos de deposições: 600, 1200 e 1800 s, na densidade de corrente catódica de -2 mA.cm^{-2} .

O comportamento dos perfis foi similar. No início da eletrodeposição observa-se o rápido decaimento dos potenciais (sobrepotencial) de $-0,44 \text{ V}$ para aproximadamente $-0,88 \text{ V}$, em seguida os potenciais sobem até atingir um patamar (processo de nucleação) e decaem até atingirem novamente o potencial de $-0,88 \text{ V}$ e mantem-se quase que constante até o final das deposições que seria a etapa de crescimento dos filmes.

Figura 5.8 Cronopotenciograma dos filmes de Ni(OH)_2 obtidos em diferentes tempos de sínteses.



Fonte: Próprio autor.

Quando o sobrepotencial tem origem no processo de deposição, como mostrado na Figura 5.8, ele é chamado de sobrepotencial de deposição. A presença de um sobrepotencial torna o potencial de deposição no cátodo mais negativo, mesmo em baixas densidades de corrente. Esse efeito depende das condições de trabalho e da natureza do processo de redução dos íons. Por exemplo, na formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o sobrepotencial surge devido às reações secundárias envolvendo a formação de H_2 e O_2 (AGHAZADEH *et al.*, 2014).

Domínguez et al (2018. p. 58) reportam a síntese de filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por eletrodeposição galvanostática, onde foi variada a temperatura dos banhos de deposições (5, 10, 15, 20 e 25 °C), usando uma corrente de -2 mA por 30 min, sobre o substrato de titânio. O perfil de eletrodeposição a 25 °C foi próximo quando comparado com os da Figura 5.8, porém com um potencial um pouco abaixo de -0,90 V. Essa pequena diferença pode estar relacionada com os diferentes substratos que são usados em cada trabalho para a eletrodeposição de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Os valores de massa média de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtidos por eletrodeposição a partir da solução precursora nas concentrações de 0,1 mol.L⁻¹, variando o tempo de eletrodeposição de 600, 1200 e 1800 s estão apresentados na Tabela 5.3. Esses valores foram obtidos pesando os eletrodos antes e depois da eletrodeposição.

Tabela 5.3 Valores de massa média dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ eletrodepositados.

Massa de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 0,1 mol.L⁻¹ eletrodepositados (mg)	
	Massa média
Eletrodeposição 3 - 1800 s	0,92 ± 0,04
Eletrodeposição 2 - 1200 s	0,64 ± 0,02
Eletrodeposição 1 - 600 s	0,36 ± 0,02

Fonte: Próprio autor.

A tabela apresenta os valores de massa de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ eletrodepositados em diferentes tempos de deposição (600, 1200 e 1800 segundos) e concentração do eletrólito (0,1 mol.L⁻¹). A massa média de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aumenta significativamente com o tempo de deposição, passando de 0,34 mg para 0,92 mg. Esse aumento

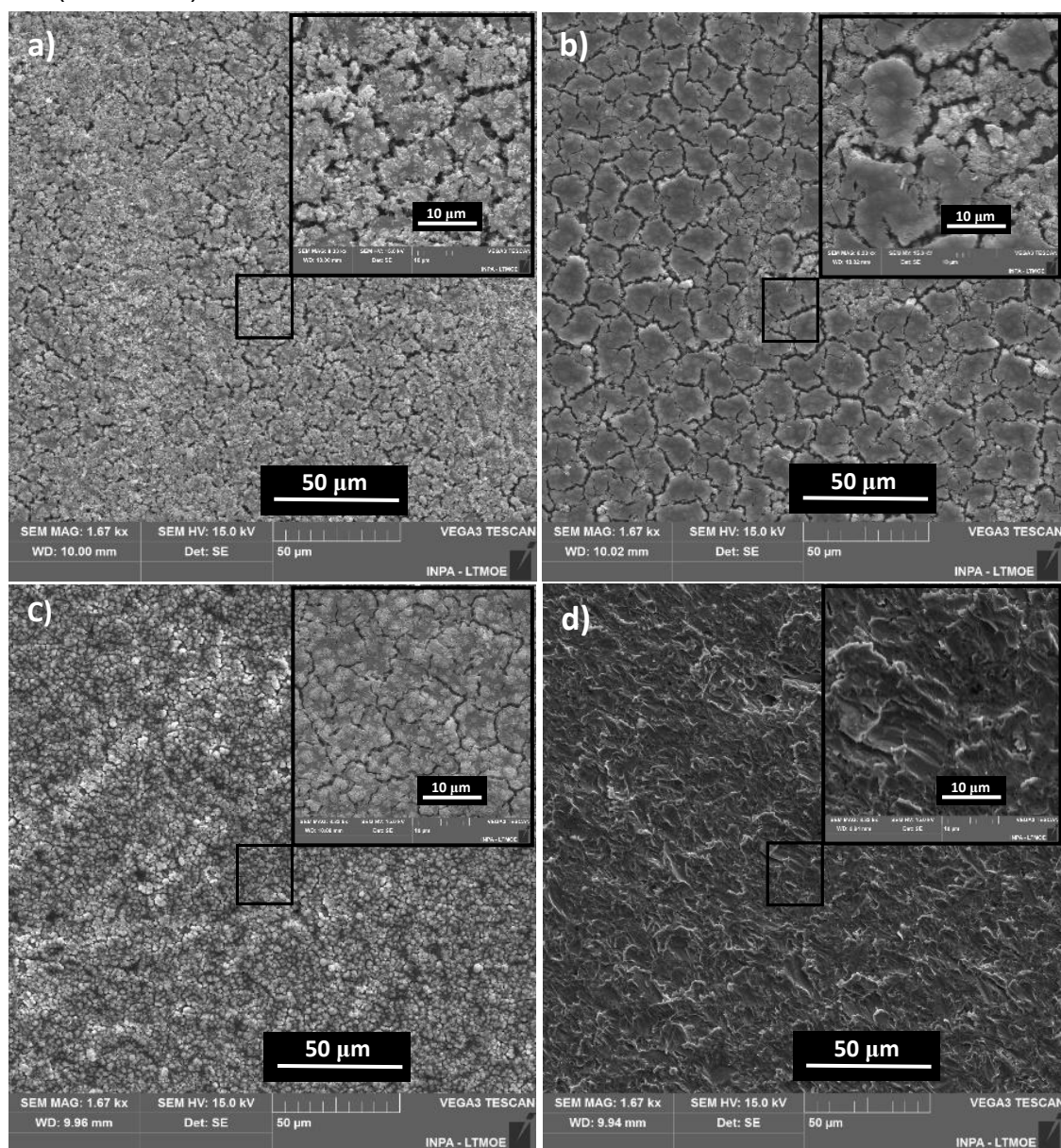
na massa indica o crescimento do material na superfície do eletrodo, o que pode influenciar na resposta eletroquímica do material.

5.2.2 Caracterização Morfológica

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

As imagens de MEV da Figura 5.9 foram obtidas nas escalas de 10 e 50 μm para os filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e para o substrato sem deposição de material.

Figura 5.9 Imagens de MEV dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -1800 s. b) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -1200 s. c) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -600 s. d) Imagem de MEV do aço inoxidável AISI-304 (substrato).



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5.9 observa-se a formação dos filmes sobre o substrato de aço inoxidável. Nota-se que nas imagens de 50 μm em todos os filmes apresentam-se características morfológicas peculiares para cada tempo de síntese que foram submetidos os filmes, como mostrados nas imagens da Figura 5.9 (a, b e c).

Estas características peculiares podem levar a resposta eletroquímica diferente e ao analisar as imagens na escala de 10 μm que são mostradas nas margens superior direita, observamos que na Figura 5.9 (a) existem trincas com a formação de pequenas partículas sobre as microplacas.

Na Figura 5.9 (b) no tempo de deposição de 1200 s, ao analisar a imagem de 10 μm , observa-se a formação de um filme sobre as partículas. Esse filme apresenta fissuras que levam a formação de microplacas maiores. Já na Figura 5.9 (c) no tempo de deposição de 600 s, há presença de trincas com formação de microplacas menores, porém sobre as microplacas observa-se a formação de agulhas que se juntam para formar as partículas.

Domínguez (2018, p. 61 - 62.) relata em seu trabalho ao analisar a imagem de MEV do filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtido na temperatura de 25 °C por eletrodeposição galvanostática, a formação de trincas e sobre as placas a formação de pequenas agulhas que estão de forma aleatória.

Mao; Zhou & Peng (2020) relataram em seu trabalho a síntese de α/β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por eletrodeposição galvanostática, aplicando uma corrente anódica de 5 mA.cm^{-2} sobre uma espuma níquel por 15 min. Ao analisarem a imagem MEV, observaram presença de rachaduras no filme depositado e atribuíram a essas rachaduras à eletrólise da água que leva à liberação de bolhas H_2 , no processo de formação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Na Figura 5.9 (d) mostra a imagem do substrato jateado, nas escalas de 10 e 50 μm para efeito de comparação e mostra que os filmes foram formados sobre os substratos, modificando-os superficialmente.

5.2.3 Caracterização Química e Estrutural dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

5.2.3.1 Caracterização elementar dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por EDS.

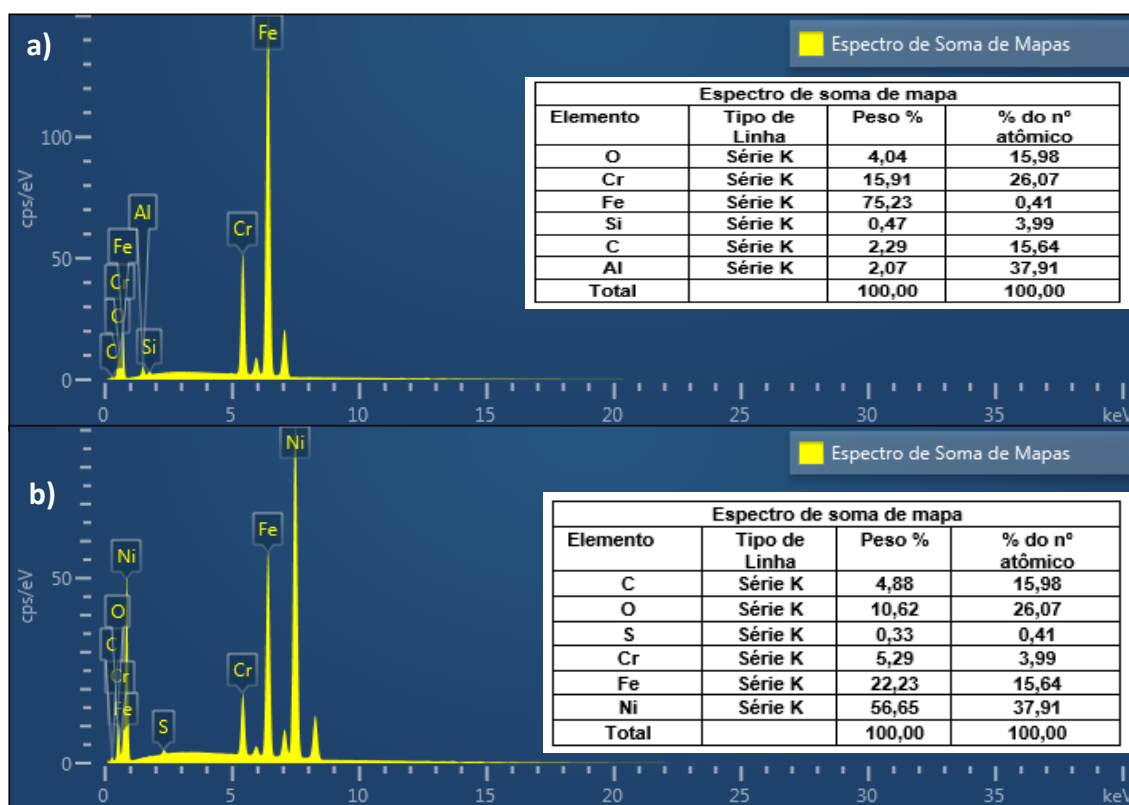
Para determinar os elementos presentes na superfície dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, foi utilizada a técnica de raios X por dispersão de energia (EDS), como

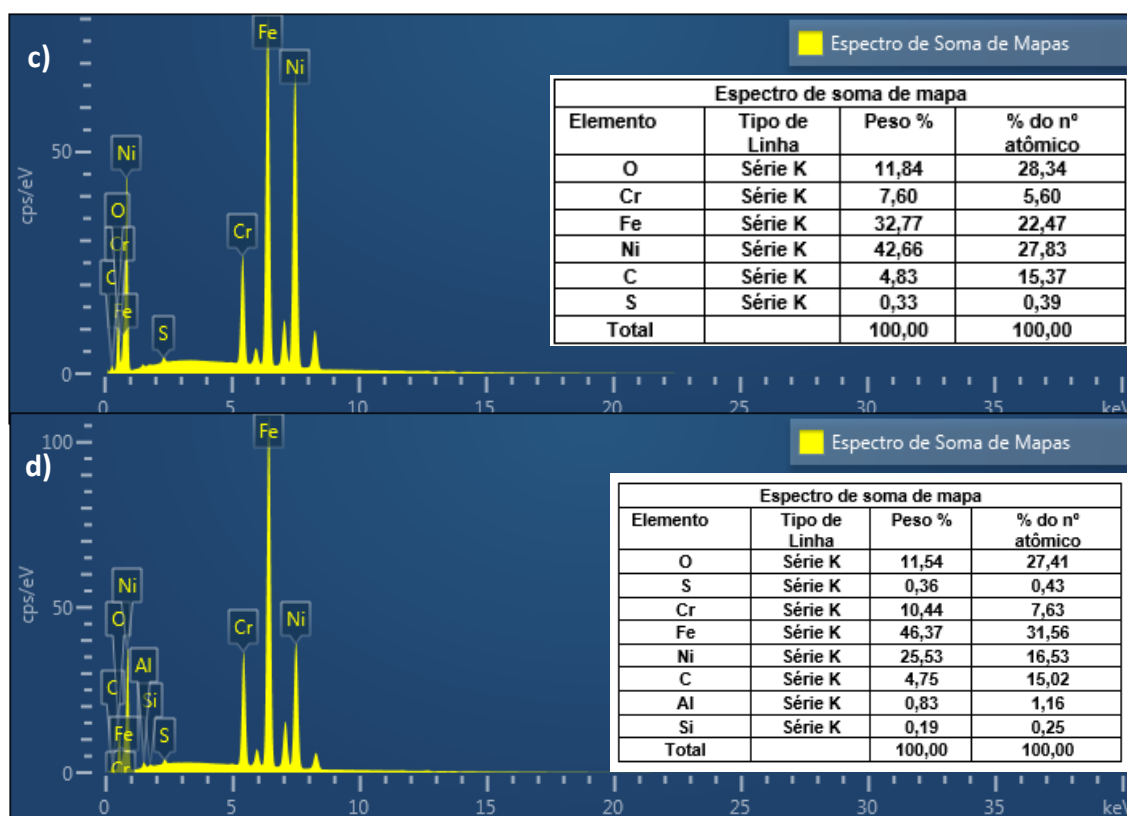
mostrado no espectrograma juntamente com a tabela de espectro de soma de Mapas, que estão representados na Figura 5.10.

A Figura 5.10 (a) mostra o espectrograma do aço inoxidável (IASI-304) para efeito de comparação com as amostras dos filmes eletrodepositados. Isso se faz necessário para que possamos distinguir os espectros dos filmes com o do substrato.

Quando se observa o espectro de soma de mapa do substrato do aço inoxidável, observa-se a presença maior de % em peso corresponde ao Fe (75,23%), Cr (15,91%) e uma quantidade significativa do O (4,04%). Nos espectrogramas da Figura 5.10 (b, c e d), nota-se a presença dos elementos químicos relacionados ao substrato de aço inoxidável (AISI-304) como mostrado no espectrograma da Figura 5.10 (a), porém quando aumenta o tempo de síntese, os valores de % em peso de todos os elementos diminuem, principalmente ao analisar os elementos mais expressivos como o Fe e Cr. Em todos os filmes existe a presença de dois elementos que compõem o Ni(OH)_2 .

Figura 5.10 a) Espectrograma do aço inoxidável AISI-304 (substrato). Espectrogramas dos filmes de Ni(OH)_2 b) Ni(OH)_2 -1800 s c) Ni(OH)_2 -1200 s e d) Ni(OH)_2 -600 s.





Fonte: Próprio autor.

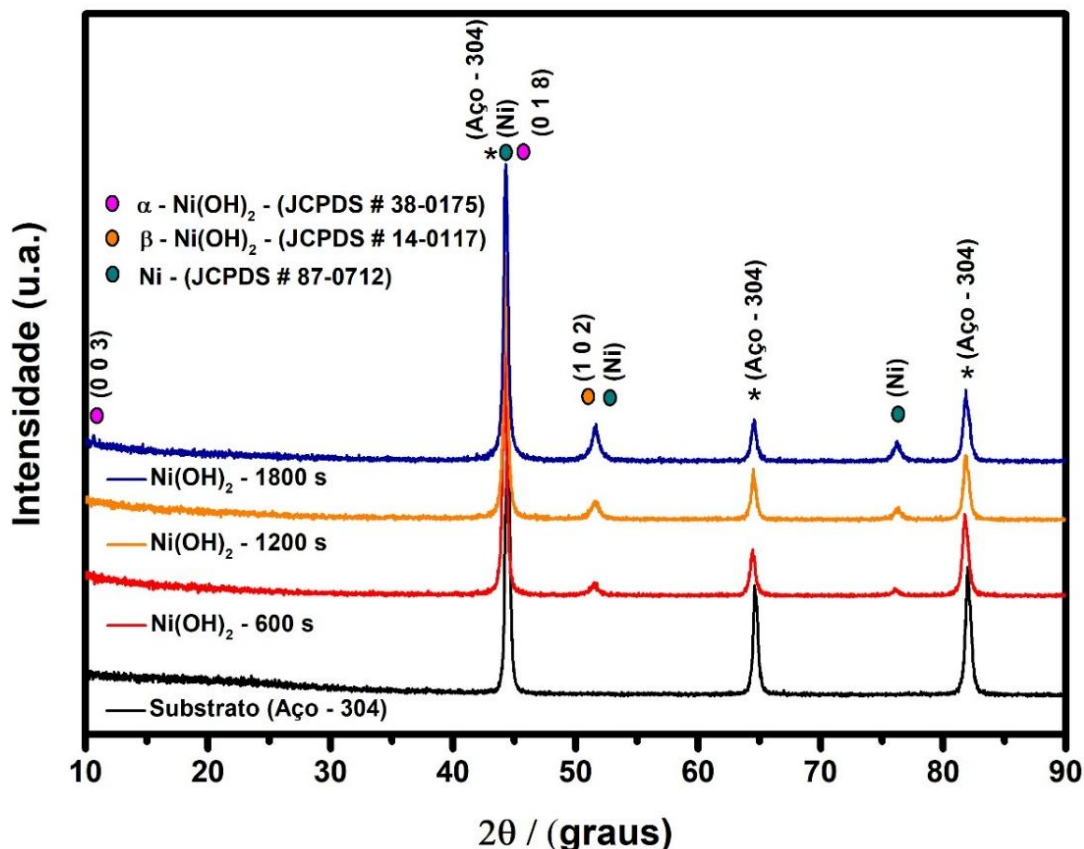
Nos filmes da Figura 5.10 (b, c e d), os valores de % em peso de O aumentaram de 4,04 % para 11,54; 11,84 e 10,62 %, para os respectivos tempos de síntese: 600, 1200 e 1800 s. Também, nota-se o surgimento do elemento Ni nos filmes, com um aumento nos valores de % em peso do Ni, quando aumenta o tempo de deposição. Os valores de % em peso foram de 25,53; 42,66 e 56,65 %, para os respectivos tempos de sínteses: 600, 1200 e 1800 s.

Danczuk et al. (2014) sintetizaram diferentes polimorfos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (α_1 , α_2 e β) e, por meio da análise de EDS, determinou a porcentagem em massa de níquel (Ni) em cada amostra. Os resultados mostraram que a amostra de (α_1)- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ apresentou 23,47% de Ni, enquanto as amostras de α_2 - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ exibiram 32,58% e 47,20% de Ni, respectivamente. Comparando esses dados com os resultados obtidos para o filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s (Figura 5.10 d), observa-se que a porcentagem de Ni nesta amostra é mais próxima à do polimorfo (α_1)- $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sugerindo uma semelhança na composição e estrutura entre os materiais. Essa comparação reforça a importância da caracterização elementar para entender as propriedades dos diferentes polimorfos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e suas aplicações.

5.2.3.2 Caracterização estrutural dos filmes de Ni(OH)_2 por DRX.

No difratograma da Figura 5.11 estão representadas as difrações de raios X dos filmes de Ni(OH)_2 obtidos na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para diferentes tempos de sínteses.

Figura 5.11 Difratograma de raio X dos filmes de Ni(OH)_2 , obtidos em diferentes tempos de sínteses.



Fonte: Próprio autor.

Os picos identificados nas posições 2θ de $44,56^\circ$, $64,81^\circ$ e $82,07^\circ$ correspondem ao substrato de aço inoxidável (AISI-304), presentes em todos os difratogramas de raios X dos filmes analisados. No entanto, observa-se uma redução gradual na intensidade desses picos à medida que o tempo de síntese dos filmes de Ni(OH)_2 aumenta, o que pode ser atribuído ao espessamento progressivo das camadas depositadas sobre o substrato.

A Figura 5.11 mostra o padrão DRX dos filmes de Ni(OH)_2 que exibiu os picos de ambas as fases de hidróxido de níquel (ou seja, α e β). Os picos em $2\theta = 10,65^\circ$ e $44,56^\circ$, correspondem aos respectivos planos cristalográficos (003) e (018), da fase α - Ni(OH)_2 . (JCPDS nº 38-0175).

O pico em $2\theta = 52,8^\circ$ é indexado ao plano (102) de reflexões da fase β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (JCPDS nº 14-0117). Esses picos são reportados em trabalhos similares que utilizaram o método de eletrodeposição e por se tratar de filme fino, alguns picos são mascarados pelos picos do substrato que acabam sendo mais evidentes que os próprios picos dos filmes eletrodepositados (MAO; ZHOU & PENG, 2020; ZOU et al., 2022).

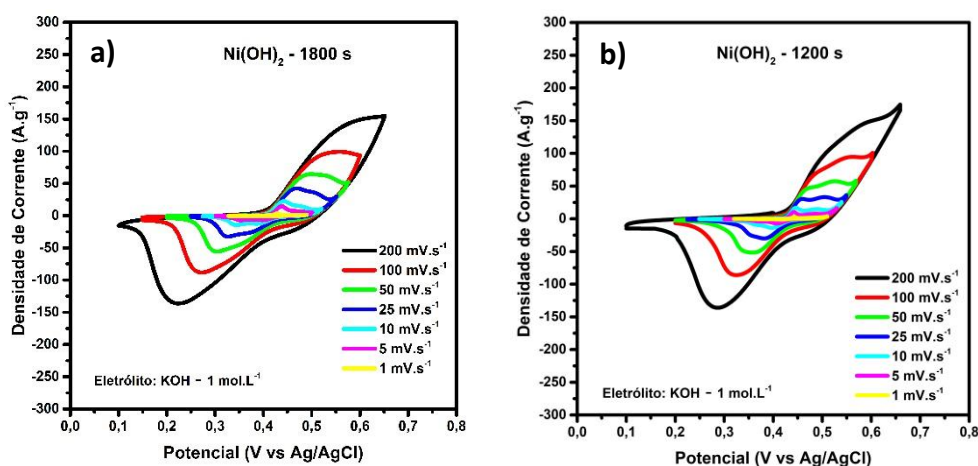
Os picos localizados em $2\theta = 44,56^\circ$, $52,8^\circ$ e $76,3^\circ$ são picos característicos de Ni (JCPDS nº 87-0712) (ZOU, Yizhen *et al.*, 2018).

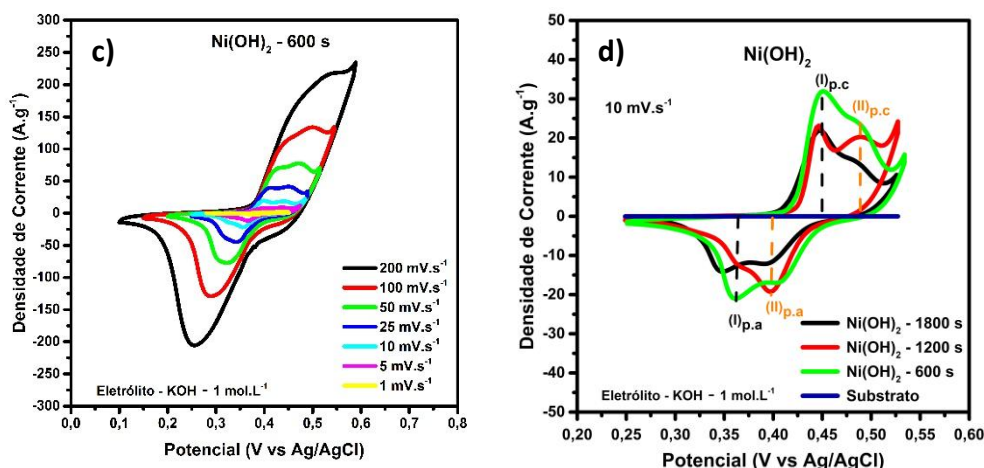
5.2.4 Caracterizações Eletroquímica

5.2.4.1 Voltametria Cíclica (VC) dos Filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Os filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ depositados em diferentes concentrações, foram caracterizadas por VC em diferentes velocidades de varredura entre 1 até 200 mV.s^{-1} , na janela de potencial de 0,1 a 0,65 V, usando o eletrólito de KOH na concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os resultados destas medidas podem ser observados nos voltamogramas da Figura 5.12. Para as maiores velocidades de varredura é observado a formação de par de picos, tanto no sentido anódico como no sentido catódico, os quais correspondem à reação redox do $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Figura 5.12 Voltamogramas dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nas velocidades de varreduras de 1 a 200 mV.s^{-1} . a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s, b) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 1200 s e c) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 1800 s. (d) Perfil de VC na velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} dos três filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.





Fonte: Próprio autor.

Conforme aumenta a velocidade de varredura, observava-se o deslocamento dos pares de picos anódicos e catódicos em direções opostas, dentro da janela de potencial. Estes efeitos de deslocamento estão relacionado à resistência por difusão do material ou à polarização do eletrodo (ZOU, Chengjun *et al.*, 2022).

Nota-se um aumento nas densidades de correntes nos perfis de VC em todas as condições de sínteses. Para os voltamogramas da Figura 5.12 (a e b), as densidades de corrente atingidas foram entre 200 a -150 A.g⁻¹ e para o voltamograma da Figura 5.12 (c) as densidades de corrente atingidas foram entre 250 a -250 A.g⁻¹. Isso significa que quanto maior a densidade de corrente maior será a área da voltametria cíclica e consequentemente maior será o acúmulo de carga (SATHIYA *et al.*, 2011).

A Figura 5.12 (d) mostra o perfil de VC na velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ das três condições de sínteses. Observa-se que em cada perfil existem dois pares de picos redox, isso dá indício de duas fases presente nos filmes.

Aghazadeh *et al.* (2014) descrevem os perfis de VC dos dois polímeros α e β de Ni(OH)₂, em 1,0 mol.L⁻¹ KOH na velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹ na janela potencial de 0 a 0,55 V vs Ag / AgCl. Os picos redox do eletrodo da fase α -Ni(OH)₂ são observados em potenciais menos positivos e com maior intensidade de corrente no pico anódico, quando comparado os picos do eletrodo da fase β -Ni(OH)₂, eles encontram-se situados em potenciais mais positivos, com intensidade de picos menores.

Tabela 5.4 Valores de potenciais redox dos perfis de VC dos filmes α e β - Ni(OH)_2 , na velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} .

Filmes de Ni(OH)_2	E_R (V)	E_O (V)	$E_R - E_O$ (V)
$\alpha\text{-Ni(OH)}_2$			
α - 1800 s	0,44	0,34	0,10
α - 1200 s	0,44	0,36	0,08
α - 600 s	0,45	0,36	0,09
$\beta\text{-Ni(OH)}_2$			
β - 1800 s	0,48	0,39	0,09
β - 1200 s	0,49	0,39	0,10
β - 600 s	0,48	0,40	0,08

Fonte: Próprio autor.

Com isso podemos sugerir que os picos I_(p.c) e I_(p.a) são referentes a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e os picos II_(p.c) e II_(p.a) são referentes a fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, como pode ser visto na Figura 5.12 (d) pois descreve perfeitamente as características dos poliformes α e β - Ni(OH)_2 descritos por Aghazadeh *et al.* (2014).

Os picos I_(p.c) e I_(p.a) dos filmes de Ni(OH)_2 - 600 s e Ni(OH)_2 - 1800 s têm uma maior tendência para fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e os picos II_(p.c) e II_(p.a) dos filmes de Ni(OH)_2 - 1200 s têm uma maior preferência para a fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.

A Tabela 5.4 mostra os potenciais de oxidação, redução e a diferença entre os potenciais para verificar a reversibilidade dos filmes que estão representados nos voltamogramas da Figura 5.12 (d) dos filmes α e β - Ni(OH)_2 .

A diferença de potencial ($E_R - E_O$) de redução (E_R) e o potencial de oxidação (E_O) é usado para representar a reversibilidade do material. Quanto menor a diferença, mais reversível é o material. Os valores de reversibilidade das fases α e β - Ni(OH)_2 foram próximos. A ordem de classificação de reversibilidade das fases foram: α - Ni(OH)_2 - 1200 s (0,08 V) > α - Ni(OH)_2 - 600 s (0,09 V) > α - Ni(OH)_2 - 1800 s (0,10 V) e para β - Ni(OH)_2 - 600 s (0,08 V) > β - Ni(OH)_2 - 1800 s (0,09 V) > β - Ni(OH)_2 - 1200 s (0,10 V).

5.2.4.2 Carga/Descarga Galvanostática (CDG) dos Filmes de Ni(OH)_2 .

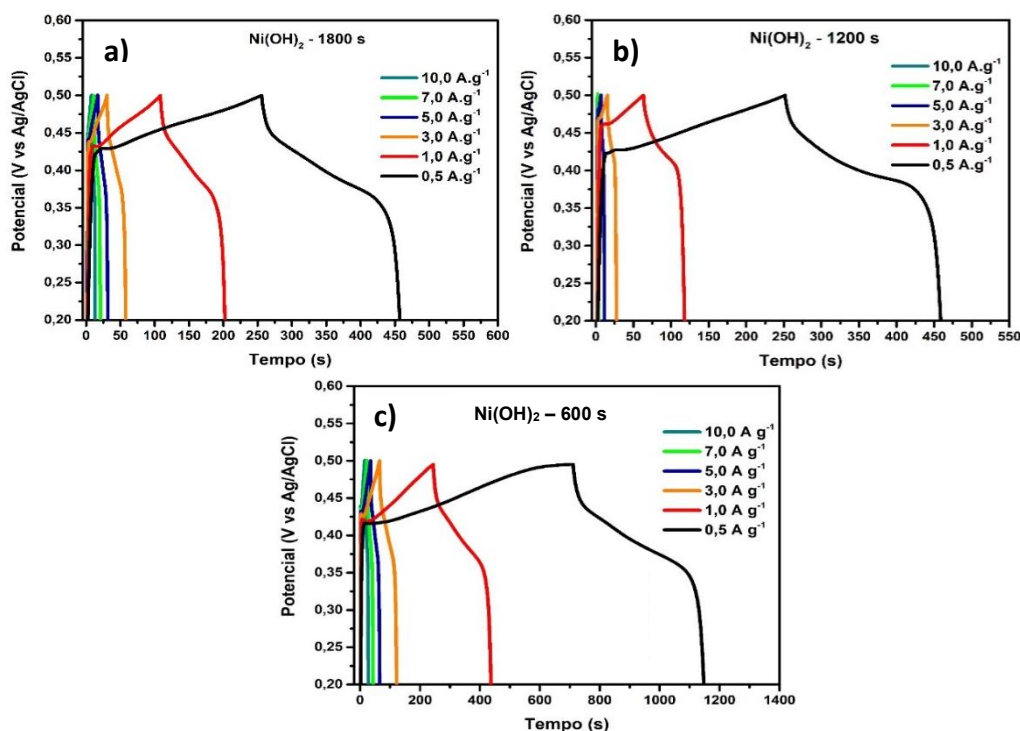
A técnica eletroquímica de CDG foi usado para estimar o desempenho de armazenamento de carga dos filmes, por meio dessa técnica foram realizados os cálculos de capacitância e carga específica dos filmes de Ni(OH)_2 obtidos em diferentes tempos de deposições. As curvas CDG dos filmes foram obtidos aplicando as seguintes densidades de correntes (0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10

A.g^{-1}), na faixa de potencial de 0,1 a 0,65 V. As curvas estão ilustradas na Figura 5.13.

Os perfis de carga e descarga galvanostática da Figura 5.13 (a, b e c) têm um comportamento similar, característico de material de Ni(OH)_2 , obtidos em diferentes tempos de sínteses. A janela de potencial para todas as condições foi de 0,2 a 0,5 V, aplicando diferentes densidades de correntes que variou de 0,5 a 10,0 mA.g^{-1} .

Os valores de capacidade específica foram obtidos respectivamente pelas Equações 3.1 (Cap. 3) a partir das curvas de descargas galvanostática da Figura 5.13.

Figura 5.13 Curvas de CDG dos filmes de Ni(OH)_2 obtidos em diferentes tempos de deposições a) Ni(OH)_2 - 1800 s, b) Ni(OH)_2 - 1200 s e c) Ni(OH)_2 - 600 s.



Fonte: Próprio autor.

Ao analisar as curvas de carga e descarga galvanostática (CDG) apresentadas na Figura 5.13, torna-se evidente que a quantidade de material ativo depositado nos filmes de Ni(OH)_2 influencia diretamente o desempenho eletroquímico. Surpreendentemente, a amostra Ni(OH)_2 -600s, com o menor tempo de deposição, exibe a curva de CDG mais extensa, indicando a maior capacidade de armazenamento de carga entre as amostras analisadas. Isso sugere que, apesar do menor tempo de deposição, a morfologia ou estrutura do

material ativo formado nessa condição pode ter otimizado a área superficial ou a acessibilidade dos íons, resultando em um desempenho melhorado (ZOU, et al., 2022).

Em contrapartida, as amostras com tempos de deposição mais longos, Ni(OH)_2 -1800s e Ni(OH)_2 -1200s, apresentam curvas de CDG menos extensas, refletindo uma menor capacidade de armazenamento de carga em comparação com a Ni(OH)_2 -600s.

O cálculo de carga específica, se faz necessário para efeito de comparação futuramente com os filmes bicamadas, lembrando que devido o Ni(OH)_2 apresenta processos redox, característico de material tipo bateria, o cálculo que se faz necessário é o de capacidade específica, como mostrado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Valores de capacidade e carga específica dos filmes de Ni(OH)_2 - 1800 s, Ni(OH)_2 - 1200 s e Ni(OH)_2 - 600 s.

Capacidade específica (C.g^{-1})						
Dens. Corr. (A.g^{-1})	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
Ni(OH)_2 - 1800 s	100,1	93,2	79,8	76,5	65,8	62,0
Ni(OH)_2 - 1200 s	103,0	53,6	38,7	25,0	11,9	10,0
Ni(OH)_2 - 600 s	217,2	192,8	162,8	156,	143,49	119,0

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 5.5 estão os valores de capacidade específica dos filmes de Ni(OH)_2 obtidos em diferentes tempos de sínteses. Ao analisar os valores de capacidade específica notam-se os seguintes valores 101,1; 103,0 e 217,2 C.g^{-1} respectivamente para Ni(OH)_2 - 1800 s, Ni(OH)_2 - 1200 s e Ni(OH)_2 - 600 s, na densidade de corrente de 0,5 A.g^{-1} , observa-se que a condição de Ni(OH)_2 - 600 s o maior valor de capacidade.

Ao analisar o aumento da densidade de corrente (Tabela 5.5), observa-se uma diminuição nos valores de capacidade e carga específica. Na densidade de corrente de 10,0 A.g^{-1} , os valores de capacidade específica obtidos foram 62,0; 10,0 e 119,0 C.g^{-1} respectivamente para Ni(OH)_2 - 1800 s, Ni(OH)_2 - 1200 s e Ni(OH)_2 - 600, nota-se que para as condições de Ni(OH)_2 - 1800 s, Ni(OH)_2 -

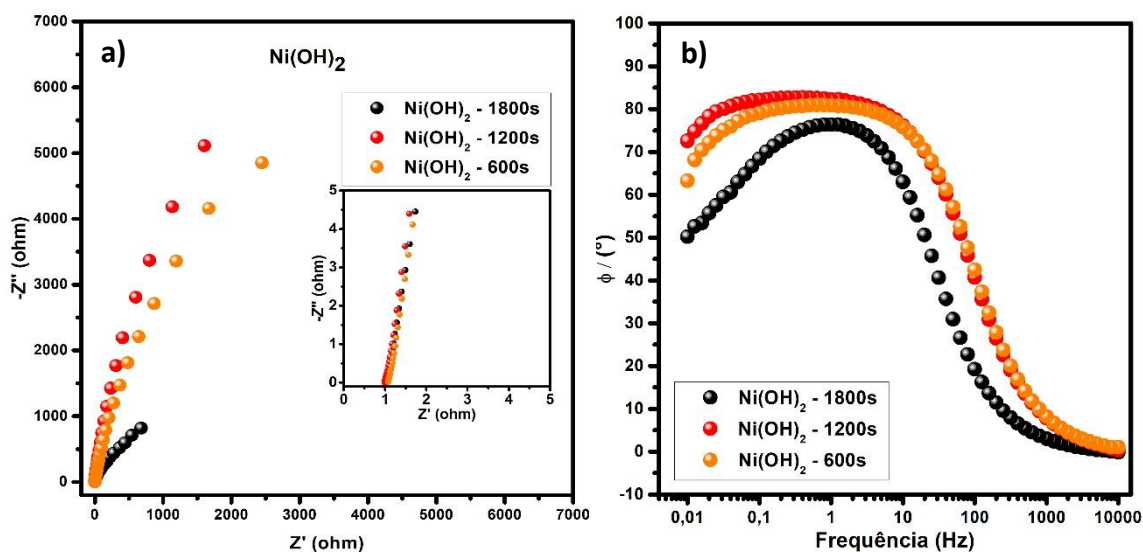
600 s, as retenções de carga foram mais efetivas, representando mais de 50% de retenção.

Portanto, os resultados demonstram que, embora a quantidade de material ativo seja um fator importante, outros aspectos como a morfologia e estrutura do material podem desempenhar um papel crucial no desempenho eletroquímico dos filmes de Ni(OH)_2 .

5.2.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos Filmes de Ni(OH)_2 .

Para entender as propriedades eletroquímicas dos filmes de Ni(OH)_2 obtidos em diferentes tempos de sínteses, foram realizados testes de EIE. Os parâmetros para as medições foram em tensão de circuito aberto na faixa de frequência de 10000 Hz a 0,01 Hz.

Figura 5.14 a) Gráfico de Nyquist dos filmes de Ni(OH)_2 e uma ampliação da região de altas frequências. b) Ângulo de fase em função da frequência dos filmes de Ni(OH)_2 obtidos em diferentes tempos de sínteses.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 5.14 (a) mostra o gráfico de Nyquist dos três filmes de Ni(OH)_2 obtidos em diferentes tempos de sínteses. Ao analisar a ampliação do gráfico de Nyquist em altas frequências, observa-se que no eixo de Z' , os valores iniciais R_s dos filmes de Ni(OH)_2 foram aproximadamente 1 Ω .

Observa-se também que em altas frequências não existe R_{tc} . A impedância segue com uma linha diagonal entre os ângulos de 45° e 90° , porém,

ao observar o comportamento da impedância nas médias e baixas frequências, verifica-se que os filmes tendem a formarem semicírculos. Estes eventos podem ser observados no gráfico de Figura 5.14 (b) nas frequências entre 10000 Hz até 0,01 Hz.

Analisando as curvas do ângulo de fase em função da frequência, observa-se que ocorre de forma semelhante para os filmes Ni(OH)_2 - 600 e Ni(OH)_2 - 1200 s, esses conseguem atingirem respectivamente valores de 2447,7 e 1604,2 Ω em Z' na frequência de 0,01 Hz, contudo, o filme Ni(OH)_2 - 1800 s, consegue atingir valor de 678,9 Ω em Z' na frequência de 0,01 Hz

A partir da Figura 5.14 (b) foi possível determinar os valores dos ângulos de fases dos filmes de Ni(OH)_2 na frequência de 0,01 Hz, para o Ni(OH)_2 - 600 s foi de 63,2°, Ni(OH)_2 - 1200 s foi de 72,5° e para o Ni(OH)_2 - 1800 s foi de 50,2°. Todos os valores de ângulo de fase ficaram entre 50° e 75°, na região que apresenta característica capacitiva. Portanto, os filmes que apresentaram os melhores comportamentos capacitivos para os seus respectivos ângulos de fases foram Ni(OH)_2 - 600 s (63,2°) e o Ni(OH)_2 - 1200 s (72,5°).

As regiões de maiores frequências, representam a resistência à transferência de carga do material, e na regiões de baixas frequências o material apresenta o comportamento predominantemente capacitivo (OLIVEIRA, 2018, p. 51).

CAPÍTULO 6

Síntese e caracterização dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 / MnO_2 e MnO_2 / Ni(OH)_2

Neste capítulo, investigamos a obtenção e caracterização de filmes bicamadas de MnO_2 e Ni(OH)_2 , empregando a técnica de eletrodeposição galvanostática para a síntese dos filmes bicamadas. A partir dos parâmetros de deposição otimizados nos capítulos anteriores, foram depositadas camadas sequenciais de MnO_2 e Ni(OH)_2 , e vice-versa. Os resultados obtidos demonstraram que a combinação desses materiais em filmes bicamadas promovem uma sinergia eletroquímica, atribuída à ocorrência de múltiplas reações redox simultâneas, resultando em um desempenho eletroquímico superior quando comparado aos filmes individuais.

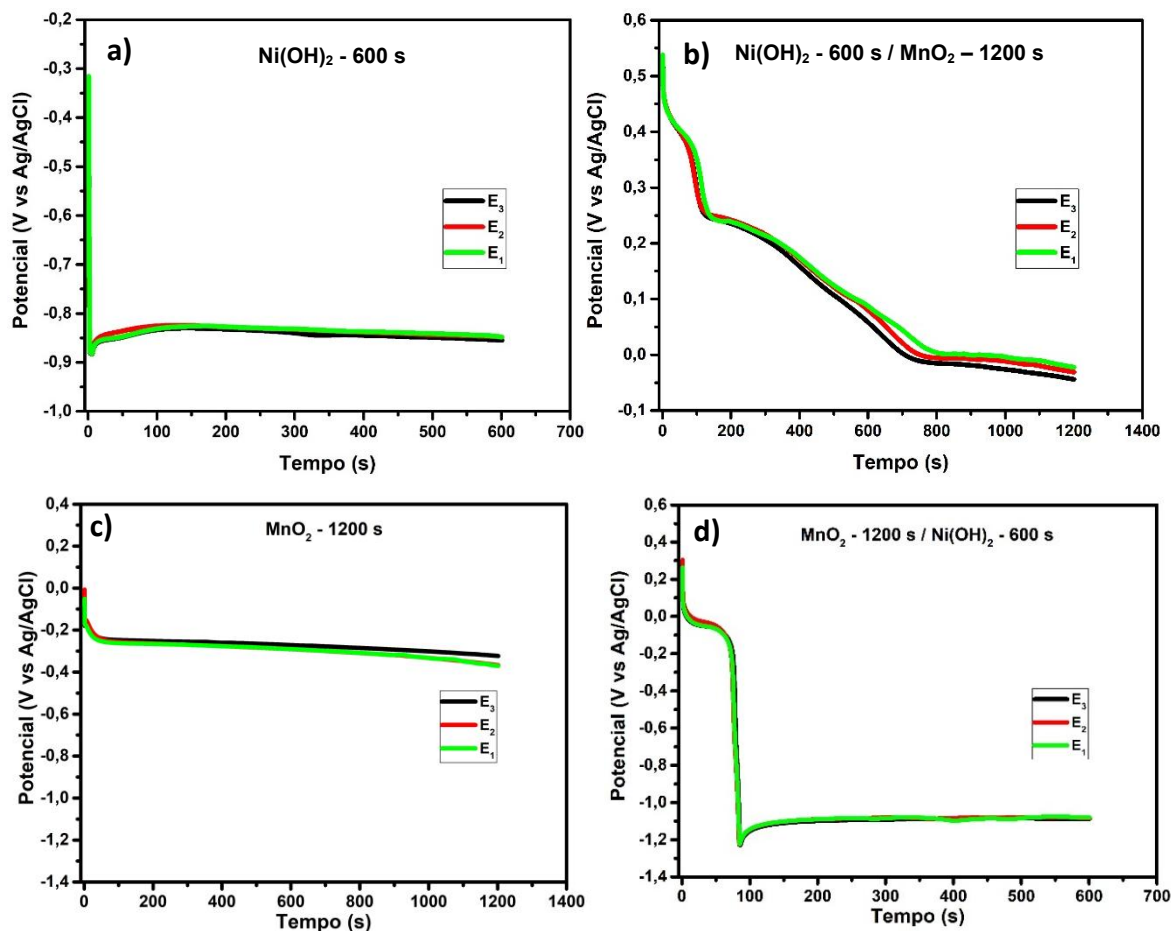
6.1 Síntese galvanostática do filme bicamada Ni(OH)_2 - 600s / MnO_2 - 1200s.

A seleção das condições para a síntese dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s e MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s foi baseada principalmente na capacidade de geração de carga e na eficiência de retenção de carga demonstradas pelos materiais ao variar as densidades de corrente.

Na Figura 6.1 são mostrados os cronopotenciogramas dos filmes bicamadas. A Figura 6.1 (a) mostra o perfil da síntese galvanostática dos filmes de Ni(OH)_2 - 600 s, em eletrólito precursor de KMnO_4 na concentração de 0,1 mol.L⁻¹, para o tempo de deposição de 600 s, na densidade de corrente catódica de -2 mA.cm⁻². Todas as eletrodeposições foram feitas em triplicatas.

A Figura 6.1 (b) mostra o cronopotenciograma dos perfis de deposição dos filmes de MnO_2 -1200 s na concentração de deposição de 0,05 mol.L⁻¹, em pH 12, para o tempo de deposição 1200 s, em uma densidade de corrente de catódica de -2 mA.cm⁻².

Figura 6.1 Cronopotenciograma de eletrodeposição dos filmes individuais e dos filmes bicamadas. a) Deposição individual de Ni(OH)_2 - 600 s. b) Deposição da bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s. c) Deposição individual de MnO_2 - 1200 s. d) Deposição da bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s.



Fonte: Próprio autor.

Especificamente, na Figura 6.1 (a), os perfis de eletrodeposição de Ni(OH)_2 - 600 s mostram um sobrepotencial que varia de -0,31 V a -0,88 V, seguido por um aumento gradual até -0,83 V nos primeiros 120 segundos, mantendo-se quase constante até o final da síntese. Essa última etapa está relacionada com o crescimento do filme sobre o substrato. Essa faixa de potencial de formação e crescimento do Ni(OH)_2 condiz com trabalhos já reportado na literatura (DOMÍNGUEZ, 2018).

Na Figura 6.1 (b), os perfis de eletrodeposição de MnO_2 - 1200 s mostram um sobrepotencial que varia de -0,00 V a -0,22 V, nos primeiros 25 segundos, mantendo-se quase constante até o final da síntese (etapa de crescimento). Alguns trabalhos publicados que reportam a eletrodeposição

galvanostática de MnO_2 e a reações químicas envolvidas na eletrodeposição (DELLA NOCE *et al.*, 2017; WANG, YAOHUI; ZHITOMIRSKY, 2011).

Ao analisar os gráficos (b) e (d), que representam as bicamadas, é possível observar a influência da combinação dos materiais no processo de eletrodeposição. No gráfico (b), a bicamada $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{MnO}_2$ mostra uma curva que combina características tanto da deposição, indicando a formação de uma estrutura híbrida. Na Figura 6.1 (b), os perfis de eletrodeposição da bicamada $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s exibem sobrepotenciais que variam de 0,54 V a 0,45 V, com um decaimento lento até 0,25 V nos primeiros 100 segundos, seguido por um novo decaimento até 0,05 V no intervalo de tempo de 100 e 750 segundos, estabilizando-se até o final da síntese. É importante notar que a mudança no perfil de síntese do MnO_2 - 1200 s está relacionada à modificação superficial do substrato de aço inoxidável pela síntese do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s.

De forma semelhante, o gráfico (d), que representa a bicamada $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$, também exibe um comportamento combinado. Essa inversão reflete a mudança na sequência de deposição dos materiais, demonstrando a influência da ordem na formação da bicamada. Na Figura 6.1 (d), os perfis de eletrodeposição da bicamada MnO_2 - 1200 s / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s exibem sobrepotenciais que variam de 0,30 V a 0,00 V, com um decaimento lento até -0,05 V nos primeiros 90 segundos, seguido por um novo decaimento até -1,1 V nos primeiros 120 segundos, mantendo-se quase constante até o final da síntese. É importante notar que a mudança no perfil de síntese do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ está relacionada à modificação superficial do substrato de aço inoxidável pela síntese do MnO_2 .

A análise comparativa entre os gráficos dos materiais individuais e os das bicamadas permite observar a interação entre os compostos durante o processo de eletrodeposição. As curvas combinadas presentes nos gráficos da Figura 6.1 (b) e (d) indicam a ocorrência de interações eletroquímicas entre o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e o MnO_2 , resultando na formação de estruturas bicamadas com propriedades distintas em relação aos materiais isolados. Além disso, a reprodutibilidade das sínteses, tanto para os filmes individuais quanto para as bicamadas de MnO_2 e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, é claramente evidenciada pelos

cronopotenciogramas apresentados na Figura 6.1, reforçando a consistência do processo de obtenção desses materiais.

Os valores de massa média dos filmes bicamadas são mostrados na tabela 6.1. Os filmes bicamadas foram obtidos a partir das eletrodeposições dos filmes monocamadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s e MnO_2 - 1200 s alternando as ordens de deposição dos filmes monocamadas, como estão sendo apresentadas na tabela abaixo (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 Valores de massa média dos filmes bicamada eletrodepositados.

Massa dos filmes bicamadas eletrodepositados (mg)	
Eletrodeposição _(1,2,3)	Massa média
MnO_2 - 1200 s / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s	$1,34 \pm 0,02$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s	$1,23 \pm 0,06$

Fonte: Próprio autor.

O filme bicamada de MnO_2 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ apresentou maior massa média ($1,34 \pm 0,02$ mg) de deposição, quando comparado à segunda combinação de filme bicamada $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / MnO_2 , que apresentou uma menor massa média de deposição ($1,23 \pm 0,06$ mg).

A ordem de deposição dos materiais parece influenciar a massa dos filmes bicamadas. A configuração MnO_2 - 1200 s / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s tende a produzir filmes com maior massa. Ambas as configurações apresentaram baixa dispersão nos valores de desvio padrão das massas dos filmes, indicando boa reprodutibilidade no processo de eletrodeposição.

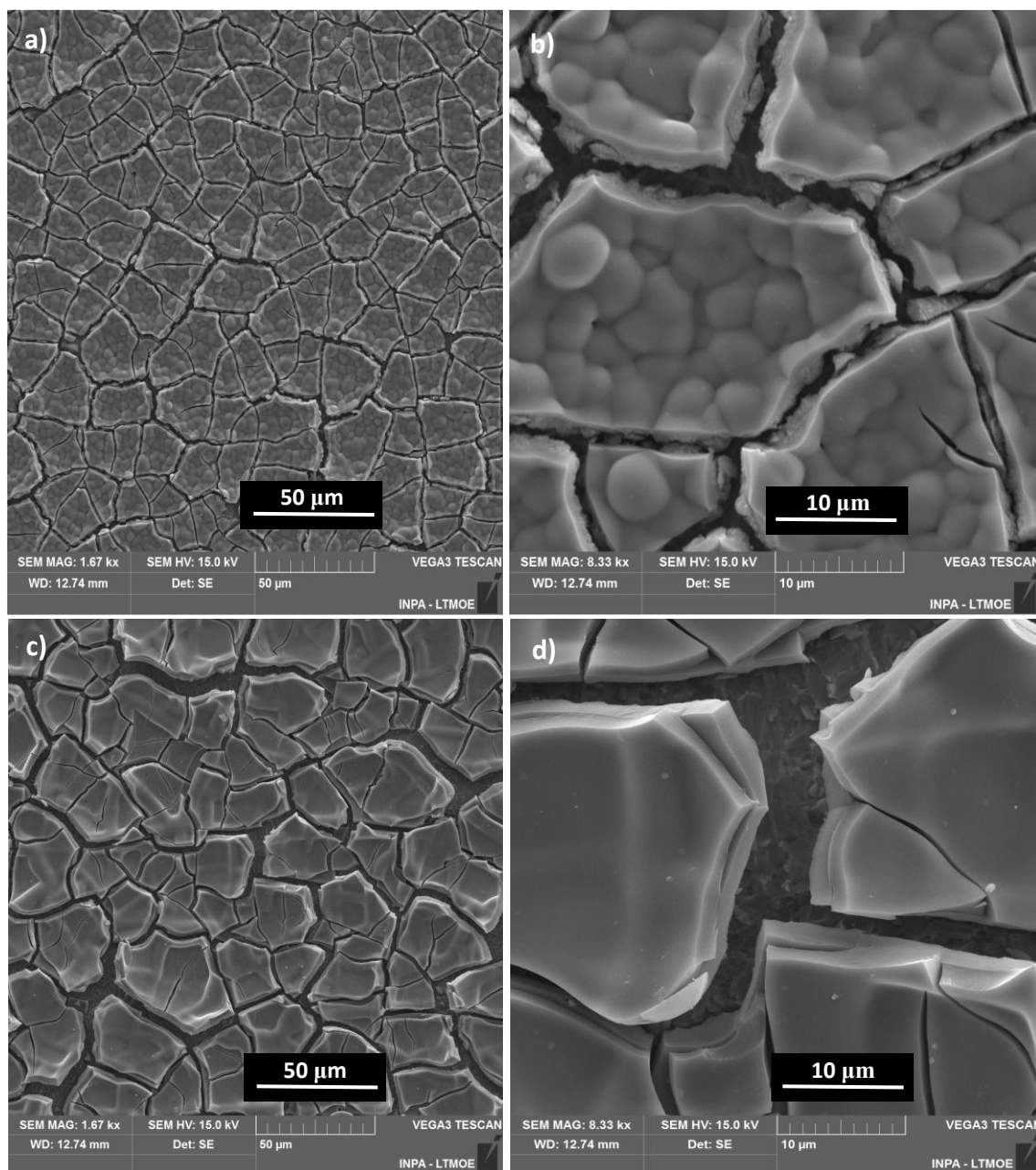
A Tabela 6.1 fornece informações sobre a deposição eletroquímica de filmes bicamada de MnO_2 e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em diferentes configurações. Os resultados indicam que a sequência de deposição pode influenciar na massa dos filmes. Isso ocorre devido à mudança da natureza superficial do substrato, provocada pela modificação da primeira monocamada, que pode facilitar ou dificultar a eletrodeposição da segunda monocamada a ser depositada.

6.2 Caracterização morfológica dos filmes bicamadas

6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de Ni(OH)_2 e MnO_2 .

As imagens de MEV da Figura 6.2 foram obtidas nas escalas de 10 e 50 μm para o filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s sobre o substrato de aço inoxidável – AISI 304.

Figura 6.2 Imagens de MEV dos filmes bicamadas, nas escalas de 50 μm e 10 μm . a-b) Filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s. c-d) Filme bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s.



Fonte: Próprio autor.

A imagem da Figura. 6.2 (a) está na escala de 50 μm , observa-se que filme bicamada apresenta trincas, e ao analisar a imagem de MEV da Figura (b) que está representada na escala de 10 μm , percebe-se a formação de um filme granuloso e sendo mais perceptivo a formação das trincas e fissuras em todo o filme da bicamada.

As Figura. 6.2 (a-b) mostram as imagens do filme bicamada $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 600 s / de MnO_2 – 1200 s. Esse filme apresenta uma morfologia que é o resultado da combinação dos filmes individuais.

As rachaduras são do filme de MnO_2 e o aspecto rugoso é oriundo do recobrimento das partículas do filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. As características morfológicas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dá ao filme bicamada um aspecto rugoso.

As trincas e rachaduras que aparecem nas imagens de MEV no filme bicamada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s da Figura 6.2 também podem ser oriundos das condições de sínteses dos filmes de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e MnO_2 (BISWAL et al., 2015; MAO; ZHOU; PENG, 2020).

A bicamada $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / MnO_2 (Figura 6.2b) apresenta o perfil morfológico mais promissor para resposta eletroquímica, com aglomerados de partículas esféricas distribuídos de forma heterogênea. Essa estrutura facilita o acesso dos eletrólitos e as reações eletroquímicas, melhorando o desempenho em supercapacitores. A interface heterogênea formada pela distribuição irregular dos aglomerados pode otimizar a transferência de carga e o armazenamento de energia, destacando-se como a configuração mais eficiente (ZOU, *et al.*, 2022).

As características morfológicas acima citadas podem influenciar as propriedades eletroquímicas do filme bicamada. A rugosidade e rachaduras podem aumentar a área de contato dos eletrólitos aos sítios ativos disponíveis para reações eletroquímicas, melhorando o desempenho de armazenamento de energia do filme bicamada (XI *et al.*, 2017a).

As Figura 6.2 (c-d) mostram as imagens do filme bicamada de MnO_2 – 1200 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 600 s. O filme apresenta uma morfologia de aspecto mais liso e compacto quando comparado com a morfologia do filme bicamada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s . Observa-se que o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ depositado sobre MnO_2 seguiu a mesma orientação de crescimento do filme de MnO_2 com aspecto liso e compacto. Na Figura 6.2 (d) consegue-se observar os dois filmes, porém as

rachaduras agora são bem maiores quando comparados com o primeiro filme bicamada.

O filme de bicamada (Figura 6.2 (d)) mostra um revestimento denso e uniforme com rachaduras. Essas rachaduras podem ser vistas por toda a superfície, dando-lhe uma aparência de 'barro rachado'. Isso é causado pela contração do filme durante o processo de secagem, devido à baixa condutividade e tensão intrínseca características da formação de filmes densos e compactos (HEARNE; FLORO, 2005; HUFF, 2022; JACOB; ZHITOMIRSKY, 2008).

6.3 Caracterização elementar e estrutural dos filmes bicamadas

6.3.1 Caracterização elementar do filme bicamada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s por EDS.

Para determinar a composição elementar do filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s foi utilizada a técnica de raios X por dispersão de energia (EDX). A Figura 6.3 mostra os espectrogramas e suas respectivas tabelas de espectro de soma de mapas.

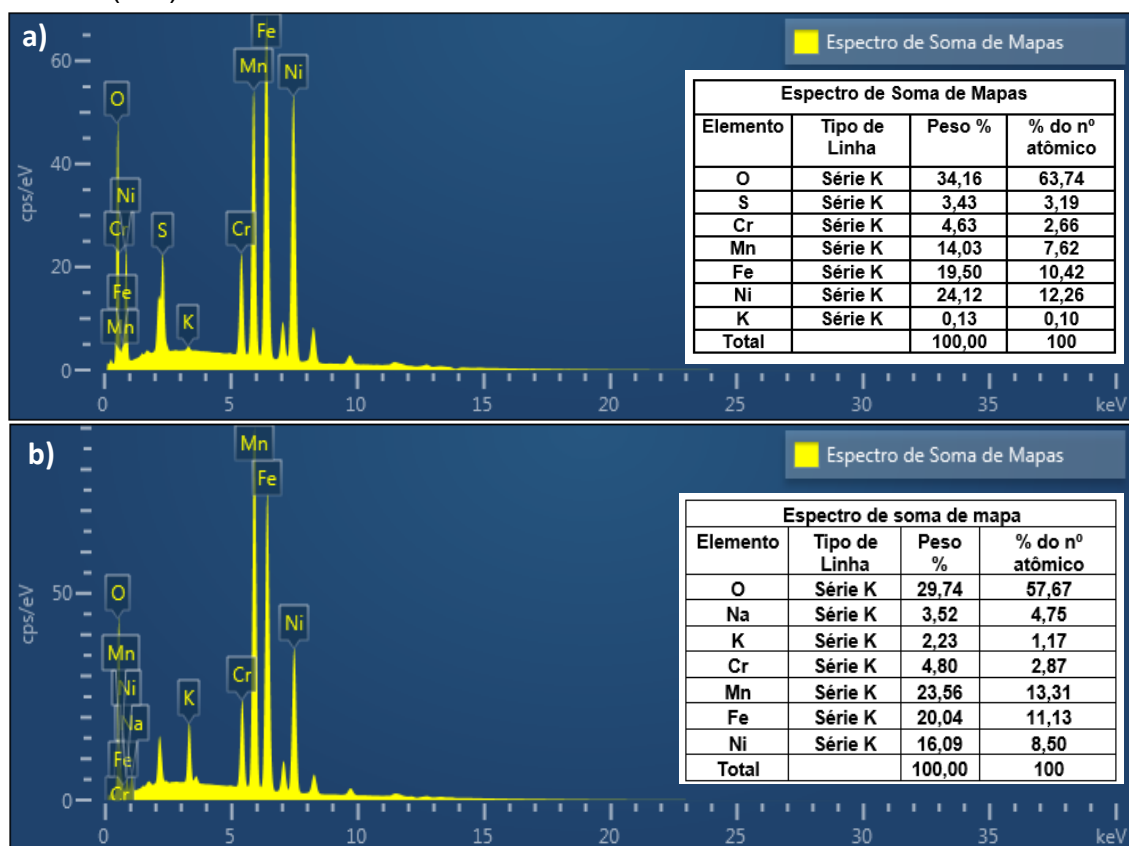
Nos espectrogramas da Figura 6.3 é possível notar a presença dos principais elementos que compõem os filmes bicamadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e MnO_2 , variando em diferentes proporções como observado na tabela de espectro de mapas na coluna de peso %. A presença de outros elementos químicos está principalmente relacionada aos elementos que compõem o substrato de aço inoxidável (AISI-304) como mostrado no espectrograma da (Figura 5.3 (a), Cap - 5, p. 66). Nota-se que a presença dos elementos que compõem o substrato diminuiu devido ao recobrimento do substrato com os filmes bicamadas.

Os elementos sódio (Na) e potássio (K) apresentam valores de porcentagens muito próximos quando se faz um comparativo com espectro de soma de mapas dos filmes bicamadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e MnO_2 (Figura 6.3 (a) e (b)) com o espectro de soma de mapas do filme de MnO_2 - 1200 s (Figura 5.3 (c), Cap - 5, p. 53).

Em trabalhos anteriores foram relatados que a fase δ -birnessita do MnO_2 apresenta uma estrutura lamelar, e as estruturas interlamelares podem ser estabilizadas pelos seguintes elementos químicos (Na^+ , K^+ , Ba^{+2} e H_2O), a

presença de dois ou mais desses elementos corroboram a formação da fase birnessita de MnO_2 (DELLA NOCE *et al.*, 2017; TANIMOTO *et al.*, 2013).

Figura 6.3 Espectrogramas e composição dos filmes bicamadas. a) Espectrograma do Filme MnO_2 – 1200 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 600 s. b) Espectrograma do filme $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 600 s / MnO_2 – 1200 s.



Fonte: Próprio autor

Ao comparar os elementos principais (Mn, Ni e O) presentes nos filmes bicamadas, note-se que a proporção desses elementos nos filmes bicamadas varia conforme a sequência de deposição de cada filme. No entanto, esses valores de porcentagem tendem a ser mais próximos quando comparamos a última deposição do filme bicamada com os elementos das monocamadas que foram depositados individualmente.

No espectrograma da Figura 6.3 (a) do filme MnO_2 – 1200 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 600 s, onde o filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 600 s foi o último filme a ser depositado, observa-se que a composição elementar mais proeminente está relacionado à deposição dessa última camada e que essa composição pode ser comparado com a porcentagem em peso dos elementos que compõem o filme monocamada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 600 s, onde o Ni representa (25,53 %) e para o O (11,54 %), esses

resultados podem ser encontrados e comparados no Cap - 5, p. 68 - Figura 5.10 (d).

Também, observa-se a presença do elemento Mn em uma menor porcentagem quando comparado com o seu filme monocamada. A presença desses elementos mostra o indício dos principais elementos que compõem o filme bicamada de MnO_2 – 1200 / Ni(OH)_2 – 600 s.

Ao analisarmos o espectrograma da Figura. 6.3 (b) do filme Ni(OH)_2 – 600 s / MnO_2 – 1200 s, onde o filme de MnO_2 – 1200 s foi o último filme a ser depositado, observa-se que a composição elementar mais proeminente está relacionado a deposição dessa última camada e que essa composição pode ser comparada com a porcentagem em peso dos elementos que compõem o filme monocamada de MnO_2 – 1200 s, onde o Mn representa (22,77 %) e para o O (27,46 %). Esses resultados podem ser corroborados com o espectrograma filme monocamada de MnO_2 que pode ser encontrado no Cap - 5, p. 53 - Figura 5.3 (c).

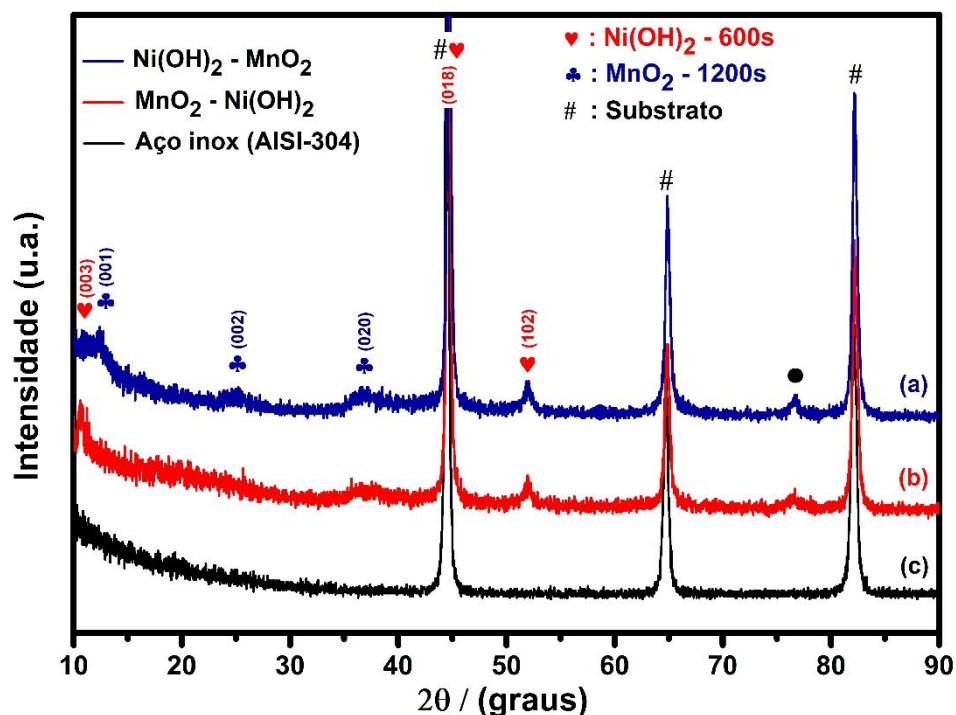
Assim como foi observado no filme anterior a presença do elemento Mn, também podemos observar a presença do elemento Ni em uma menor porcentagem quando comparado com o seu filme monocamada, a presença do Ni, reafirma a presença desse elemento na formação do filme bicamada de Ni(OH)_2 – 600 s / MnO_2 – 1200 s.

Nota-se que a composição do elemento O em ambos os filmes é sempre superior quando comparado aos filmes individuais, isso ocorre devido à presença desse elemento ser comum aos filmes de Ni(OH)_2 e MnO_2 .

6.3.2 Caracterização estrutural dos filmes bicamadas por DRX.

A análise por difração de raios X do filme bicamada Ni(OH)_2 -600 s / MnO_2 -1200 s, apresentado na Figura 6.4, revela a predominância dos picos de difração do substrato de aço inoxidável AISI-304. Os picos característicos dos materiais eletrodepositados, Ni(OH)_2 e MnO_2 , embora presentes, apresentam intensidade significativamente menor, sobrepondo-se aos picos do substrato. Nota-se, ainda, que a posição dos picos dos materiais eletrodepositados coincide com aqueles observados nos filmes de MnO_2 -1200 s (Figura 5.4, Cap - 5, p. 55) e para os filmes de Ni(OH)_2 - 600 s (Figura 5.11, Cap - 5, p. 69).

Figura 6.4 Difratoograma de raios X dos filmes bicamadas. a) Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s. b) MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s c) Aço inoxidável (AISI-304).



Fonte: Próprio autor.

Observa-se no difratograma da Figura 6.4, os principais picos que compõem o filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s. Os três primeiros, discretos e largos, entre 10° a 45° em $2\theta = 12,4^\circ$ e $24,8^\circ$, e $36,9^\circ$ correspondem aos planos (001), (002) e (020) do $\delta\text{-MnO}_2$ (JCPDS nº 18-0802), como já reportado no cap. 5 (Figura 5.4, p. 55) (DANG *et al.*, 2020).

Os picos em $2\theta = 10,65^\circ$ e $44,56^\circ$, correspondem aos respectivos planos cristalográficos (003) e (018). A posição dos picos em 2θ sugere a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Para o pico em $2\theta = 52,8^\circ$ é indexado ao plano (102) de reflexão da fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ (JCPDS nº 14-0117). Os picos localizados em $2\theta = 44,56^\circ$, $52,8^\circ$ e $76,3^\circ$ são picos característicos de Ni (JCPDS nº 87-0712) (GHOSAL *et al.*, 2013; ZOU, Chengjun *et al.*, 2022).

6.3.3 Caracterização da composição química dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 por XPS.

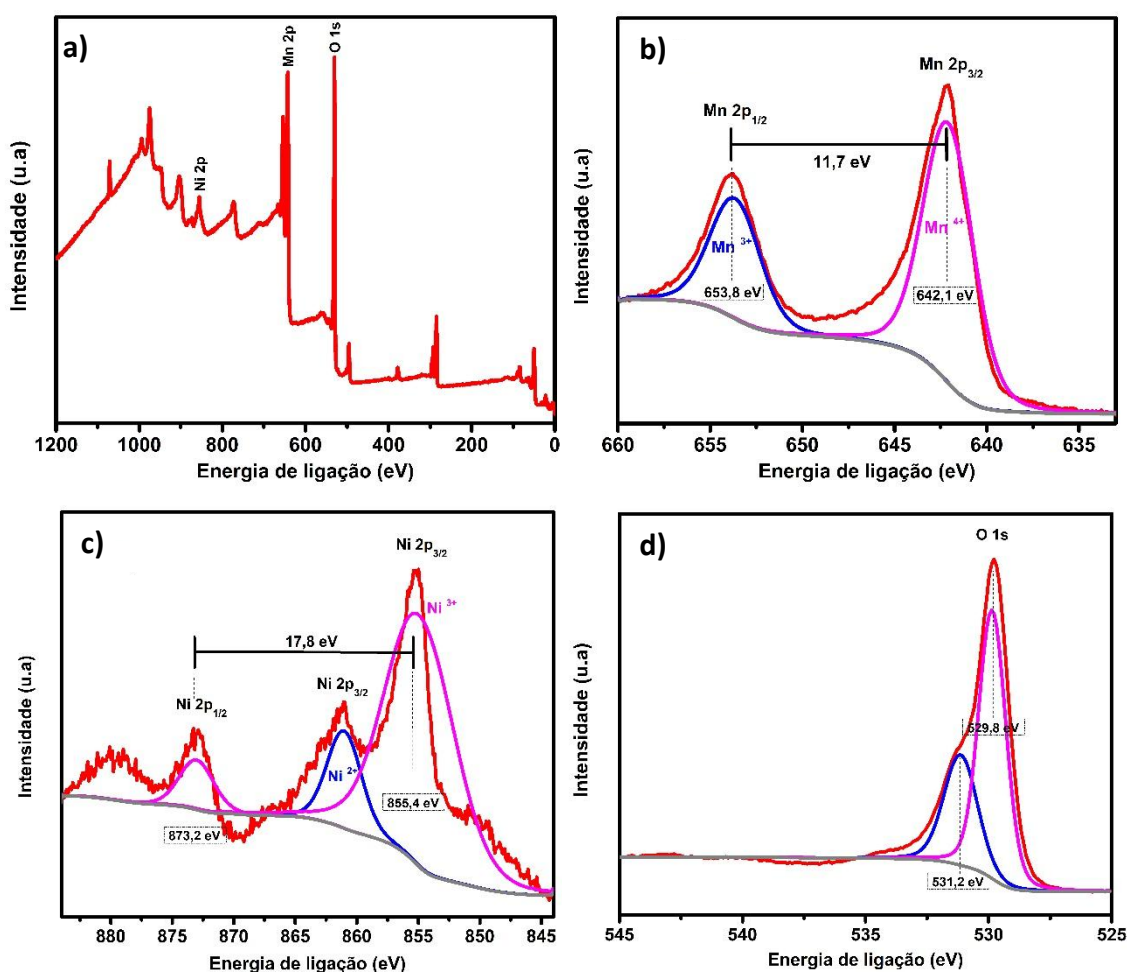
A fim de caracterizar os elementos químicos presentes nas superfícies dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 , utilizou-se a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). As figuras apresentadas mostram

os espectros obtidos na faixa de energia de ligação entre 0 e 1200 eV, os quais revelam a composição química detalhada desses filmes, onde podemos observar os diferentes elementos presentes e como eles estão combinados.

A Figura 6.5 (a) apresenta o espectro de XPS do filme bicamada $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – 600 s / MnO_2 – 1200 s, evidenciando a presença dos elementos Ni, Mn e O, constituintes do material. A análise mais detalhada do espectro Mn 2p (Figura 6.5 (b)) revela dois picos característicos em 642,1 eV e 653,8 eV, atribuídos aos níveis de energia Mn 2p_{3/2} e Mn 2p_{1/2}, respectivamente.

A separação de energia de spin de 11,7 eV entre esses dois picos é consistente no comportamento redox, já que Mn 2p_{3/2} e Mn 2p_{1/2}, relacionado o estado de Mn^{3+} e Mn^{4+} , tal comportamento é reportado na literatura (XI *et al.*, 2017a).

Figura 6.5 a) Espectro de varredura de XPS do filme bicamada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s. b) Região Mn 2p. c) Região Ni 2p. d) Região O 1s.



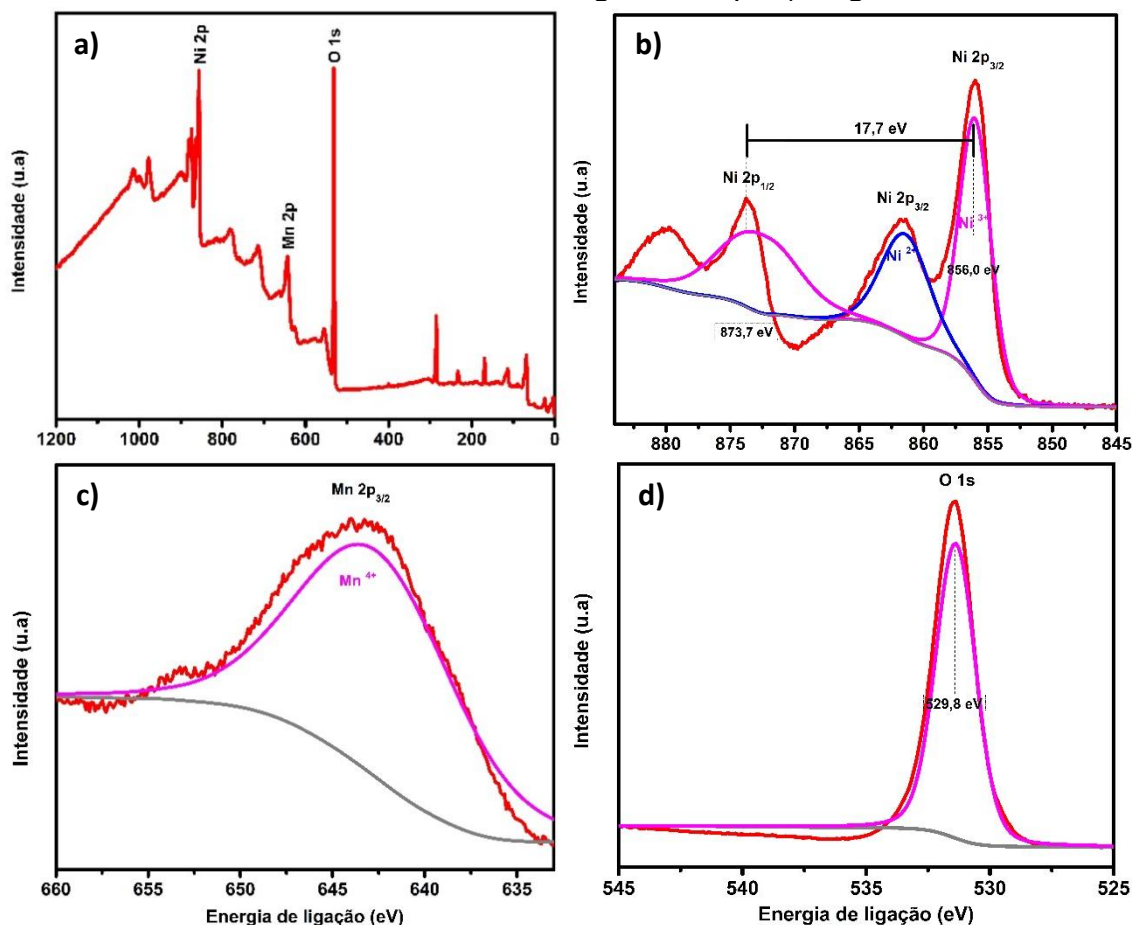
Fonte: Próprio autor.

A Figura 6.5 (c) também mostra dois picos principais a 855,3 eV ($\text{Ni } 2p_{3/2}$) e 873 eV ($\text{Ni } 2p_{1/2}$), bem como os seus satélites de agitação intenso com uma separação energia de ligação de 17,8 eV, indicando a existência de Ni(OH)_2 , isso está concordância com trabalho já relatado na literatura (JIANG, Chuan *et al.*, 2015).

Além disso, investigando o espectro XPS de O 1s na 6.5 (d), ele pode ser dividido em dois picos principais em 529,8 eV e 531,3 eV, correspondentes as ligações de MO, M-OH (M = Ni e Mn) respectivamente, isso mostra a coexistência de MnO_2 e Ni(OH)_2 no filme bicamada (JIANG, Chuan *et al.*, 2015; ZHU, 2018).

A Figura 6.6 (a) demonstra o espectro geral obtidos via XPS (0–1200 eV), revelando os principais sinais dos elementos O 1s, Mn 2p e Ni 2p do segundo filme bicamada.

Figura 6.6 a) Espectro de varredura de XPS do filme bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s. b) Região Ni 2p. c) Região Mn 2p. d) Região O 1s.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 6.6 (a) mostra o espectro de XPS geral do filme bicamada MnO_2 – 1200 s / Ni(OH)_2 – 600 s, destacando a presença dos elementos Ni, Mn e O, que são os elementos constituintes do filme bicamada. Na Figura 6.6(b), podemos ver o espectro de XPS do Ni 2p, que exibe dois picos característicos principais em 856,0 e 873,7 eV, com uma energia de spin de aproximadamente 17,7 eV. Esses picos correspondem ao Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2} da fase Ni(OH)_2 , conforme indicado em alguns estudos na literatura. Além disso, outros picos situados em 860,6 eV e 879,0 eV podem ser identificados como picos satélites de Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2}, conforme mostrado em trabalhos já relatados na literatura (ZHU, 2018).

Em contrapartida, o espectro Mn 2p (Figura 6.6 (c)) representa um único pico de 643,6 eV, mais amplo e com um leve deslocamento (642,6 eV), em comparação com o pico típico de Mn 2p_{3/2}, que é atribuído à fase MnO_2 (INGOLE *et al.*, 2017). Portanto, as análises XPS confirmam a coexistência do Ni(OH)_2 e MnO_2 nos filmes bicamadas que também são confirmados pelas análises de EDS e pela análise de DRX já relatadas neste trabalho e em trabalhos encontrados na literatura (LI, Jiangwei *et al.*, 2018).

6.4 Caracterização Eletroquímica do filme bicamada

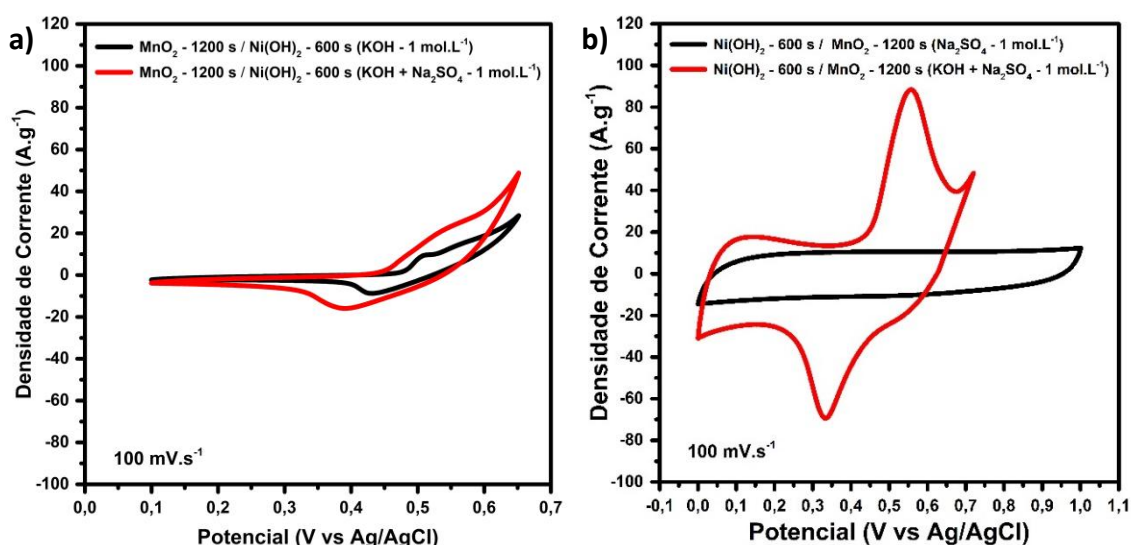
6.4.1 Estudo do eletrólito para as combinações dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 .

Com o intuito de compreender o desempenho eletroquímico e a interação entre os materiais Ni(OH)_2 e MnO_2 em filmes bicamadas, realizou-se uma caracterização eletroquímica abrangente. As técnicas empregadas foram voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática, impedância eletroquímica e estabilidade cíclica. Os filmes foram submetidos a testes em três eletrólitos: KOH 1mol.L⁻¹, Na₂SO₄ - 1mol.L⁻¹ e ao eletrólito misto (KOH 1mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ - 1mol.L⁻¹) e por meio desses procedimentos experimentais, buscou-se compreender o perfil eletroquímico dos filmes bicamadas em suas respectivas combinações e a interação sinérgica entre eles, visando otimizar o desempenho eletroquímico dos materiais eletrodepositados.

Na Figura 6.7 (a-b) são mostrados os comportamentos dos perfis de VC dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 em diferentes eletrólitos, na velocidade

de varredura de 100 mV.s^{-1} . Os voltamogramas apresentados na Figura 6.7 permitem analisar o comportamento eletroquímico dos filmes bicamadas de $\text{MnO}_2 / \text{Ni(OH)}_2$ e $\text{Ni(OH)}_2 / \text{MnO}_2$ em diferentes eletrólitos, destacando-se as interações entre os materiais e a influência do meio eletrolítico na resposta eletroquímica conforme é apresentada a combinação de deposição dos filmes.

Figura 6.7 Voltamogramas dos filmes bicamadas em diferentes eletrólitos na velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} . a) Perfil de VC da primeira combinação dos filmes bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s em $\text{KOH } 1\text{mol.L}^{-1}$ e em eletrólito misto ($\text{KOH } 1\text{mol.L}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4 - 1\text{mol.L}^{-1}$). b) Perfil de VC da segunda combinação dos filmes bicamada Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s em Na_2SO_4 1mol.L^{-1} e em eletrólito Misto.



Fonte: Próprio autor.

No caso da primeira combinação (Figura 6.7 (a)), MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s, nota-se um perfil característico de Ni(OH)_2 . Isso ocorre porque a camada de Ni(OH)_2 está em contato direto com a solução de KOH , porém, os picos aparecem menores e mais alargados, uma explicação para isso, pode estar relacionado com a primeira camada de MnO_2 depositada. Esse material apresenta uma maior resistência à troca de elétrons para a camada de Ni(OH)_2 e isso faz com que diminua a troca efetiva de elétrons na interface eletrodo/eletrólito.

Ao comparar a densidade de corrente obtida pelo filme MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s nos dois eletrólitos, nota-se que no eletrólito misto ($\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$) a densidade de corrente é superior em relação ao eletrólito KOH , indicando um melhor desempenho no armazenamento de carga. Isso acontece

porque os íons K^+ e Na^+ oriundos do eletrólito misto combinam suas reações que acontecem principalmente na superfície da bicamada, o que resulta em uma densidade de corrente ligeiramente mais alta (JIANG, Hao *et al.*, 2012).

Por outro lado, a segunda combinação observada na Figura 6.1.5(b) (perfil de VC em preto), $Ni(OH)_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s em contato com o eletrólito de Na_2SO_4 mostra um perfil característico do MnO_2 , apresentado um perfil bem mais retangular e com uma boa resposta de densidade de corrente, quando comparado com a sua monocamada. O filme de $Ni(OH)_2$ depositado primeiro na combinação da bicamada contribuiu significativamente na resposta eletroquímica para esta configuração, não apresentando resistência à troca de elétrons para a camada de MnO_2 .

No gráfico da Figura 6.7 (b) de VC do filme bicamada em vermelho, percebe-se que é regido pelos processos redox e limitada em potencial positivo, na região de reação de evolução de oxigênio (REO) do $Ni(OH)_2$ (AGHAZADEH *et al.*, 2014) e para o potencial negativo apresentou um pequeno ganho de janela que é atribuído ao MnO_2 . Nos processos redox observa-se praticamente o mesmo ganho de densidade de corrente, porém com o alargamento dos picos e um pequeno deslocamento desses para a esquerda, quando comparado com a monocamada de $Ni(OH)_2$ em eletrólito de KOH. Essas alterações ocorrem devido ao sinergismo do filme bicamada, aliado à contribuição do eletrólito misto (LEE *et al.*, 2022; REN *et al.*, 2016).

Li e colaboradores (2018) realizaram a síntese de estrutura hierárquica dos híbridos de $Ni(OH)_2$ - MnO_2 , preparada por meio de processo hidrotermal em duas etapas. Em seu trabalho, eles observaram um aumento significativo na curva de VC do material híbrido, quando comparado com a resposta dos materiais individuais em eletrólito de KOH em 2 mol.L^{-1} . O híbrido $Ni(OH)_2$ - MnO_2 mostrou capacitância específica significativamente melhorada, indicando o sinergismo entre os materiais híbridos por meio dos mecanismos de reações que são atribuídos ao M-O/M-OOH (M = Ni, Mn).

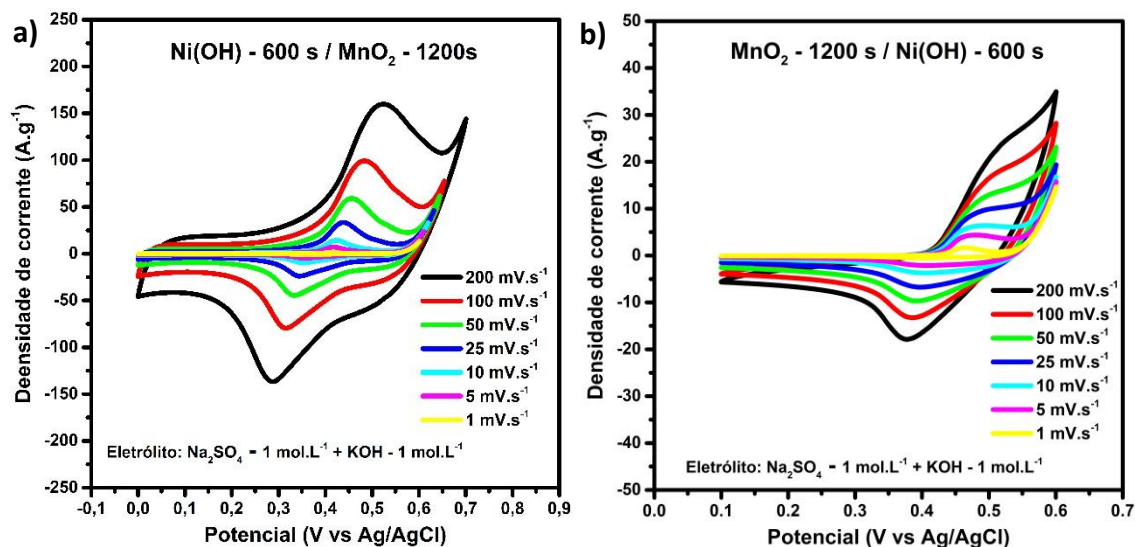
Em geral, os filmes bicamadas em eletrólito misto apresentaram uma resposta eletroquímica mais elevada no perfil de voltametria cíclica. No entanto, o filme bicamada de $Ni(OH)_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s apresentou uma resposta mais evidente. Isso sugere que a composição do eletrólito desempenha um papel crucial no comportamento eletroquímico do filme bicamada, influenciando a

cinética das reações de superfície entre o eletrodo e o eletrólito. Além disso, o comportamento observado nos voltamogramas cíclicos também é resultado da sinergia entre os materiais que compõe o filme bicamada.

6.4.2 Voltametria Cíclica dos filmes bicamadas

Os perfis de VC dos filmes bicamada de Ni(OH)_2 / MnO_2 e MnO_2 / Ni(OH)_2 , obtidos em velocidades de varredura de 1,0 a 200 mV.s^{-1} em eletrólito misto de KOH e Na_2SO_4 , revelam uma diferença significativa nos seus perfis em relação à intensidade de corrente e ao deslocamento dos picos, que podem ser atribuídas à sinergia entre as camadas e às propriedades do eletrólito misto.

Figura 6.8 Voltamogramas dos filmes bicamadas nas velocidades de varredura de 1,0 a 200 mV.s^{-1} em eletrólito misto. a) Perfil de VC do filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s. b) Perfil de VC do filme bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s.



Fonte: Próprio autor.

Nos perfis de VC do filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s (Figura 6.8 (a)), observa-se que a intensidade de corrente aumenta com a velocidade de varredura, indicando uma resposta eletroquímica rápida e eficiente. Os picos de oxidação e redução são bem definidos, sugerindo uma boa reversibilidade das reações redox. O deslocamento dos picos para potenciais mais altos ou mais baixos, dependendo da velocidade de varredura, pode ser atribuído à resistência intrínseca do material e à cinética das reações eletroquímicas (ELGRISHI *et al.*, 2018; WANG, Ziya *et al.*, 2016).

Na figura 6.8 (b) mostra o perfil de VC do MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s, em eletrólito misto. Este filme apresenta uma intensidade de corrente ligeiramente menor em comparação com o primeiro filme bicamada, o que pode estar relacionado à baixa condutividade elétrica do MnO_2 que foi depositado primeiro, quando comparado com a condutividade elétrica do Ni(OH)_2 (SHAKIR *et al.*, 2020; WANG, Jian-Gan, 2016).

Os picos do filme bicamada são menos pronunciados e mais alargados, indicando uma maior resistência à transferência de carga na interface entre as camadas, o que impacta diretamente a resposta eletroquímica do filme bicamada. Esse tipo de comportamento foi observado em estudos anteriores que utilizaram diferentes métodos de síntese para obtenção de híbridos e compósito de MnO_2 e Ni(OH)_2 (TIAN *et al.*, 2019).

A combinação de Ni(OH)_2 e MnO_2 em uma estrutura bicamada aproveita as vantagens individuais de cada material: o Ni(OH)_2 oferece alta capacidade de armazenamento de carga e uma boa condutividade elétrica, enquanto o MnO_2 contribui com sua excelente estabilidade estrutural (SUN *et al.*, 2015; WANG, Jian-Gan, 2016). A ordem das camadas influencia diretamente no desempenho eletroquímico. Quando o Ni(OH)_2 é depositado primeiro, ele atua como uma camada condutora, facilitando a transferência de elétrons para o MnO_2 . Quando o MnO_2 é depositado primeiro, ele pode limitar o acesso dos elétrons ao Ni(OH)_2 , reduzindo a intensidade de corrente como observado na figura 6.8 (WEI *et al.*, 2011; ZHOU, Dan *et al.*, 2016).

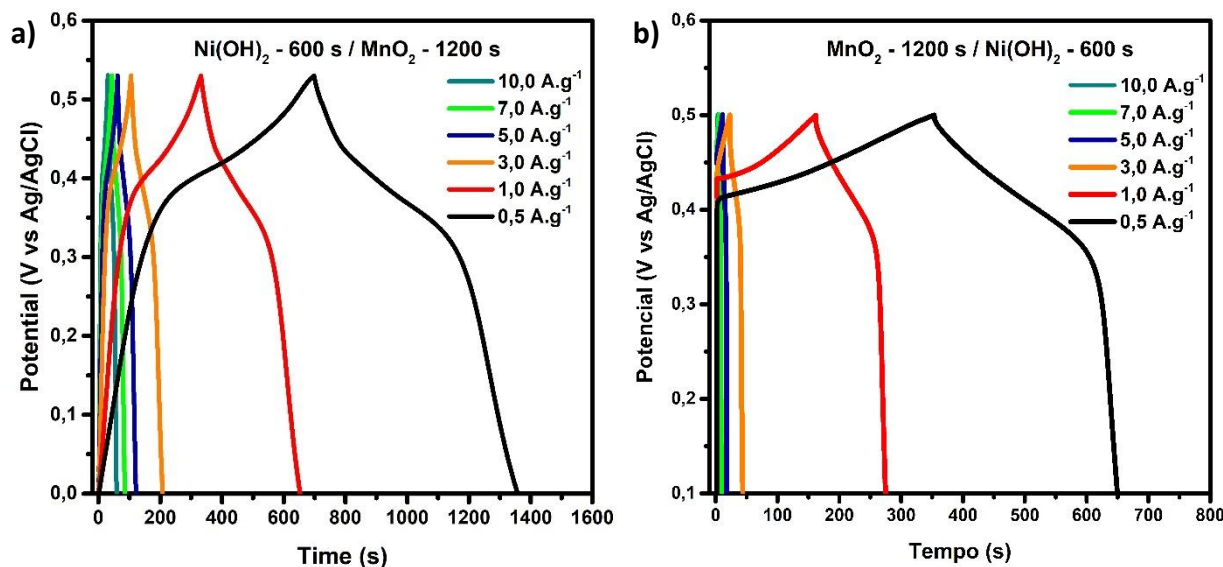
Até aqui, o filme bicamada Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s em eletrólito misto ($\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$), vem se mostrando como um potencial material para aplicação em supercapacitor híbrido.

6.4.3 Caracterização por Carga / Descarga Galvanostática (CDG) dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 .

Para estimar o desempenho de armazenamento de carga dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 foi utilizado a técnica de CDG. As curvas de CDG dos filmes bicamadas foram obtidos aplicando as seguintes densidades de corrente (0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10 A. g^{-1}), na faixa de potencial de 0,0 a 0,53 V.

A Figura 6.9 (a) mostra as curvas de CDG do filme bicamada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s e exibem um perfil de carga e descarga quase simétrico, com o dobro de curva de CDG em comparação com as curvas do filme de MnO_2 - 1200 s / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s. Em ambos os filmes, a capacidade específica diminui com o aumento da densidade de corrente, conforme evidenciado na Figura 6.9.

Figura 6.9 Curvas de CDG dos filmes bicamadas. a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - 600 s / MnO_2 - 1200 s. b) MnO_2 - 1200 s / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 600 s.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 6.9 compara as curvas CDG dos filmes bicamadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ / MnO_2 e MnO_2 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Observa-se uma redução notável da queda ôhmica (IR) nas bicamadas em relação aos filmes individuais, especialmente quando comparadas às curvas de CDG dos filmes individuais de MnO_2 (Figura 5.6). Essa diminuição sugere um sinergismo entre os materiais, melhorando a condutividade iônica e elétrica. A combinação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e MnO_2 pode ter criado uma interface de menor resistência. O sinergismo pode ser atribuído à maior área superficial e caminhos de difusão de íons eficientes. A otimização do desempenho eletroquímico demonstra o potencial desses filmes para armazenamento de energia (JIANG, Hao *et al.*, 2012; XI *et al.*, 2017a).

Segundo XU *et al.* (2018), o decaimento da carga específica com o aumento da densidade de corrente, ocorre pelo simples fato de que para uma densidade de corrente maior, a cinética química eletrodo/eletrólito torna-se muito

mais rápida, e apenas superficial, não dando tempo suficiente dos íons presente em solução atingirem os sítios ativos do bulk do material.

Na Tabela 6.2 são mostrados os valores de capacidade específica dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 que foram obtidos a partir das curvas de descarga dos filmes bicamadas (Figura 6.9).

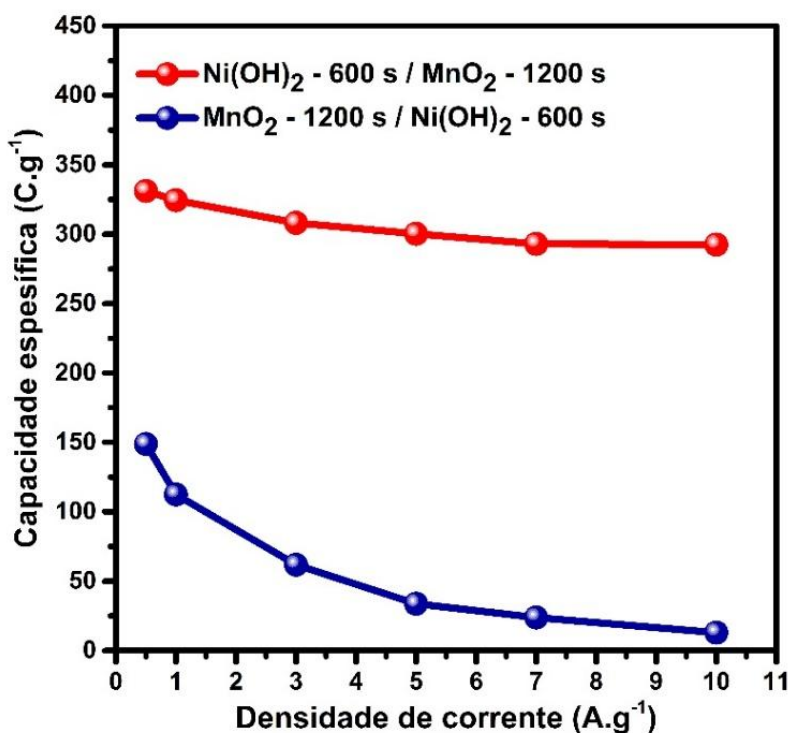
Tabela 6.2 Valores de capacidade específica dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s e MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s.

Capacidade específica (C.g^{-1})						
Dens. Corr. (A.g^{-1})	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
Ni(OH)_2 - 600s / MnO_2 - 1200s	331,1	324,5	308,2	300,4	293,0	292,5
MnO_2 - 1200s / Ni(OH)_2 - 600s	148,8	112,4	62,8	33,8	23,8	13,0

Fonte: Próprio autor.

A partir da Figura 6.10, podemos perceber claramente a retenção da capacidade específica dos filmes bicamadas em resposta ao aumento da densidade de corrente específica.

Figura 6.10 Gráfico de capacidade específica dos filmes bicamadas em função da variação de Densidade de Corrente, Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s na curva em vermelho, MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s na curva em azul.



Fonte: Próprio autor.

O decaimento e a retenção de capacidade específica dos filmes bicamadas variam significativamente com o aumento da densidade de corrente. Para o filme Ni(OH)_2 - 600s / MnO_2 - 1200s, a capacidade específica diminui de $331,1 \text{ C.g}^{-1}$ para $292,5 \text{ C.g}^{-1}$, representando uma redução de aproximadamente 11,7% quando a densidade de corrente aumenta de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ para $10,0 \text{ A.g}^{-1}$.

A Tabela 6.2 apresenta os valores de capacidade específica para dois tipos de filmes bicamadas, Ni(OH)_2 - 600s / MnO_2 - 1200s e MnO_2 - 1200s / Ni(OH)_2 - 600s, em diferentes densidades de corrente. Para o filme Ni(OH)_2 - 600s / MnO_2 - 1200s, observa-se que a capacidade específica diminui gradualmente de $331,1 \text{ C.g}^{-1}$ para $292,5 \text{ C.g}^{-1}$ à medida que a densidade de corrente aumenta de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ para $10,0 \text{ A.g}^{-1}$.

Essa relativa estabilidade na capacidade específica, mesmo com o aumento da densidade de corrente, pode ser atribuída à alta estabilidade do MnO_2 , já conhecida na literatura e que acaba atuado como um agente protetor, retardando os processos redox do Ni(OH)_2 . Essa interação sinérgica entre os materiais garante maior estabilidade à bicamada, mantendo seu desempenho mesmo sob condições de maiores de densidade de corrente (TIAN *et al.*, 2019).

Em contraste, o filme MnO_2 - 1200s / Ni(OH)_2 - 600s, a redução na capacidade específica é mais pronunciada, diminuindo de $148,8 \text{ C.g}^{-1}$ para $13,0 \text{ C.g}^{-1}$ no para a mesma variação de densidades de corrente. Essa maior sensibilidade ao aumento da densidade de corrente, resultando em uma perda mais acentuada de capacidade específica em comparação ao outro filme bicamada, isso pode estar associada à exposição direta do Ni(OH)_2 ao eletrólito (WANG, Ziya *et al.*, 2016).

Essa exposição direta do Ni(OH)_2 ao eletrólito favorece a ocorrência mais rápida das reações redox, levando a uma diminuição abrupta da capacidade. Além disso, a formação do filme de Ni(OH)_2 sobre o MnO_2 pode ter ocorrido de maneira mais compacta em relação à deposição do filme individual, reduzindo a quantidade de sítios ativos disponíveis e, conseqüentemente, impactando negativamente o desempenho eletroquímico do material (WANG, Ziya *et al.*, 2016; ZOU, Chengjun *et al.*, 2022).

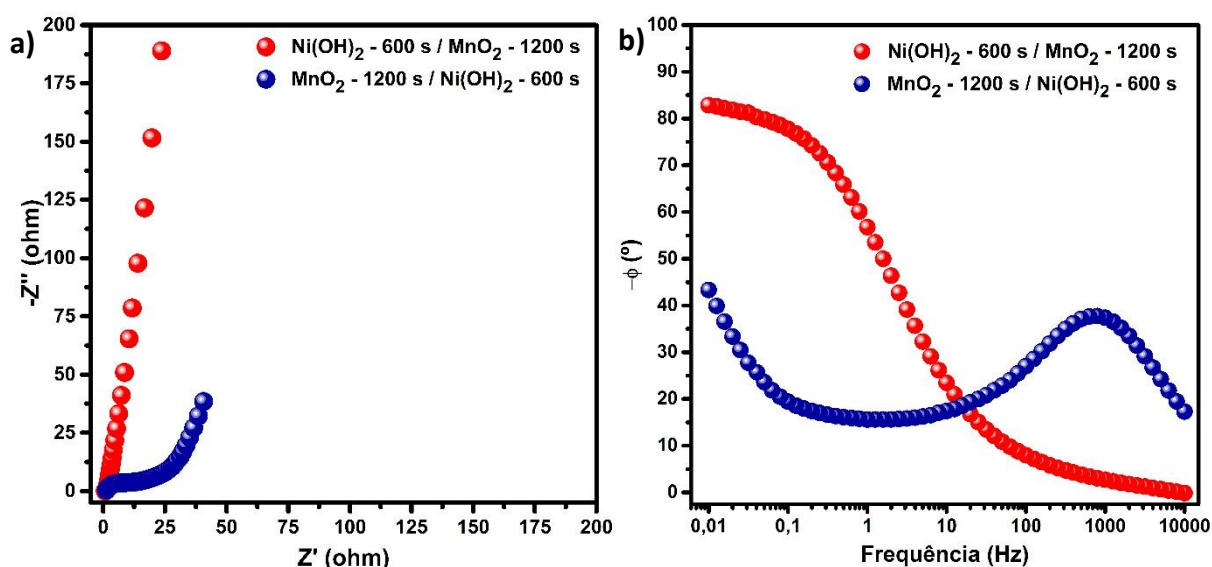
Isso demonstra que o filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s consegue reter de forma mais eficiente a capacidade específica na densidade de corrente de $10,0 \text{ A.g}^{-1}$.

6.4.5 Análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 .

Para investigar os comportamentos resistivos e capacitivos dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 foi realizada a análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os parâmetros para as medições foram em tensão de circuito aberto, com amplitude de 10mV na faixa de frequência de 0,01 Hz a 0,01 Hz. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma ferramenta crucial na análise do comportamento de materiais de eletrodos, revelando informações sobre a resistência e a capacitância, que são parâmetros-chave no desempenho de supercapacitores e baterias.

A Figura 6.11 apresenta o espectro de impedância eletroquímica, desvendado através dos gráficos de Nyquist (a) e Bode (b), para os filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 em um eletrólito combinado.

Figura 6.11 a) Gráfico de Nyquist dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s em vermelho e MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s em azul. b) Gráfico de bode: ângulo de fase versus frequência dos filmes bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s em vermelho e MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s em azul.



Fonte: Próprio autor.

Nestes gráficos, Z' e Z'' simbolizam, respetivamente, as partes real e imaginária da impedância. Os filmes bicamadas apresentaram uma baixa resistência elétrica da solução (R_s), os quais apresentaram valores distintos para os filmes: $0,82 \, \Omega$ para Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s e $1,29 \, \Omega$ para MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s, respetivamente.

O gráfico de Nyquist (Figura 6.11(a)) revela os perfis dos filmes bicamadas: A primeira curva em vermelho, atribuída ao filme Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s, exibe um perfil característico de um material com um comportamento capacitivo significativo. A linha de inclinação quase vertical na região de baixa frequência indica uma alta capacidade de armazenamento de energia, crucial para o funcionamento eficaz em dispositivos de armazenamento de energia. Este padrão sugere que o Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s em vermelho pode apresentar uma excelente capacidade de armazenamento e uma baixa resistência, potencialmente oferecendo um desempenho para os dispositivos de armazenamento de energia.

A segunda curva subsequente referente ao filme MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s (Azul) da Figura 6.11 (a) apresentou um perfil típico de um material com um comportamento resistivo notável, evidenciado pelo semicírculo na área de alta frequência, por sua vez, é atribuída à resistência de transferência de carga (R_{tc}) do material ativo. Este semicírculo em frequências altas, ligado às reações faradaicas na interface eletrodo/eletrólito, e uma curva linear em frequências baixas, atribuída à difusão de íons no eletrólito, regulam e restringem a transferência de carga (NOORI *et al.*, 2019).

A avaliação da EIE indica que a adição inicial de Ni(OH)_2 no filme bicamada elimina a R_{tc} e potencializa a condutividade do MnO_2 no filme bicamada. No diagrama de Bode (Figura 6.11 (b)) demonstra a mudança do ângulo de fase em função da frequência. O filme Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s apresenta um ângulo de fase próximo a -90° em baixas frequências, indicando um comportamento predominantemente capacitivo (TANGGARNJANAVALUKUL *et al.*, 2018).

Em contraste, o filme MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s apresenta um ângulo de fase abaixo de 45° , sugerindo uma maior influência resistiva. Em suma, os gráficos de Nyquist e Bode evidenciam que a ordem de deposição dos

materiais na formação do filme bicamada influencia notavelmente as propriedades eletroquímicas.

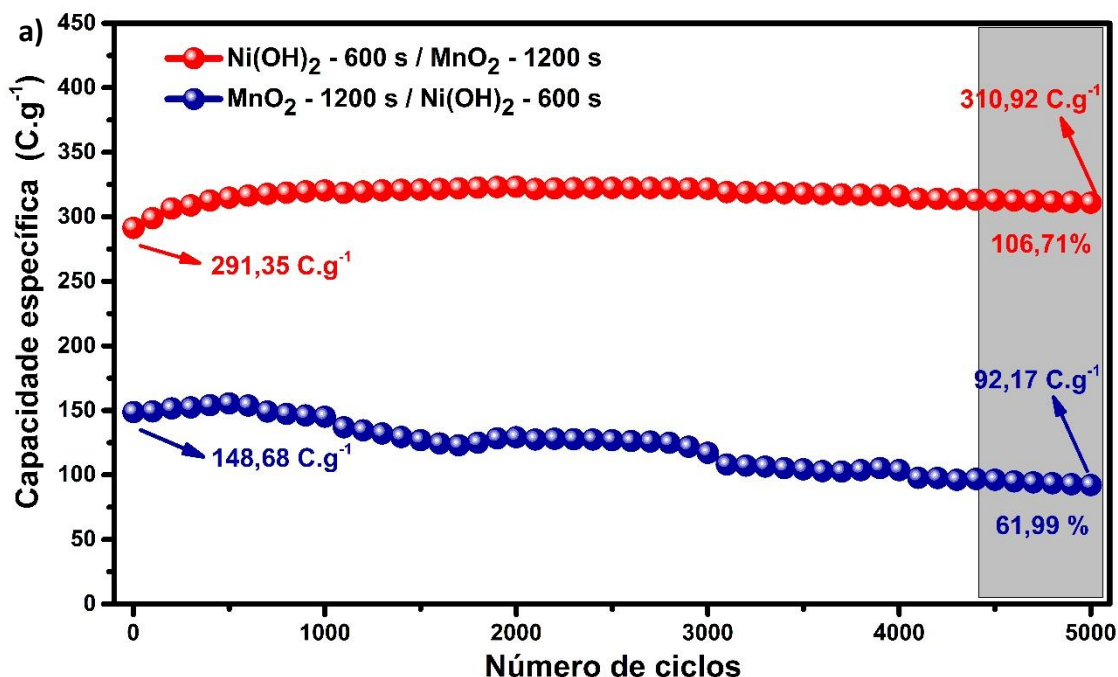
A deposição inicial de $(\text{Ni}(\text{OH})_2 - 600 \text{ s} / \text{MnO}_2 - 1200 \text{ s})$ resulta em um material sem R_{tc} e comportamento mais capacitivo, características desejáveis para supercapacitores. A combinação de baixa resistência de transferência de carga e alta capacitância torna o filme bicamada de $\text{Ni}(\text{OH})_2 - 600 \text{ s} / \text{MnO}_2 - 1200 \text{ s}$ um candidato promissor para tecnologias de supercapacitores híbridos, como salientado por Dubal, Kim e Lokhande (2012).

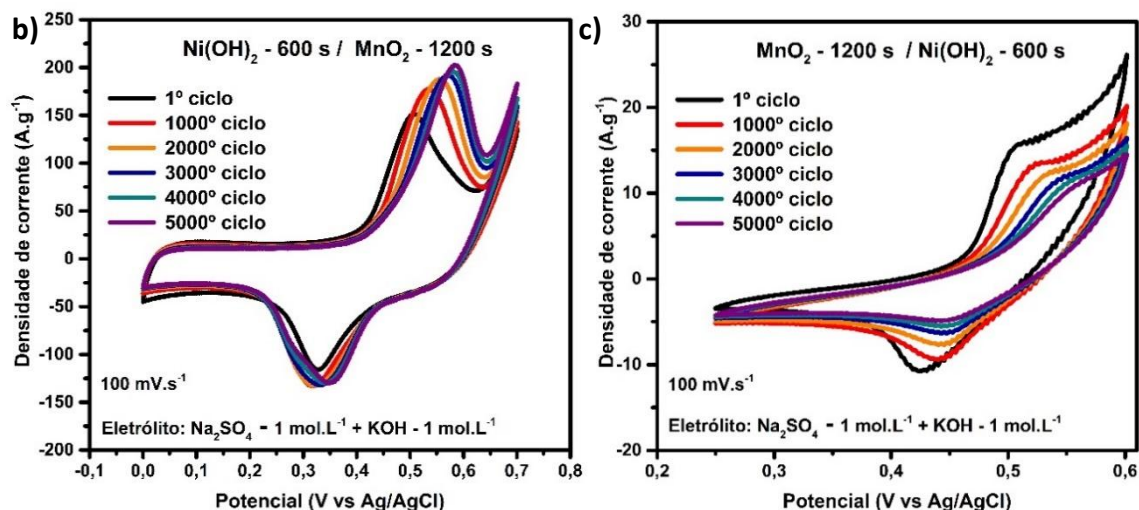
6.4 Estudo de Estabilidade Cíclica dos filmes bicamadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e MnO_2

6.4.3 Estabilidade cíclica dos filmes bicamadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e MnO_2 assistida por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O estudo de estabilidade cíclica dos filmes bicamadas foi realizado por meio de voltametria cíclica a 100 mV.s^{-1} em um eletrólito misto (KOH e Na_2SO_4), acompanhado por espectroscopias de impedância eletroquímica realizado a cada 1000 ciclos de estabilidade cíclica para analisar as alterações nas características capacitivas e resistivas dos filmes. Os resultados alcançados estão ilustrados nos gráficos da Figura 6.12.

Figura 6.12 a) Gráfico de estabilidade cíclica dos filmes bicamadas de $\text{Ni}(\text{OH})_2 - 600 \text{ s} / \text{MnO}_2 - 1200 \text{ s}$ em vermelho e $\text{MnO}_2 - 1200 \text{ s} / \text{Ni}(\text{OH})_2 - 600 \text{ s}$ em azul. b) Perfil de VC do filme bicamada de $\text{Ni}(\text{OH})_2 - 600 \text{ s} / \text{MnO}_2 - 1200 \text{ s}$. c) Perfil de VC do filme bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200 \text{ s} / \text{Ni}(\text{OH})_2 - 600 \text{ s}$.





Fonte: Próprio autor.

Na figura 6.12 (a) observa-se inicialmente como o filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s (vermelho) exibe uma capacidade específica de $291,35 \text{ C.g}^{-1}$. Após 5000 ciclos, este valor atinge $310,92 \text{ C.g}^{-1}$, representando um aumento de capacidade. Este aumento é acompanhado de um valor percentual de retenção de 106,71%, conforme pode ser observado no gráfico abaixo.

A comparação entre os dois filmes bicamadas revela uma diferença drástica em termos de estabilidade cíclica. Enquanto o filme de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s (vermelho) apresenta um desempenho excepcional, com retenção de capacidade acima de 100%, o filme de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s (azul) demonstra uma instabilidade notável.

Por outro lado, o filme bicamada formado por MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s (azul) exibe uma capacidade específica inicial de $148,68 \text{ C.g}^{-1}$. Depois de 5000 ciclos, sua capacidade específica diminui para $92,17 \text{ C.g}^{-1}$, evidenciando uma diminuição considerável. Conforme indicado no gráfico, a taxa de retenção para este filme foi de 61,99%.

Acredita-se que a ordem de deposição dos materiais na formação da bicamada seja um fator determinante nesta disparidade. A deposição inicial de Ni(OH)_2 no filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s (vermelho) pode promover uma melhor interação entre os materiais, resultando em uma estrutura mais robusta e resistente à degradação durante os ciclos de VC assegurado pela estabilidade estrutural do MnO_2 (WANG, Jian-Gan, 2016).

Adicionalmente, o aumento de capacidade observado no filme vermelho pode ser atribuído a um fenômeno de ativação gradual do material de eletrodo durante os ciclos de voltametria como observado na figura 6.12 (b), resultando em um aumento da área superficial acessível e, conseqüentemente, na capacidade de armazenamento e retenção de carga (SUN *et al.*, 2015).

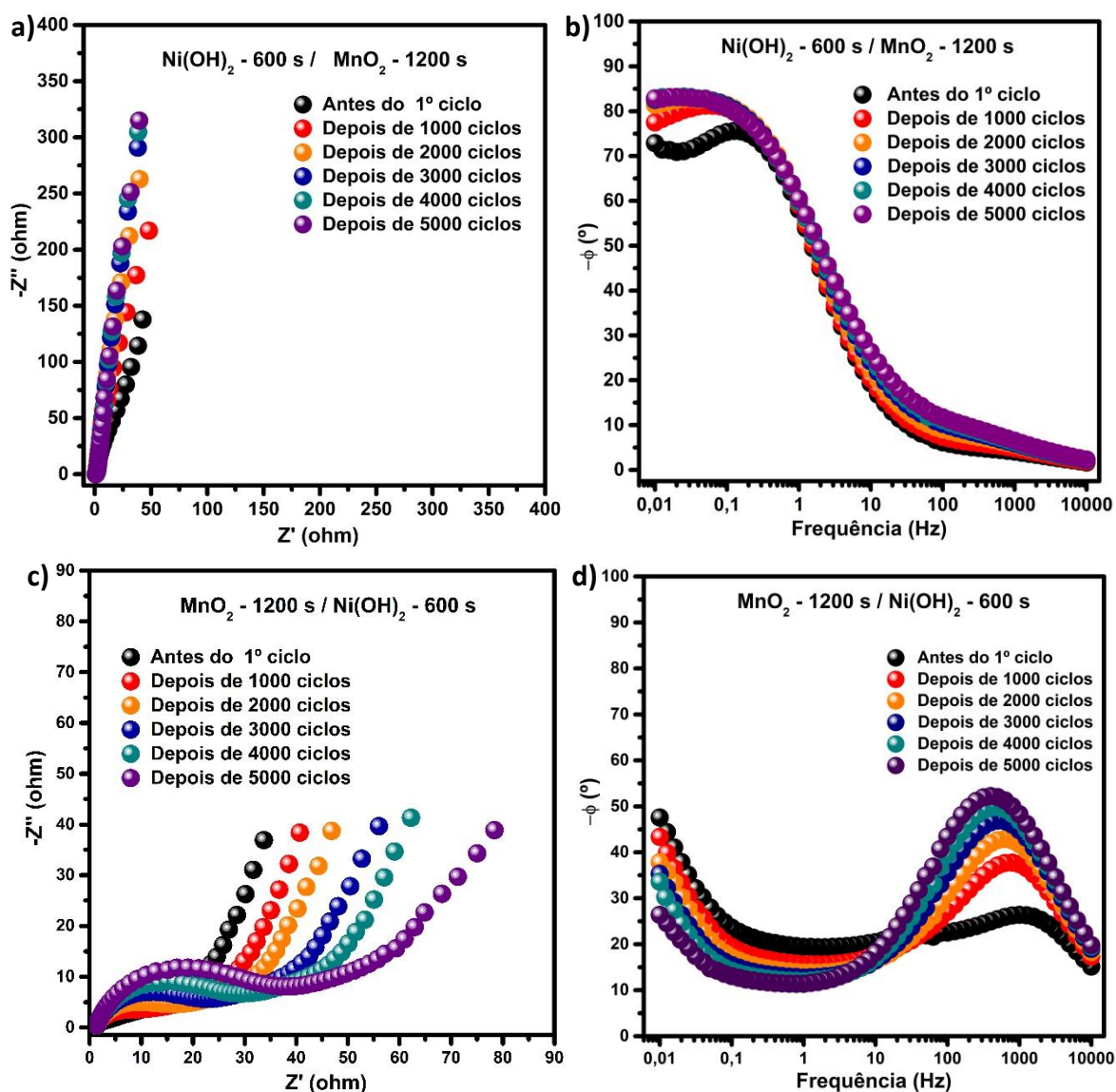
Em contrapartida, ao analisar a estabilidade cíclica do filme bicamada em azul, observa-se um comportamento bastante instável, apresentando uma retenção de capacidade específica abaixo de 70% de sua capacidade específica inicial após 5000 ciclos. A análise do perfil de voltametria cíclica do filme de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s (Figura 6.12 (c)) revela um comportamento eletroquímico instável e decrescente.

Embora o perfil do filme bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s apresente picos de oxidação e redução característico, o filme exhibe variações significativas na forma e intensidade dos picos ao longo dos ciclos. Essas variações sugerem alterações na estrutura ou composição. A redução dos picos pode ser atribuída à diminuição do número de sítios ativos para as reações redox, que indica uma perda progressiva da capacidade eletroquímica de armazenamento de carga do material (INGOLE *et al.*, 2017; ZHOU, Dan *et al.*, 2016). Os resultados da análise de estabilidade cíclica e do filme de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s apresenta uma instabilidade eletroquímica intrínseca do material combinado (XI *et al.*, 2017b).

A Figura 6.13 apresenta os gráficos de impedância eletroquímica para os filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 , mostrando a evolução do material ao longo de 5000 ciclos. O gráfico de Nyquist (a) exhibe a relação entre a parte real (Z') e imaginária ($-Z''$) da impedância, enquanto o gráfico de Bode (b) mostra a variação do ângulo de fase com a frequência (MAGAR; HASSAN; MULCHANDANI, 2021).

No gráfico de Nyquist (Figura 6.13 (a)) do filme bicamada Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s não apresentou semicírculo em altas frequências. Em vez disso, ele exhibe um perfil característico de um material com um comportamento capacitivo significativo. Observa-se um aumento nas linhas de inclinação quase vertical na região de baixa frequência. Esse comportamento é característico de um aumento do comportamento capacitivo do filme bicamada ao longo dos ciclos. Em outras palavras, o material passa a armazenar mais carga e energia, assemelhando-se a um capacitor ideal (NOORI *et al.*, 2019).

Figura 6.13 Gráficos de impedância eletroquímica gerado a cada 1000 ciclos de estabilidade cíclica dos filmes bicamadas. a-b) Gráficos de Nyquist e Bode do filme bicamada de Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s. c-d) Gráficos de Nyquist e Bode do filme bicamada de MnO_2 - 1200 s / Ni(OH)_2 - 600 s.



Fonte: Próprio autor.

No gráfico de Nyquist (Figura 6.13 (a)) do filme bicamada Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s, complementa a análise do gráfico de Nyquist, mostrando a variação do ângulo de fase com a frequência. Inicialmente, o ângulo de fase em baixas frequências é de $-72,87^\circ$. Com o aumento do número de ciclos, esse ângulo se aproxima de -90° , atingindo $-82,84^\circ$ após 5000 ciclos.

O aumento do comportamento capacitivo observado pelo ângulo de fase ao longo dos ciclos sugere que o filme bicamada de filme bicamada Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s apresentou um desempenho promissor para aplicação em supercapacitor híbrido.

O aumento do ângulo de fase em direção a -90° indica um comportamento capacitivo mais ideal do filme bicamada. Portanto, o aumento do ângulo de fase de $-72,87^\circ$ para $-82,84^\circ$ confirma o aumento do comportamento capacitivo observado no gráfico de Nyquist. O filme bicamada passa a se comportar de forma mais eficiente como um capacitor, armazenando mais energia e apresentando uma menor resistência de transferência de carga (TANGGARNJANAVALUKUL *et al.*, 2018).

Observando o gráfico de Nyquist do filme bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200 \text{ s} / \text{Ni(OH)}_2 - 600 \text{ s}$ (Figura 6.13 (c)), podemos notar que, à medida que o número de ciclos aumenta, há um aumento do tamanho do semicírculo na região de alta frequência. Esse aumento indica um aumento da resistência de transferência de carga, dificultando a ocorrência de reações redox na interface eletrodo-eletrólito (FERREIRA, D. L. *et al.*, 2023).

Essa evolução do comportamento resistivo pode ser atribuída a alterações na estrutura do filme bicamada ao longo dos ciclos. É possível que ocorra uma maior interação entre os materiais, resultando em uma diminuição da área superficial e da disponibilidade de sítios ativos para as reações eletroquímicas, isso pode ser corroborado a partir da diminuição do perfil de VC do filme bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200 \text{ s} / \text{Ni(OH)}_2 - 600 \text{ s}$ (Figura 6.12 (c)) (FERREIRA, Davi L. *et al.*, 2022).

O gráfico de Bode do filme bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200 \text{ s} / \text{Ni(OH)}_2 - 600 \text{ s}$ (Figura 6.13 (b)) complementa a análise do gráfico de Nyquist, mostrando a variação do ângulo de fase com a frequência. Inicialmente, o ângulo de fase em baixas frequências é de $-47,58^\circ$. Com o aumento do número de ciclos, esse ângulo diminui, atingindo $-26,38^\circ$ após 5000 ciclos. Portanto, a diminuição do ângulo de fase de $-47,58^\circ$ para $-26,38^\circ$ confirma o aumento do comportamento resistivo observado no gráfico de Nyquist.

O aumento do comportamento resistivo e a diminuição do ângulo de fase ao longo dos ciclos sugerem que o filme bicamada de $\text{MnO}_2 - 1200 \text{ s} / \text{Ni(OH)}_2 - 600 \text{ s}$ pode apresentar um desempenho menos eficiente para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, como os supercapacitores

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi obtido com sucesso a eletrodeposição dos filmes de MnO_2 variando a concentração do eletrólito percurso (KMnO_2) e a eletrodeposição do filme de variação do filme de Ni(OH)_2 variando tempo de deposição e para a formação dos filmes bicamada a partir das melhores condições de sínteses a partir da técnica de eletrodeposição galvanostática. Por meio das análises morfológicas, estruturais, elementares e eletroquímicas, como MEV, DRX, EDS, XPS, VC, CDG e EIE, confirmou-se a formação dos materiais com as fases cristalinas indexadas para $\delta\text{-MnO}_2$ e $\alpha/\beta\text{-Ni(OH)}_2$, sendo confirmadas na formação dos filmes bicamadas.

Os filmes individuais de MnO_2 , sintetizados em diferentes concentrações de KMnO_4 , apresentaram capacidades específicas entre 164,0 e 181,6 C.g^{-1} , com o melhor desempenho observado para o filme obtido na concentração de 0,05 mol.L^{-1} . Já os filmes de Ni(OH)_2 , produzidos em tempos de deposição variados 600 a 1800 s, exibiram capacidades específicas de 100,1 a 217,2 C.g^{-1} , destacando-se o filme obtido em 600 s pela maior capacidade e melhor retenção na maior densidade de corrente.

A combinação dos materiais em filmes de bicamadas apresentou sinergia promissora, com o filme Ni(OH)_2 - 600 s / MnO_2 - 1200 s apresentando maior capacidade específica (331,1 C.g^{-1}) e excelente estabilidade cíclica, mantendo 106,71% da capacidade após 5.000 ciclos. Esse desempenho superior se deveu à combinação sinérgica dos materiais, exibindo menor resistência e maior eficiência de transferência de carga.

Os resultados demonstraram que a ordem de deposição das camadas e a composição do eletrólito misto têm um impacto significativo no desempenho eletroquímico dos filmes bicamadas. O sinergismo entre Ni(OH)_2 e MnO_2 , aliado ao uso de um eletrólito misto, resultou em uma combinação com alta capacidade de armazenamento de carga e boa estabilidade. Esses resultados destacam a importância da compreensão do sinergismo dos materiais em estudo e da otimização de eletrólitos para dispositivos de armazenamento de energia.

PERSPECTIVAS

O objetivo deste trabalho foi contribuir para o avanço do conhecimento no desenvolvimento de materiais para eletrodos aplicados em dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores, com foco nas propriedades sinérgicas dos filmes bicamadas de Ni(OH)_2 e MnO_2 sintetizados por eletrodeposição galvanostática. Além disso, buscou-se explorar o comportamento eletroquímico desses materiais em combinação com eletrólitos mistos, uma abordagem ainda pouco estudada na literatura. A compreensão dessas propriedades é essencial para otimizar o desempenho dos materiais e ampliar suas aplicações em sistemas de armazenamento de energia mais eficientes e sustentáveis.

Um estudo mais aprofundado sobre a formação de filmes de manganês menos densos, com ajustes na corrente aplicada, concentração da solução ou até mesmo a mudança do substrato, pode prevenir rachaduras e trincas, além de otimizar a geração e o armazenamento de carga. Esses ajustes são essenciais para melhorar a integridade estrutural e o desempenho eletroquímico do material, tornando-o mais eficiente para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

Procurar compreender de maneira mais detalhada como a interação sinérgica acontece na recombinação dos filmes bicamadas obtidas por meio da eletrodeposição galvanostática.

Um estudo mais aprofundado da cinética de reação de cada material, considerando que o MnO_2 exibe um comportamento pseudocapacitivo e o Ni(OH)_2 apresenta resposta eletroquímica de material tipo bateria;

O estudo da área superficial por meio de BET é essencial para entender e melhorar as propriedades de materiais de armazenamento de energia, fornecendo dados quantitativos sobre área superficial, porosidade e sua relação com o desempenho eletroquímico. Pois se torna um grande desafio realizar análise de filmes finos sobre um substrato metálico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGHAZADEH, Mustafa; GHAEMI, Mehdi; SABOUR, Behrouz; DALVAND, Somayeh. Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 18, no. 6, p. 1569–1584, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2381-7>.
- AGUILERA, L.; LEYET, Y.; ALMEIDA, A.; MOREIRA, J. Agostinho; DE LA CRUZ, J. Pérez; MILÁN-GARCÉS, Erix A.; PASSOS, R. R.; POCRIFKA, L. A. Electrochemical preparation of Ni(OH)₂/CoOOH bilayer films for application in energy storage devices. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 874, p. 159858, 2021. DOI 10.1016/j.jallcom.2021.159858. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159858>.
- AGUILERA, L.; LEYET, Y.; DE LA CRUZ, J. Pérez; PASSOS, R. R.; POCRIFKA, L. A. Influence of the deposition temperature on the properties of electrodeposited nickel hydroxide films: A study performed by EIS. **Materials Science and Engineering: B**, vol. 238–239, no. February, p. 1–6, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2018.12.008>.
- AGUILERA, L.; LEYET, Y.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E.; PASSOS, R. R.; POCRIFKA, L. A. Understanding electrochemical performance of Ni(OH)₂ films: a study contributions to energy storage. **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 22, no. 5, p. 1621–1628, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3737-6>.
- AKINWOLEMIWA, Bamidele; CHEN, George Z. Fundamental consideration for electrochemical engineering of supercapattery. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 29, no. 5, p. 960–972, 2018. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180010>.
- ALTANTURY, Ochirhuyar. **Synthesis and environmental applications of manganese oxides**. 2021. 88 f. Doctoral (Ph.D.) Dissertation - Department of Applied and Environmental Chemistry Szeged / Faculty of Science and Informatics - University of Szeged, 2021.
- ASH, Baladev; NALAJALA, Venkata Swamy; POPURI, Ashok Kumar; SUBBAIAH, Tondepu; MINAKSHI, Manickam. Perspectives on nickel hydroxide electrodes suitable for rechargeable batteries: Electrolytic vs. chemical synthesis routes. **Nanomaterials**, vol. 10, no. 9, p. 1–22, 2020. <https://doi.org/10.3390/nano10091878>.
- BISWAL, Avijit; TRIPATHY, Bankim Chandra; SANJAY, Kali; SUBBAIAH, Tondepu; MINAKSHI, Manickam. Electrolytic manganese dioxide (EMD): A perspective on worldwide production, reserves and its role in electrochemistry. **RSC Advances**, vol. 5, no. 72, p. 58255–58283, 2015. DOI 10.1039/c5ra05892a. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA05892A>.
- BRISSE, Anne Lise; STEVENS, Philippe; TOUSSAINT, Gwenaëlle; CROSNIER, Olivier; BROUSSE, Thierry. Ni(OH)₂ and NiO based composites: Battery type electrode materials for hybrid supercapacitor devices. **Materials**, vol. 11, no. 7, 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11071178>.

CEMPEL, M.; NIKEL, G. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. **Polish Journal of Environmental Studies**, vol. 15, no. 3, p. 375–382, 2006. .

CHEN, Hongyuan; ZENG, Sha; CHEN, Minghai; ZHANG, Yongyi; LI, Qingwen. A new insight into the rechargeable mechanism of manganese dioxide based symmetric supercapacitors. **RSC Advances**, vol. 7, no. 14, p. 8561–8566, 2017. DOI 10.1039/c6ra28040d. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA28040D>.

CHEN, Yucheng; ZHOU, Chengbao; LIU, Gang; KANG, Chenxia; MA, Lin; LIU, Qiming. Hydroxide ion dependent α -MnO₂ enhanced via oxygen vacancies as the negative electrode for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 9, no. 5, p. 2872–2887, 2021. <https://doi.org/10.1039/d0ta10489b>.

CHODANKAR, Nilesh R.; PHAM, Hong Duc; NANJUNDAN, Ashok Kumar; FERNANDO, Joseph F.S.; JAYARAMULU, Kolleboyina; GOLBERG, Dmitri; HAN, Young Kyu; DUBAL, Deepak P. True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors. **Small**, vol. 16, no. 37, p. 1–35, 2020. <https://doi.org/10.1002/sml.202002806>.

CHOI, Changsoon; KIM, Ji Hwan; SIM, Hyun Jun; DI, Jiangtao; BAUGHMAN, Ray H.; KIM, Seon Jeong. Microscopically Buckled and Macroscopically Coiled Fibers for Ultra-Stretchable Supercapacitors. **Advanced Energy Materials**, vol. 7, no. 6, p. 1–7, 2017. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602021>.

CHOU, Shu Lei; WANG, Jia Zhao; CHEW, Sau Yen; LIU, Hua Kun; DOU, Shi Xue. Electrodeposition of MnO₂ nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, vol. 10, no. 11, p. 1724–1727, 2008. DOI 10.1016/j.elecom.2008.08.051. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2008.08.051>.

COSTA, Demétrio Abreu Sena. **Desenvolvimento e estudo de óxidos de manganês lítio e carbonatos fosfatos obtidos por métodos solvotérmicos assistidos**. 2019. 175 f. f. 175 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

CUNHA, Kamyla Borges da; SOARES, Munir; SILVA, Aline Fernandes da. **Acesso aos serviços de energia elétrica nas comunidades isoladas da Amazônia : mapeamento**. São Paulo: IEMA, 2018.

CUNHA, M. R.; AGUILERA, L.; PASSOS, R. R.; POGRIFKA, L. A. Electrochemical study of the Ni(OH)₂/MnO₂ bilayer film obtained by cathodic electrodeposition for application in energy storage devices. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 1010, no. December 2024, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178229>.

DANAEE, I.; JAFARIAN, M.; FOROUZANDEH, F.; GOBAL, F.; MAHJANI, M. G. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 33, no. 16, p. 4367–4376, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.075>.

DANCZUK, Marins; NUNES, Cícero V.; ARAKI, Koiti; ANAÏSSI, Fauze Jacó. Influence of alkaline cation on the electrochemical behavior of stabilized α -Ni(OH)₂. **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 18, no. 8, p. 2279–2287, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2478-z>.

DANG, Minh Nhat; NGUYEN, Thanh Hai; NGUYEN, Thanh Hai; NGUYEN, To Van; THU, Tran Viet; LE, Hoang; AKABORI, Masashi; ITO, Nobuaki; NGUYEN, Hai Yen; NGUYEN, Hai Yen; LE, Trong Lu; LE, Trong Lu; NGUYEN, Tuan Hong; NGUYEN, Van Thao; PHAN, Ngoc Hong; PHAN, Ngoc Hong. One-pot synthesis of manganese oxide/graphene composites via a plasma-enhanced electrochemical exfoliation process for supercapacitors. **Nanotechnology**, vol. 31, no. 34, 2020. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8fe5>.

DELLA NOCE, R.; EUGÉNIO, S.; SILVA, T. M.; CARMEZIM, M. J.; MONTEMOR, M. F. Electrodeposition: A versatile, efficient, binder-free and room temperature one-step process to produce MnO₂ electrochemical capacitor electrodes. **RSC Advances**, vol. 7, no. 51, p. 32038–32043, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7ra04481j>.

DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 112, no. 11, p. 4406–4417, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>.

DOMÍNGUEZ, Lianet Aguilera. **Desenvolvimento e caracterização de filmes bicamada de Ni(OH)₂ e CoOOH para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia**. 2018. 1–152 f. 138 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas, 2018.

DUBAL, D. P.; KIM, W. B.; LOKHANDE, C. D. Galvanostatically deposited Fe: MnO₂ electrodes for supercapacitor application. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 73, no. 1, p. 18–24, 2012. DOI 10.1016/j.jpcs.2011.09.005. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.09.005>.

ELGRISHI, Noémie; ROUNTREE, Kelley J.; MCCARTHY, Brian D.; ROUNTREE, Eric S.; EISENHART, Thomas T.; DEMPSEY, Jillian L. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. **Journal of Chemical Education**, vol. 95, no. 2, p. 197–206, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.

FERREIRA, D. L.; ALVES, Edson M.; SOUSA, Gilmar R. de; FERREIRA, Paulo H. B.; FIGUEIREDO., José M.A; LIETE, Natália B.; MORETO, Jeferson A. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Princípios Básicos e Algumas Aplicações. **Rev. Virtual Quim.**, vol. 15, no. 3, p. 536–552, 2023. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220114>.

FERREIRA, Davi L.; ALVES, Edson M.; SOUSA, Gilmar R. de; FERREIRA, Paulo H. B.; A., José M.; FIGUEIREDO; MORETO, Natália B. Leite Jeferson A. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Princípios Básicos e Algumas Aplicações. , p. 1–17, 2022. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220114>.

FIGUEIRA, B. A. M.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T. Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita (γ -

MnOOH). **Cerâmica**, vol. 54, no. 330, p. 193–197, 2008.
<https://doi.org/10.1590/s0366-69132008000200009>.

FRANCO, Juliana Rodrigues. **Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanotubos de carbono e óxido de níquel**. 2014. 112 f. 99 f. Tese (doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa-UFMG, 2014.
 Available at: <http://locus.ufv.br/handle/123456789/961>.

FREITAS, Regeane M.; PERILLI, Thomaz A.G.; LADEIRA, Ana Claudia Q. Oxidative precipitation of manganese from acid mine drainage by potassium permanganate. **Journal of Chemistry**, vol. 2013, 2013.
<https://doi.org/10.1155/2013/287257>.

FRENCH, H. M.; HENDERSON, M. J.; HILLMAN, A. R.; VIEIL, E. Ion and solvent transfer discrimination at a nickel hydroxide film exposed to LiOH by combined electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and probe beam deflection (PBD) techniques. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 500, no. 1–2, p. 192–207, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00373-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00373-9).

GARCIA, R I C Marsalha; FEDERAL, Universidade. **Aço AISI 430 recoberto com cobalto de pilhas de celular: uso como interconector para pilhas a combustível de óxido sólido**. 2012. 139 f. 123 f. Tese (doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas / Departamento de química - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2012.

GARCIA, Roberto; CRESPO-YAPUR, D. Alfonso; VIDEA, Marcelo. Simulations of Galvanostatic Electrodeposition of Metallic Nanoparticles Under Diffusion Control. **ECS Transactions**, vol. 106, no. 1, p. 95–108, 2022.
<https://doi.org/10.1149/10601.0095ecst>.

GENG, M.; NORTHWOOD, D. O. Development of advanced rechargeable Ni/MH and Ni/Zn batteries. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 28, no. 6, p. 633–636, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00137-4](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00137-4).

GERARD, Ong; NUMAN, Arshid; KRISHNAN, Syam; KHALID, Mohammad; SUBRAMANIAM, Ramesh; KASI, Ramesh. A review on the recent advances in binder-free electrodes for electrochemical energy storage application. **Journal of Energy Storage**, vol. 50, no. August 2021, p. 104283, 2022. DOI 10.1016/j.est.2022.104283. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104283>.

GHOSAL, Anujit; SHAH, Jyoti; KOTNALA, Ravinder K.; AHMAD, Sharif. Facile green synthesis of nickel nanostructures using natural polyol and morphology dependent dye adsorption properties. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 1, no. 41, p. 12868–12878, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ta12716h>.

GOMES, Aula Prof. Nanofabricação. Rio de Janeiro: VII Escola do CBPF, 2008. p. 79.

GONÇALVES, Paulo Roberto Garcês; ABREU, Heitor Avelino De; DUARTE, Hélio Anderson. Stability, structural, and electronic properties of hausmannite (MnO) surfaces and their interaction with water. **The Journal of Physical**

Chemistry C, vol. 122, no. 36, p. 20841–20849, 13 Sep. 2018. DOI 10.1021/acs.jpcc.8b06201. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b06201>.

HEARNE, Sean J.; FLORO, Jerry A. Mechanisms inducing compressive stress during electrodeposition of Ni. **Journal of Applied Physics**, vol. 97, no. 1, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.1819972>.

HUFF, Michael. Review Paper: Residual Stresses in Deposited Thin-Film Material Layers for Micro- and Nano-Systems Manufacturing. **Micromachines**, vol. 13, no. 12, 2022. <https://doi.org/10.3390/mi13122084>.

HUTTON, Laura A.; VIDOTTI, Marcio; PATEL, Anisha N.; NEWTON, Mark E.; UNWIN, Patrick R.; MACPHERSON, Julie V. Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 115, no. 5, p. 1649–1658, 2011. <https://doi.org/10.1021/jp109526b>.

INGOLE, S. M.; NAVALE, S. T.; NAVALE, Y. H.; DHOLE, I. A.; MANE, R. S.; STADLER, F. J.; PATIL, V. B. Galvanostatically electroplated MnO₂ nanoplate-type electrode for potential electrochemical pseudocapacitor application. **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 21, no. 6, p. 1817–1826, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3557-8>.

JACOB, G. Moses; ZHITOMIRSKY, I. Microstructure and properties of manganese dioxide films prepared by electrodeposition. **Applied Surface Science**, vol. 254, no. 20, p. 6671–6676, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.044>.

JAYACHANDRAN, M.; ROSE, Aleena; MAIYALAGAN, T.; POONGODI, N.; VIJAYAKUMAR, T. Effect of various aqueous electrolytes on the electrochemical performance of α -MnO₂ nanorods as electrode materials for supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, vol. 366, p. 137412, 2021. DOI 10.1016/j.electacta.2020.137412. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137412>.

JIANG, Chuan; ZHAO, Bin; CHENG, Junye; LI, Jianqiang; ZHANG, Huijuan; TANG, Zhihong; YANG, Junhe. Hydrothermal synthesis of Ni(OH)₂ nanoflakes on 3D graphene foam for high-performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, vol. 173, p. 399–407, 2015. DOI 10.1016/j.electacta.2015.05.081. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.081>.

JIANG, Hao; LI, Chunzhong; SUN, Ting; MA, Jan. High-performance supercapacitor material based on Ni(OH)₂ nanowire-MnO₂ nanoflakes core-shell nanostructures. **Chemical Communications**, vol. 48, no. 20, p. 2606–2608, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cc18079k>.

KIM, In Tae; KOUDA, Nobuo; YOSHIMOTO, Nobuko; MORITA, Masayuki. Preparation and electrochemical analysis of electrodeposited MnO₂/C composite for advanced capacitor electrode. **Journal of Power Sources**, vol. 298, p. 123–129, 2015. DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.08.046. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.046>.

KOTOK, Valerii; KOVALENKO, Vadym. Investigation of the electrochromic

properties of Ni(OH)₂ films on glass with Ito-Ni bilayer coating. **Eastern-European Journal of Enterprise Technologies**, vol. 3, no. 5–93, p. 55–61, 2018. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.133387>.

KOUR, Simran; TANWAR, Shweta; SHARMA, A. L. A review on challenges to remedies of MnO₂ based transition-metal oxide, hydroxide, and layered double hydroxide composites for supercapacitor applications. **Materials Today Communications**, vol. 32, no. February, p. 104033, 2022. DOI 10.1016/j.mtcomm.2022.104033. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104033>.

KRISHNA, D. Nanda Gopala; PHILIP, John. Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. **Applied Surface Science Advances**, vol. 12, no. June, p. 100332, 2022. DOI 10.1016/j.apsadv.2022.100332. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>.

KWON, Nam Hee; LEE, Kang Gyu; KIM, Hyun Kyu; HWANG, Seong Ju. MnO₂-based nanostructured materials for various energy applications. **Materials Chemistry Frontiers**, vol. 5, no. 9, p. 3549–3575, 2021. <https://doi.org/10.1039/d1qm00128k>.

LARCHER, D.; TARASCON, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**, vol. 7, no. 1, p. 19–29, 2015. <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>.

LEE, Young-hoon; PARK, Jong-young; AHN, Kwang-soon; SUNG, Yung-eun. MnO₂ nanoparticles advancing electrochemical performance of Ni(OH)₂ films for application in electrochromic energy storage devices. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 923, p. 166446, 2022. DOI 10.1016/j.jallcom.2022.166446. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166446>.

LI, Jiangwei; WEI, Chengbo; SUN, Yanfang; LIU, Qingyun; ZHANG, Xiao; GUO, Jinxue. Hierarchical Ni(OH)₂-MnO₂ Array as Supercapacitor Electrode with High Capacity. **Advanced Materials Interfaces**, vol. 6, no. 3, p. 2–7, 2018. <https://doi.org/10.1002/admi.201801470>.

LI, Tianqi; WU, Jiabin; XIAO, Xu; ZHANG, Bingyan; HU, Zhimi; ZHOU, Jun; YANG, Peihua; CHEN, Xun; WANG, Bo; HUANG, Liang. Band gap engineering of MnO₂ through in situ Al-doping for applicable pseudocapacitors. **RSC Advances**, vol. 6, no. 17, p. 13914–13919, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5ra26830c>.

LIU, Yanxia; ZHOU, Zhaoxiao; ZHANG, Shengping; LUO, Wenhao; ZHANG, Guofeng. Controllable synthesis of CuS hollow microflowers hierarchical structures for asymmetric supercapacitors. **Applied Surface Science**, vol. 442, p. 711–719, 2018. DOI 10.1016/j.apsusc.2018.02.220. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.220>.

MAGAR, Hend S.; HASSAN, Rabeay Y.A.; MULCHANDANI, Ashok. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications. **Sensors**, vol. 21, no. 19, 2021. <https://doi.org/10.3390/s21196578>.

MAO, Yingling; ZHOU, Benhu; PENG, Sen. Simple deposition of mixed α , β -nickel hydroxide thin film onto nickel foam as high-performance supercapacitor electrode material. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 31, no. 12, p. 9457–9467, 2020. DOI 10.1007/s10854-020-03485-6. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03485-6>.

MIAO, Yuqing; OUYANG, Lei; ZHOU, Shilin; XU, Lina; YANG, Zhuoyuan; XIAO, Mingshu; OUYANG, Ruizhuo. Electrocatalysis and electroanalysis of nickel, its oxides, hydroxides and oxyhydroxides toward small molecules. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 53, p. 428–439, 2014. DOI 10.1016/j.bios.2013.10.008. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2013.10.008>.

NASCIMENTO, Mangno Cunha. **Estudos das variáveis de preparação de filmes MnO₂ aplicado a supercapacitores**. 2019. 1–14 f. Universidade Federal do Amazonas-UFAM, 2019. Available at: http://scioteca.caf.com/bitstream/handle/123456789/1091/RED2017-Eng-8ene.pdf?sequence=12&isAllowed=y%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.regsciurbeco.2008.06.005%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/305320484_SISTEM_PEMBETUNGAN_TERPUSAT_STRATEGI_MELESTARI.

NGUYEN, Tuyen; BOUDARD, Michel; CARMEZIM, M. João; MONTEMOR, M. Fátima. Layered Ni(OH)₂-Co(OH)₂ films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. **Scientific Reports**, vol. 7, no. October 2016, p. 1–10, 2017. DOI 10.1038/srep39980. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/srep39980>.

NGUYEN, Tuyen; BOUDARD, Michel; JOÃO CARMEZIM, M.; FÁTIMA MONTEMOR, M. Ni_xCo_{1-x}(OH)₂ nanosheets on carbon nanofoam paper as high areal capacity electrodes for hybrid supercapacitors. **Energy**, vol. 126, p. 208–216, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.024>.

NOORI, Abolhassan; EL-KADY, Maher F.; RAHMANIFAR, Mohammad S.; KANER, Richard B.; MOUSAVI, Mir F. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. **Chemical Society Reviews**, vol. 48, no. 5, p. 1272–1341, 2019. <https://doi.org/10.1039/c8cs00581h>.

OLIVEIRA, DIOGO PADILHA. **Síntese Hidrotermal do Sulfeto de Níquel / Carbono para Aplicação em Supercapacitores**. 2018. 63 f. Universidade Federal do Amazonas, 2018.

PAIOLA, I. F.; FARIA, A. C.A.; ARAÚJO, D. A.G.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Miniaturizing an electrochemical cell on a cyclic voltammetry didactic experiment: Saving chemicals and minimizing waste generation. **Revista Virtual de Química**, vol. 9, no. 3, p. 953–973, 2017. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170062>.

PAN, Yu; GAO, Hong; ZHANG, Mingyi; LI, Lu; WANG, Guangning; SHAN, Xinyuan. Three-dimensional porous ZnCo₂O₄ sheet array coated with Ni(OH)₂ for high-performance asymmetric supercapacitor. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 497, p. 50–56, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.053>.

PASA, André Avelino; MUNFORD, Maximiliano Luis. Electrodeposition. , p. 821–832, 2006. <https://doi.org/10.1081/E-ECHP-120037171>.

PONTE, Haroldo de Araújo. Fundamentos da eletrodeposição introdução. Curitiba: [s. n.], 2017. p. 27. Available at: [chrome-extension://efaidnbnmnibpcajpcglclefindmkaj/http://www.gea.ufpr.br/arquivos/ea/material/Fundamentos da Eletrodeposicao.pdf](chrome-extension://efaidnbnmnibpcajpcglclefindmkaj/http://www.gea.ufpr.br/arquivos/ea/material/Fundamentos%20da%20Eletrodeposicao.pdf).

POURBAIX, M.; ZHANG, H.; POURBAIX, A. Presentation of an atlas of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase. **Materials Science Forum**. Houston: Pergamon Press Ltd, 1997. vol. 251–254, p. 143–148. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.251-254.143>.

RAZA, Waseem; ALI, Faizan; RAZA, Nadeem; LUO, Yiwei; KIM, Ki Hyun; YANG, Jianhua; KUMAR, Sandeep; MEHMOOD, Andleeb; KWON, Eilhann E. Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano Energy**, vol. 52, no. July, p. 441–473, 2018. DOI 10.1016/j.nanoen.2018.08.013. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013>.

REDDY INTA, Harish; KOPPISETTI, Heramba V.S.R.M.; GHOSH, Sourav; ROY, Avishek; MAHALINGAM, Venkataramanan. Ni₃Se₄ Nanostructure as a Battery-type Positive Electrode for Hybrid Capacitors. **ChemElectroChem**, vol. 10, no. 2, p. 1–11, 2023. <https://doi.org/10.1002/celec.202201041>.

RELEKAR, B. P.; MAHADIK, S. A.; JADHAV, S. T.; PATIL, A. S.; KOLI, R. R.; LOHAR, G. M.; FULARI, V. J. Effect of Electrodeposition Potential on Surface Free Energy and Supercapacitance of MnO₂ Thin Films. **Journal of Electronic Materials**, vol. 47, no. 5, p. 2731–2738, 2018. DOI 10.1007/s11664-018-6109-9. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6109-9>.

REN, Zhonghua; LI, Jianpeng; REN, Yaqi; WANG, Shuguang; QIU, Yejun; YU, Jie. Large-scale synthesis of hybrid metal oxides through metal redox mechanism for high-performance pseudocapacitors. **Scientific Reports**, vol. 6, no. December 2015, p. 1–10, 2016. DOI 10.1038/srep20021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/srep20021>.

REVISIÓN, Supercondensadores; HELENA, Izabella; SOARES, Werneck. Supercapacitores : Revisão Supercapacitors : Review. vol. 2022, p. 1–24, 2022.

RIBEIRO, D.V.; SOUZA, C.A.C; ABRANTES, J.C.C. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado. **RIEM - IBRACON Structures and Materials Journal**, vol. 8, no. 4, p. 529–546, 2015. .

RITTMERYER, Tiago Leite. **Oxidação eletrocatalítica de metanol utilizando eletrodos modificados com Hidróxido de Níquel**. 2014. 38 f. Monografia (Tecnólogo em Química) - Centro de Ciências da Matemática e da Terra Instituto de Química / Departamento de Química Inorgânica (DQI- Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2014.

SARKAR, Jahar; BHATTACHARYYA, Souvik. Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices Minghui. **Archives of Thermodynamics**, vol. 33, no. 4, p. 23–40, 2012. <https://doi.org/10.1002/er>.

SATHIYA, M; PRAKASH, A S; RAMESHA, K; TARASCON, J À M; SHUKLA, A K. V2O5 - anchored carbon nanotubes for enhanced electrochemical energy storage. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 133, p. 16291–16299, 2011. <https://doi.org/10.1021/ja207285b>.

SERRA, Eduardo T.; ORLANDO, Alcir de Faro; MOSSÉ, Acher; MARTINS, Nelson. Armazenamento de energia: situação atual, perspectivas e recomendações. **Comitê De Energia Da Academia Nacional De Engenharia Armazenamento**, , p. 1–46, 2016. .

SHAKIR, Imran; ALMUTAIRI, Zeyad; SHAR, Sahar Saad; NAFADY, Ayman. Nickel hydroxide nanoparticles and their hybrids with carbon nanotubes for electrochemical energy storage applications. **Results in Physics**, vol. 17, no. February, p. 103117, 2020. DOI 10.1016/j.rinp.2020.103117. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103117>.

STUMPP, Martina; DAMTEW, Dominik; STOCK, Daniel; HESS, Kevin; SCHRÖDER, Daniel; SCHLETTWEIN, Derck. Controlled Electrodeposition of Zinc Oxide on Conductive Meshes and Foams Enabling Its Use as Secondary Anode. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 165, no. 10, p. D461–D466, 2018. <https://doi.org/10.1149/2.0941810jes>.

SUN, Wenping; RUI, Xianhong; ULAGANATHAN, Mani; MADHAVI, Srinivasan; YAN, Qingyu. Few-layered Ni(OH)₂ nanosheets for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, vol. 295, p. 323–328, 2015. DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.07.024. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.024>.

SUNDARAM, Manickam Minakshi; BISWAL, Avijit; MITCHELL, David; JONES, Rob; FERNANDEZ, Carlos. Correlation among physical and electrochemical behaviour of nanostructured electrolytic manganese dioxide from leach liquor and synthetic for aqueous asymmetric capacitor. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 18, no. 6, p. 4711–4720, 2016. DOI 10.1039/c5cp07141k. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP07141K>.

TANGGARNJANAVALUKUL, Chan; PHATTTHARASUPAKUN, Nutthaphon; WUTTHIPROM, Juthaporn; KIDKHUNTHOD, Pinit; SAWANGPHRUK, Montree. Charge storage mechanisms of birnessite-type MnO₂ nanosheets in Na₂SO₄ electrolytes with different pH values: In situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy investigation. **Electrochimica Acta**, vol. 273, p. 17–25, 2018. DOI 10.1016/j.electacta.2018.04.022. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.022>.

TANIMOTO, Takahiro; ABE, Hikaru; TOMONO, Kazuaki; NAKAYAMA, Masaharu. Cathodic synthesis of birnessite films for pseudocapacitor application Takahiro. vol. 50, no. 43, p. 61–70, 2013. .

TIAN, Liangliang; XIA, Kaidong; WU, Shenping; CAI, Yanhua; LIU, Hongdong; JING, Xiaolong; YANG, Tong; CHEN, Daidong; BAI, Xue; ZHOU, Min; LI, Lu. Rationally design of 2D branched Ni(OH)₂/MnO₂ hybrid hierarchical architecture on Ni foam for high performance supercapacitors. **Electrochimica Acta**, vol. 307, p. 310–317, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.229>.

VIAN, ANGELO; TAHAN, CARLOS MARCUI VIEIRA; AGUILAR, GUIDO JAVIER ROSTEGUI; COUVIEA, MARCOS ROBERTO; GEMIGNANI, MATHEUS MINGATOS FERNANDES. **Armazenamento de energia: fundamentos, tecnologia e aplicações**. Edgard blü. São Paulo: Blucher, 2021.

VIDOTTI, Marcio; TORRESI, Roberto; TORRESI, Susana I. Córdoba. Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias. **Quim. Nova**, vol. 33, no. 10, p. 2176–2186, 2010. .

WANG, Jian-Gan. Engineering Nanostructured MnO₂ for High Performance Supercapacitors. **Supercapacitor Design and Applications**, 2016. <https://doi.org/10.5772/65008>.

WANG, Joseph. **Analytical Electrochemistry**. Second Edi. New York: 2006, 2006.

WANG, Yaohui; ZHITOMIRSKY, Igor. Cathodic electrodeposition of Ag-doped manganese dioxide films for electrodes of electrochemical supercapacitors. **Materials Letters**, vol. 65, no. 12, p. 1759–1761, 2011. DOI 10.1016/j.matlet.2011.03.074. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.074>.

WANG, Yin Mei; ZHAO, Dan Dan; ZHAO, Yong Qing; XU, Cai Ling; LI, Hu Lin. Effect of electrodeposition temperature on the electrochemical performance of a Ni(OH)₂ electrode. **RSC Advances**, vol. 2, no. 3, p. 1074–1082, 2012. <https://doi.org/10.1039/c1ra00613d>.

WANG, Ziya; WANG, Fengping; TU, Jianhai; CAO, Dong; AN, Xixi; YE, Yaping. Nickel foam supported hierarchical mesoporous MnO₂/Ni(OH)₂ nanosheet networks for high performance supercapacitor electrode. **Materials Letters**, vol. 171, p. 10–13, 2016. DOI 10.1016/j.matlet.2016.02.050. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.050>.

WEI, Weifeng; CUI, Xinwei; CHEN, Weixing; IVEY, Douglas G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. **Chemical Society Reviews**, vol. 40, no. 3, p. 1697–1721, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0cs00127a>.

WU, Liang; LI, Yu; FU, Zhengyi; SU, Bao Lian. Hierarchically structured porous materials: Synthesis strategies and applications in energy storage. **National Science Review**, vol. 7, no. 11, p. 1667–1701, 2020. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa183>.

XI, Yunlong; WEI, Guodong; LI, Junzhi; LIU, Xilong; PANG, Mingjun; YANG, Yu; JI, Yuan; IZOTOV, V. Yu; GUO, Qing; HAN, Wei. Facile synthesis of MnO₂-Ni(OH)₂ 3D Ridge-like Porous Electrode Materials by Seed-induce Method for High-performance Asymmetric Supercapacitor. **Electrochimica Acta**, vol. 233, p. 26–35, 2017a. DOI 10.1016/j.electacta.2017.02.038. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.038>.

XI, Yunlong; WEI, Guodong; LI, Junzhi; LIU, Xilong; PANG, Mingjun; YANG, Yu; JI, Yuan; IZOTOV, V. Yu; GUO, Qing; HAN, Wei. Facile synthesis of MnO₂-

Ni(OH)₂ 3D Ridge-like Porous Electrode Materials by Seed-induce Method for High-performance Asymmetric Supercapacitor. **Electrochimica Acta**, vol. 233, p. 26–35, 2017b. DOI 10.1016/j.electacta.2017.02.038. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.038>.

XIA, Ao; YU, Wanru; YI, Jue; TAN, Guoqiang; REN, Huijun; LIU, Chun. Synthesis of porous δ-MnO₂ nanosheets and their supercapacitor performance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 839, no. March, p. 25–31, 2019. DOI 10.1016/j.jelechem.2019.02.059. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.02.059>.

XIA, Lan; YU, Linpo; HU, Di; CHEN, George Z. Electrolytes for electrochemical energy storage. **Materials Chemistry Frontiers**, vol. 1, no. 4, p. 584–618, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6qm00169f>.

XIE, Jiale; YANG, Pingping; WANG, Yi; QI, Tao; LEI, Yong; LI, Chang Ming. Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions. **Journal of Power Sources**, vol. 401, no. August, p. 213–223, 2018. DOI 10.1016/j.jpowsour.2018.08.090. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.090>.

XU, Guo rong; XIE, Chi peng; WEN, Ya; TANG, An ping; SONG, Hai shen. Mn(OH)₂ electrodeposited on secondary porous Ni nano-architecture foam as high-performance electrode for supercapacitors. **Ionics**, vol. 25, no. 7, p. 3287–3298, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2824-8>.

XU, Guo rong; XIE, Chi peng; WEN, Ya; TANG, An ping; SONG, Hai shen. Mn (OH)₂ electrodeposited on secondary porous Ni nano-architecture foam as high-performance electrode for supercapacitors. **Ionics**, vol. 25, no. 7, p. 3287–3298, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2824-8>.

YAO, Jinhuan; LI, Yanwei; HUANG, Renshu; JIANG, Jiqiong; XIAO, Shunhua; YANG, Jianwen. Crucial role of water content on the electrochemical performance of α-Ni(OH)₂ as an anode material for lithium-ion batteries. **Ionics**, vol. 27, no. 1, p. 65–74, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03793-1>.

YI, Chan Pei; MAJID, Siti Rohana. The Electrochemical Performance of Deposited Manganese Oxide-Based Film as Electrode Material for Electrochemical Capacitor Application. **Semiconductors - Growth and Characterization**. [S. l.: s. n.], 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71957>.

YIBOWEI, Moses Ebiwei; ADEKOYA, Joseph Gbolahan; ADEDIRAN, Adeolu Adesoji; ADEKOMAYA, Oludaisi. Carbon-based nano-filler in polymeric composites for supercapacitor electrode materials: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 28, no. 21, p. 26269–26279, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13589-z>.

YU, Linpo; CHEN, George Z. Ionic liquid-based electrolytes for supercapacitor and supercapattery. **Frontiers in Chemistry**, vol. 7, no. APR, p. 1–15, 2019. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00272>.

YUAN, Du; ZHU, Yun Guang; JIA, Chuankun. Carbon Nanotube-Polymer Composites for Energy Storage Applications. **Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites**, 2016. <https://doi.org/10.5772/63057>.

ZHAO, Chen Zi; ZHAO, Bo Chen; YAN, Chong; ZHANG, Xue Qiang; HUANG, Jia Qi; MO, Yifei; XU, Xiaoxiong; LI, Hong; ZHANG, Qiang. Liquid phase therapy to solid electrolyte–electrode interface in solid-state Li metal batteries: A review. **Energy Storage Materials**, vol. 24, no. July, p. 75–84, 2020. DOI 10.1016/j.ensm.2019.07.026. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.026>.

ZHOU, Dan; NIU, Hao; LIN, Huiming; YANG, Xue; JIANG, He; ZHANG, Ting; WANG, Qian; QU, Fengyu. 3D interconnected networks of a ternary hierarchical carbon nanofiber/MnO₂/Ni(OH)₂ architecture as integrated electrodes for all-solid-state supercapacitors. **RSC Advances**, vol. 6, no. 76, p. 71882–71892, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ra13902g>.

ZHOU, Yecheng; LÓPEZ, Núria. The Role of Fe Species on NiOOH in Oxygen Evolution Reactions. **ACS Catalysis**, vol. 10, no. 11, p. 6254–6261, 2020. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00304>.

ZHU, Zhenye. Electrochemical properties of Ni(OH)₂/MnO₂ on hybrid N-doped carbon structure as high-performance electrode material. **AIP Advances**, vol. 8, no. 7, 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5039408>.

ZICA, Aline Salvino. **Desenvolvimento de eletrodos de nanocompósitos de óxido de grafeno e óxidos metálicos para aplicação em supercapacitores**. 2017. 49 f. 49 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Programa de Pós-graduação em Física - Universidade Federal de Viçosa (UFV), 2017. Available at: <https://locus.ufv.br/handle/123456789/19646>.

ZOU, Chengjun; LI, Zhifeng; WANG, Chunxiang; HONG, Jiabin; CHEN, Jun; ZHONG, Shengwen. Facile electrodeposition route for the fabrication of Ni/Ni(OH)₂ nanocomposite films with different supporting electrolytes and their electrochemical properties. **Chemical Physics Letters**, vol. 793, no. November 2021, p. 139471, 2022. DOI 10.1016/j.cplett.2022.139471. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139471>.

ZOU, Yizhen; WANG, Yuqing; FANG, Zhiqiang; WU, Doudou; YANG, Shishuai; HAO, Zhaomin; LANG, Junwei; DONG, Qingsong. Sulfur Powder as a Reducing Agent to Synthesize the Ni@Ni(OH)₂ Flower-Like Material for Electrochemical Capacitors. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 18, no. 11, p. 7732–7738, 2018. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15549>.

RESULTADOS DA PESQUISA

Artigo publicado:

Journal of Alloys and Compounds 1010 (2025) 178229



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom



Electrochemical study of the Ni(OH)₂/MnO₂ bilayer film obtained by cathodic electrodeposition for application in energy storage devices

M.R. Cunha^a, L. Aguilera^b, R.R. Passos^a, L.A. Pocrifka^{a,*}

^a GEMATA-LEEN, Department of Chemistry, University Federal of Amazonas, Manaus, AM 69077-000, Brazil

^b LPMat, Department of Materials Engineering, University Federal of Amazonas, Manaus, AM 69077-000, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Ni(OH)₂/MnO₂ bilayer films
Electrodeposition
Nickel hydroxide
Manganese oxide
Supercapacitors
Electrochemical performance

ABSTRACT

This study focuses on the preparation and characterization of a Ni(OH)₂/MnO₂ bilayer film, synthesized using the cathodic electrodeposition method on a stainless steel substrate. The formation of the bilayer was confirmed through X-Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Scanning Electron Microscopy (SEM) provided insights into the morphology of the film, while the electrochemical behavior was investigated using Cyclic Voltammetry (CV), Galvanostatic Charge-Discharge (GCD), and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The bilayer material exhibited a significantly higher specific capacity of 331.1 C g⁻¹ at a current density of 0.5 A g⁻¹, surpassing the capacities of individual Ni(OH)₂ (221.6 C g⁻¹) and MnO₂ (180.3 C g⁻¹) films. Notably, the bilayer film demonstrated excellent cycling stability, retaining 97.2 % of its specific capacity after 10,000 cycles at a scan rate of 100 mV s⁻¹. The enhanced electrochemical performance is attributed to the synergistic interaction between the layers, indicating promising potential for applications in energy storage devices, such as supercapacitors. This work underscores the viability of Ni(OH)₂/MnO₂ bilayer films for advancing energy storage technologies.

Participação em eventos:

Eletrodeposição catódica do filme bicamada de Ni(OH)₂/MnO₂ para aplicação em supercapacitores - Evento: Materials for Energy Applications in Amazonas (MMEA-AM) – 2024.

Estudo eletroquímico de MnO₂ para aplicação em supercapacitor – IX Semana de Ciência e Tecnologia do ICE- 2022.

Estudo eletroquímico de β-Ni(OH)₂ para aplicação em supercapacitor híbrido – V Workshop de Química inorgânica – 2022.