



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA (PPGQ)

CRISTIANE GARCIA SILVA

**Estruturas hierárquicas core@shell baseadas em óxido
metálico binário associado a hidróxidos duplos lamelares
derivados de MOFs para aplicação em dispositivos
avançados de armazenamento de energia**

GOIÂNIA

2026



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☐ Dissertação ☒ Tese ☐ Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Cristiane Garcia Silva

3. Título do trabalho

Estruturas hierárquicas core@shell baseadas em óxido metálico binário associado a hidróxidos duplos lamelares derivados de MOFs para aplicação em dispositivos avançados de armazenamento de energia

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Roberto Martins, Professor do Magistério Superior**, em 02/06/2026, às 17:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiane Garcia Silva, Discente**, em 03/06/2026, às 18:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6238659** e o código CRC **5076FB19**.

Referência: Processo nº 23070.021384/2026-13

SEI nº 6238659

CRISTIANE GARCIA SILVA

Estruturas hierárquicas core@shell baseadas em óxido metálico binário associado a hidróxidos duplos lamelares derivados de MOFs para aplicação em dispositivos avançados de armazenamento de energia

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química

Linha de pesquisa: Química de Materiais, Química Inorgânica e Eletroquímica

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Martins

GOIÂNIA

2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Cristiane Garcia

Estruturas hierárquicas core@shell baseadas em óxido metálico binário associado a hidróxidos duplos lamelares derivados de MOFs para aplicação em dispositivos avançados de armazenamento de energia [manuscrito] / Cristiane Garcia Silva. - 2026.

XVIII, 207 f.: 2026

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Martins

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2026.

Apêndice.

Bibliografia.

Inclui: siglas, símbolos, tabelas, gráfico, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Materiais Eletroativos. 2. Estruturas Core@shell. 3. LDHS Derivados de MOF. 4. Dispositivos Avançados de Armazenamento de Energia. I. Martins, Paulo Roberto, orient. II. Título.

CDU 546



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata Nº 1 da sessão de Defesa de Tese de **Cristiane Garcia Silva** que confere o título de **Doutora em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **vinte e um dias do mês de maio de dois mil e vinte e seis**, a partir das **13h30min**, por videoconferência: **meet.google.com/brj-aask-snn**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada ***“Estruturas hierárquicas core@shell baseadas em óxido metálico binário associado a hidróxidos duplos lamelares derivados de MOFs para aplicação em dispositivos avançados de armazenamento de energia”***. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor **Paulo Roberto Martins (IQ/UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora **Danielle Cangussu de Castro Gomes (IQ/UFG)**; Professor Doutor **Juvenal Carolino da Silva Filho (IQ/UFG)**, Professor Doutor **Flávio Colmati Júnior (IQ/UFG)**, e Professor Doutor **Edson Nossol (UFU-IQ)**. Durante a arguição, os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do **trabalho**. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor **Paulo Roberto Martins (IQ/UFG)**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **vinte e um dias do mês de maio de dois mil e vinte e seis**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Roberto Martins, Professor do Magistério Superior**, em 21/05/2026, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flavio Colmati Junior, Professor do Magistério Superior**, em 21/05/2026, às 17:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Danielle Cangussu De Castro Gomes, Professora do Magistério Superior**, em 21/05/2026, às 17:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juvenal Carolino Da Silva Filho, Professor do Magistério Superior**, em 21/05/2026, às 17:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Edson Nossol, Usuário Externo**, em 21/05/2026, às 17:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6200025** e o código CRC **B87A462A**.

Referência: Processo nº 23070.021384/2026-13

SEI nº 6200025

*À toda a minha família, em especial à minha filha
Isabelle, minha eterna gratidão por todo o apoio,
compreensão e incentivo ao longo dessa jornada.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me sustentado em meio as inúmeras circunstâncias vividas ao longo desses últimos anos. Através da proteção diária e amparo nos momentos de maior dificuldade pude perceber e sentir sua misericórdia cercando meu caminho, zelando pela minha vida e me fortalecendo para alcançar mais essa vitória.

À toda minha família, em especial à minha filha Isabelle por toda a paciência, estímulo, sacrifício e companheirismo durante todos esses anos de estudos. Sou extremamente grata pela compreensão e maturidade que demonstrou ao abdicar de inúmeras situações para me apoiar e incentivar a alcançar esse propósito.

Ao meu esposo Eduardo por todo apoio, confiança, dedicação, paciência e companheirismo. Sem dúvida, sua influência e seu incentivo diário me condicionaram a almejar e conquistar mais esse objetivo. Sou extremamente grata por ter sido meu porto seguro durante todos esses anos.

À minha mãe, Elma e meus irmãos, Kamilla e Jonathan, pelas palavras de incentivo e suporte emocional ao longo desses anos. O apoio, cuidado e zelo que tiveram com a minha filha me propiciaram condições de buscar a conclusão dessa etapa. À minha vó Maria Emília que sempre me apoiou, dedicou cuidado e carinho com minha filha nos momentos em que eu estava ausente.

Ao meu orientador professor Dr. Paulo Roberto Martins que me acompanha desde o mestrado. Sou extremamente grata pela credibilidade depositada em mim, pela oportunidade concedida no desenvolvimento desse trabalho, por todos os ensinamentos e incentivos diários durante toda a minha jornada de pós-graduação. Sua confiança, apoio e paciência colaboraram de forma inestimável para o meu progresso e desenvolvimento acadêmico e profissional.

Agradeço ao professor Dr. Hudson Zanin e a doutoranda MSc. Raissa Venâncio da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Unicamp pela colaboração na parte experimental, desenvolvimento intelectual e científico e parceria mútua neste trabalho e na produção do artigo. Ainda, ao professor Dr. Leonardo Moraes da Silva do Laboratório de Eletroquímica Fundamental e Aplicada da Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri pela parceria, colaboração e instruções valiosas que muito contribuíram no trabalho e artigo.

Aos novos colegas, integrantes do grupo de pesquisa, agradeço o auxílio e colaboração em diversas situações. Em especial, Iara, Raylander e Abelardo pelas discussões e trocas relevantes no contexto acadêmico. Certamente tivemos a oportunidade de evoluir e construir juntos um aprendizado que levaremos para toda a vida.

À minha amiga de longa data, Nikaele Sousa, que desde a época da faculdade me acompanha, colabora e incentiva na conclusão da pós-graduação. Obrigada pela sua amizade, pelo auxílio nos momentos de dificuldade, pelas palavras de encorajamento e conforto em meio as adversidades. Aos amigos, Eliene e João Fabrício, gratidão pelas palavras de apoio, companhia e orações durante todos esses anos de amizade.

À Universidade Federal de Goiás, ao Instituto de Química e a todos os docentes, técnicos de laboratórios e do setor administrativo pela assistência prestada.

Aos membros da banca que gentilmente aceitaram o convite para compor a banca examinadora e dedicaram seu tempo na avaliação e valiosa colaboração com este trabalho.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro e apoio ao desenvolvimento dessa pesquisa.

Por fim, meus sinceros agradecimentos a todos que participaram e contribuíram de maneira direta e indireta para o desenvolvimento e êxito deste trabalho.

*“Os grandes feitos são conseguidos não pela
força, mas pela perseverança.”*

Samuel Johnson

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE EQUAÇÕES.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
Capítulo 1 - Introdução	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Sistemas de Armazenamento de Energia	5
1.1.1. Baterias.....	9
1.1.2. Supercapacitores	11
1.1.3. Dispositivos Supercapacitores	23
1.2. Óxidos Metálicos Binários	26
1.3. Estruturas Metal-orgânicas.....	29
1.4. Hidróxidos Duplos Lamelares	32
1.5. Otimização dos Processos de Sínteses	36
1.6. Estruturas Hierárquicas Core@shell	37
Capítulo 2 - Objetivos	43
2. OBJETIVOS	44
2.1. Objetivos Gerais.....	44
2.2. Objetivos Específicos.....	44
Capítulo 3 – Procedimento Experimental.....	45
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
3.1. Síntese do Óxido Metálico Binário	46
3.2. Sínteses de Hidróxidos Duplos Lamelares Derivados de MOF	47
3.3. Obtenção das Estruturas Hierárquicas Core@shell	48
3.4. Métodos de Caracterização	49
3.4.1. Análise Termogravimétrica.....	49
3.4.2. Difratomia de Raios X	50
3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	50
3.4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	51
3.4.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	51

3.5.	Medidas Eletroquímicas.....	52
3.5.1.	Voltametria Cíclica	52
3.5.2.	Carga e Descarga Galvanostática.....	52
3.5.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	53
3.6.	Montagem do Dispositivo Supercapacitor Híbrido	53
Capítulo 4 – Estrutura hierárquica core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH.....		56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1.	Análise Termogravimétrica.....	57
4.2.	Difratometria de Raios X	59
4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura	64
4.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	68
4.5.	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X	73
4.6.	Medidas Eletroquímicas.....	79
4.6.1.	Estudos Voltamétricos	79
4.6.2.	Estudo da Velocidade de Varredura.....	82
4.6.3.	Carga e Descarga Galvanostática.....	88
4.6.4.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	98
4.7.	Desempenho Eletroquímico do Dispositivo Supercapacitor Híbrido de NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH//AC.....	104
4.8.	CONCLUSÃO	110
Capítulo 5 – Estrutura hierárquica core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH. 115		115
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	116
5.1.	Análise Termogravimétrica.....	116
5.2.	Difratometria de Raios X	117
5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura	121
5.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	125
5.5.	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X	129
5.6.	Medidas Eletroquímicas.....	136
5.6.1.	Estudos Voltamétricos	136
5.6.2.	Estudo da Velocidade de Varredura.....	139
5.6.3.	Carga e Descarga Galvanostática.....	142
5.6.4.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	151
5.7.	CONCLUSÃO	154
Capítulo 6 – Conclusões Finais e Perspectivas Futuras.....		159
6.	CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	160

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas	162
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	163
APÊNDICE A (Informações adicionais).....	193
APÊNDICE B (Trabalhos publicados como 1º autor).....	198
APÊNDICE C (Trabalhos publicados em colaboração)	200
SÚMULA CURRICULAR	205

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Diagrama de Ragone de dispositivos convencionais de armazenamento de energia. Adaptado de How et al. A review on the binder-free electrode fabrication for electrochemical energy storage devices. Journal of Energy Storage, 51 (2022) 104324, Copyright 2025, permitido por Elsevier [40].	7
Figura 1.2: Diagrama mostrando a taxonomia dos sistemas de armazenamento de energia. Adaptado de Tahir et al. Recent advances in metal organic framework (MOF) as electrode material for super capacitor: A mini review. Journal of Energy Storage, 47 (2022) 103530, Copyright 2025, permitido por Elsevier [44].	8
Figura 1.3: Esquema representativo do processo de descarga de uma bateria convencional de íons Li. Adaptado de Afif et al. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. Journal of Energy Storage, 25 (2019) 100852, Copyright 2025, permitido por Elsevier [43].	10
Figura 1.4: Representação esquemática de um sistema de armazenamento de energia baseado em material EDLC. Adaptado de Chen et al. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. National Science Review, 4 (2017) 453-489, Copyright 2025, permitido por Creative Commons [62].	13
Figura 1.5: Representação esquemática de um sistema de armazenamento de energia com material pseudocapacitor. Adaptado de Chen et al. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. National Science Review, 4 (2017) 453-489, Copyright 2025, permitido por Creative Commons [62].	15
Figura 1.6: Mecanismos de pseudocapacitância: (A) Pseudocapacitância redox (ex. $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). (B) Pseudocapacitância de intercalação (ex. Nb_2O_5). (C) Pseudocapacitância de dopagem (ex. polipirrol) e (D) Pseudocapacitância de deposição subpotencial (ex. deposição do Pb na superfície de um eletrodo de Au). Adaptado de Noori et al. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. Chemical Society Reviews, 48 (2019) 1272-1341, Copyright 2025, permitido por Royal Society of Chemistry [69].	17
Figura 1.7: Mecanismos de armazenamento de energia e assinaturas eletroquímicas (perfis voltamétricos e curvas GCD) dos materiais de: Capacitância de dupla camada elétrica (A-C); Pseudocapacitor redox de superfície (D-F); Pseudocapacitor de intercalação (G-I) e Reações faradaicas do tipo bateria (J-L). Adaptado de Chodankar	

et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. Small, 16 (2020) 1-35, Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [67].	19
Figura 1.8: Curvas de descarga galvanostática para vários tipos de materiais pseudocapacitivos: pseudocapacitância extrínseca (nano - LiCoO_2), pseudocapacitância redox ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e pseudocapacitância de intercalação ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) em comparação com o material de bateria (bulk LiCoO_2). Adaptado de Chodankar et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. Small, 16 (2020) 1-35, Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [67].	22
Figura 1.9: Esquema representativo dos dispositivos supercapacitores. Fonte: Autoria própria (2025).	23
Figura 1.10: Estrutura cristalina da célula unitária do NiCo_2O_4 na estrutura espinélio. Adaptado de Wang et al. Morphology evolution of urchin-like NiCo_2O_4 nanostructures and their applications as pseudocapacitors and photoelectrochemical cells. Journal of Materials Chemistry, 22 (2012) 21647-21653, Copyright 2025, permitido por Royal Society of Chemistry [106].	27
Figura 1.11: Representação da estrutura cristalina do ZIF-67 (A). Imagens SEM e TEM do ZIF-67 (B). Em (A) Adaptado de Matatagui et al. Improving Sensitivity of a Chemoresistive Hydrogen Sensor by Combining ZIF-8 and ZIF-67 Nanocrystals. Proceedings, 1 (2017) 462, Copyright 2025, permitido sob os termos da Licença Creative Commons [120]. Em (B) Adaptado de Chen et al. Large-Area Crystalline Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. Angewandte Chemie, 133 (2021) 14243-14249, Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [117].	31
Figura 1.12: Representação da estrutura octaédrica dos LDHs com cátions metálicos ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) coordenados a íons hidroxila e ânions/moléculas de água presentes na região interlamelar. Adaptado de Abdallah et al. Applications of layered double hydroxides in sample preparation: A review. Microchemical Journal, 192 (2023) 108916, Copyright 2025, permitido por Elsevier [138].	33
Figura 1.13: Representação dos tipos de estruturas core@shell com base na morfologia. Adaptado de Das et al. Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO_2 . Chemical	

Society Reviews, 49 (2020) 2937-3004, Copyrigh 2025, permitido sob os termos da Licença Creative Commons [169].	40
Figura 4.1: Curvas termogravimétricas com DrTGA do ZIF-67 (A) e CoNi-LDH (B) na forma de pó, obtidas na faixa de aquecimento de ± 25 a 700 °C em atmosfera de ar sintético. No detalhe: Curvas das TGAs do ZIF-67 (A) e CoNi-LDH (B) com a análise térmica diferencial (DTA).	58
Figura 4.2: Difrátogramas de raios X do ZIF-67, CoNi-LDH, NiCo ₂ O ₄ na forma de pó e do NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH na forma de filme.	60
Figura 4.3: Imagens SEM das amostras de NiCo ₂ O ₄ (A-B); CoNi-LDH (C-D) e NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH (E-F) em diferentes graus de magnificação (faixa de 5.000x a 60.000x) apresentadas nas escalas de 1 μ m e 100 nm. Em (G) imagem de mapeamento elementar por EDS da amostra core@shell de NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH.	65
Figura 4.4: Imagens TEM do NiCo ₂ O ₄ (A); CoNi-LDH (B) e NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH (C).	69
Figura 4.5: Imagens TEM das amostras de NiCo ₂ O ₄ (A); CoNi-LDH (C) e NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH (E). Imagens HRTEM do NiCo ₂ O ₄ (B); CoNi-LDH (D) e NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH (F). SAED para NiCo ₂ O ₄ (G); CoNi-LDH (H) e NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH (I).	70
Figura 4.6: Diagrama representativo do processo de fotoemissão de elétron: absorção de um fóton (fotoionização) e emissão de um fotoelétron. Adaptado de Watts JF, Wolstenholme J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. Wiley Books, 2ª Edition. England (2019). Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [231].	74
Figura 4.7: Espectros de pesquisa de XPS das amostras de CoNi-LDH e NiCo ₂ O ₄ na forma de pó e do NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH na forma de filme.	75
Figura 4.8: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões do Ni 2p e Co 2p para amostras de NiCo ₂ O ₄ (A-B) e CoNi-LDH (C-D) na forma de pó e NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH (E-F) na forma de filme.	76
Figura 4.9: Espectros de XPS de alta resolução para as transições de O1s das amostras de NiCo ₂ O ₄ e CoNi-LDH na forma de pó e do NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH na forma de filme.	78

Figura 4.10: Voltamogramas cíclicos para NiCo_2O_4 (A), CoNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (C), obtidos a 20 mV s^{-1} em $\text{KOH}_{(\text{aq})} 1 \text{ mol L}^{-1}$. Em (D) comparativo dos perfis voltamétricos do 50º Ciclo dos materiais analisados.....	81
Figura 4.11: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de NiCo_2O_4 (A), CoNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (C) nas velocidades de varredura ($5 - 50 \text{ mV s}^{-1}$) na janela de potencial $-0,10 \text{ V}$ a $+0,60 \text{ V}$ em $\text{KOH}_{(\text{aq})} 1 \text{ mol L}^{-1}$. No detalhe dos gráficos: relação $\log(i)$ vs $\log(v)$	84
Figura 4.12: Curvas de carga e descarga galvanostática dos materiais de NiCo_2O_4 (A), CoNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (C) obtidas através da variação das densidades de corrente de $1,0$ a $20,0 \text{ A g}^{-1}$ na janela de potencial de $0,0 \text{ V}$ a $+0,46 \text{ V}$. Comparação das curvas de carga e descarga dos materiais de NiCo_2O_4 , CoNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$ (D).....	90
Figura 4.13: Capacidade específica (mAh g^{-1}) dos materiais de NiCo_2O_4 , CoNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ em função das densidades de corrente (A g^{-1}) aplicadas....	93
Figura 4.14: Teste de durabilidade de ciclos contendo o resultado da capacidade específica e retenção de capacidade do material da estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ ao longo de 10.000 ciclos de GCD a $20,0 \text{ A g}^{-1}$ em $\text{KOH}_{(\text{aq})} 1 \text{ mol L}^{-1}$	95
Figura 4.15: Diagrama de Nyquist (A) para NiCo_2O_4 , CoNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$. Em (B) modelo de circuito elétrico equivalente simulado para os materiais de eletrodo. Inserção: Diagrama de Nyquist em altas frequências para NiCo_2O_4 , CoNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$. Nota para as correspondências: R_1 = resistência da solução (R_Ω); R_2 = resistência a transferência de carga externa; R_3 = resistência a transferência de carga interna; C_1 e C_2 = pseudocapacitância externa e interna, respectivamente; W_{s1} = elemento Warburg short (W_s).	101
Figura 4.16: Estudos eletroquímicos do dispositivo híbrido de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$ em eletrólito aquoso de $\text{KOH} 1,0 \text{ mol L}^{-1}$: Voltamogramas cíclicos a 1 mV s^{-1} variando a janela de potencial de $0,4$ a $1,4 \text{ V}$ (A). Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (1 a 100 mV s^{-1}) na janela de potencial de $1,2 \text{ V}$ (B). Curvas de carga-descarga galvanostática a $0,1 \text{ mA}$ na janela de potencial de $0,4$ a $1,2 \text{ V}$ (C). Diagrama de Ragone, com detalhe de LED vermelha acesa através do dispositivo híbrido $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$ (D). Espectros de EIS obtidos para o	

dispositivo híbrido $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$: Diagramas de Nyquist (E) e diagramas de Bode fase (F) no intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz.....	105
Figura 5.1: Curvas termogravimétricas com DrTGA dos materiais de Mn-ZIF-67 (A) e CoMnNi-LDH (B) na forma de pó, obtidas na faixa de aquecimento de ± 25 a 700°C em atmosfera de ar sintético. No detalhe: Curvas das TGAs do Mn-ZIF-67 (A) e CoMnNi-LDH (B) com a análise térmica diferencial (DTA).....	116
Figura 5.2: Difrátogramas de raios X do Mn-ZIF-67, CoMnNi-LDH , NiCo_2O_4 na forma de pó e do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ na forma de filme.	118
Figura 5.3: Imagens de SEM das amostras de NiCo_2O_4 (A-B); CoMnNi-LDH (C-D) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (E-F) em diferentes graus de magnificação (faixa de $5.000\times$ a $30.000\times$) apresentadas nas escalas de $1\ \mu\text{m}$ e $100\ \text{nm}$	122
Figura 5.4: Imagens de TEM do CoMnNi-LDH (A) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (B).	125
Figura 5.5: Imagens de TEM e HRTEM das amostras de CoMnNi-LDH (A-B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (C-D). SAED para CoMnNi-LDH (E) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (F).	127
Figura 5.6: Espectros de pesquisa de XPS das amostras de NiCo_2O_4 e CoMnNi-LDH na forma de pó e do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ na forma de filme.	129
Figura 5.7: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões do Ni 2p, Co 2p e Mn 2p para amostras de CoMnNi-LDH (A-B-E) na forma de pó e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (C-D-F) na forma de filme.	132
Figura 5.8: Espectros de XPS de alta resolução para as transições de O1s das amostras de NiCo_2O_4 e CoMnNi-LDH na forma de pó e do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ na forma de filme.	135
Figura 5.9: Voltamogramas cíclicos para NiCo_2O_4 (A), CoMnNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (C), obtidos a $20\ \text{mV s}^{-1}$ em $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ $1\ \text{mol L}^{-1}$. Em (D) comparativo dos perfis voltamétricos do 50º Ciclo dos materiais analisados.....	137
Figura 5.10: Comparativo das curvas voltamétricas do 50º ciclo de varredura a uma velocidade de $20\ \text{mV s}^{-1}$ para os materiais de NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH , $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$, CoNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$	139
Figura 5.11: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CoMnNi-LDH (A) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (B) nas velocidades de varredura ($5 - 50\ \text{mV s}^{-1}$) na janela	

de potencial -0,10 V a +0,60 V em $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1} . No detalhe dos gráficos: relação $\log(i)$ vs $\log(v)$	140
Figura 5.12: Curvas de carga e descarga galvanostática dos materiais de NiCo_2O_4 (A), CoMnNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (C) obtidas através da variação das densidades de corrente de 1,0 a 20,0 A g^{-1} na janela de potencial de 0,0 V a +0,46 V. Em (D) comparação das curvas de carga e descarga dos materiais de NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ a 1 A g^{-1}	143
Figura 5.13: Capacidade específica (mAh g^{-1}) dos materiais de NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ em função das densidades de corrente (A g^{-1}) aplicadas.....	144
Figura 5.14: Teste de durabilidade de ciclos contendo o resultado da capacidade específica e retenção de capacidade do material da estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ ao longo de 10.000 ciclos de GCD a 20,0 A g^{-1} em $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1}	146
Figura 5.15: Fotografias das células eletroquímicas empregadas nos testes de durabilidade (10.000 ciclos GCD) dos materiais de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (A) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (B).	148
Figura 5.16: Comparativo dos voltamogramas cíclicos, obtidos a 20 mV s^{-1} em $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1} , para as heteroestruturas core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ antes e após 10.000 ciclos de GCD.....	149
Figura 5.17: Diagrama de Nyquist (A) para NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$. Inserção: Diagrama de Nyquist em altas frequências para NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$. Em (B) modelo de circuito elétrico equivalente simulado para os materiais de eletrodo. Nota para as correspondências: R_1 = resistência da solução (R_Ω); R_2 = resistência a transferência de carga externa; R_3 = resistência a transferência de carga interna; C_1 e C_2 = pseudocapacitância externa e interna, respectivamente; W_{s1} = elemento Warburg short (W_s).....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Distâncias basais relacionadas aos planos de reflexão localizados em regiões 2θ dos difratogramas de raios X das amostras de CoNi-LDH, NiCo ₂ O ₄ e NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH.....	61
Tabela 4.2: Energias de ligação dos espectros XPS de alta resolução das amostras de NiCo ₂ O ₄ , CoNi-LDH e NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH nas regiões do Ni 2p e Co 2p.....	77
Tabela 4.3: Comparativo dos desempenhos eletroquímicos de materiais de eletrodo à base de NiCo ₂ O ₄ ou CoNi-LDH descritos na literatura.	96
Tabela 5.1: Distâncias basais relacionadas aos planos de reflexão localizados em regiões 2θ dos difratogramas de raios X das amostras de CoMnNi-LDH, NiCo ₂ O ₄ e NiCo ₂ O ₄ @CoMnNi-LDH.	119
Tabela 5.2: Energias de ligação dos espectros XPS de alta resolução das amostras de NiCo ₂ O ₄ , CoMnNi-LDH e NiCo ₂ O ₄ @CoMnNi-LDH nas regiões do Ni 2p, Co 2p e Mn 2p.	133
Tabela 5.3: Comparativo dos desempenhos eletroquímicos de materiais de eletrodo à base de NiCo ₂ O ₄ ou CoMnNi-LDH descritos na literatura.	150

LISTA DE EQUAÇÕES

$E_{Bat} = \frac{1}{m} (IU_{\max} t) \times \gamma_{Bat}$ (1)	55
$P = \frac{E_{Bat}}{\Delta t}$ (2)	55
$n\lambda = 2d \sin \theta$ (3)	59
$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$ (4)	60
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ (5)	66
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (6)	66
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ (7)	66
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCo}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (8)	66
$\text{NiCo}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 12 \text{O}_2 \Delta \text{NiCo}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + (2 + n)\text{H}_2\text{O}$ (9)	66
$E_k = h\nu - E_b - \Phi$ (10)	74
$\text{NiCo}_2\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiOOH} + 2\text{CoOOH} + \text{e}^-$ (11)	82
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (12)	82
$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (13)	82
$\text{CoOOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (14)	82
$i = av^b$ (15)	86
$\log(i) = b \times \log(v) + \log a$ (16)	86
$C_s = \frac{i\Delta t}{m} \cdot \frac{(1000)}{(3600)}$ (17)	92
$C = \frac{C_s}{\Delta V} \cdot \frac{(3600)}{(1000)}$ (18)	92
$I = I_{pc} + I_F = C_{pc} \nu \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta U}{R_s C_{pc} \nu}\right) \right] + I_{0(\text{OER})} \exp\left[\frac{\alpha_{(\text{OER})} F (U - U_0)}{RT}\right]$ (19)	106
$\gamma_{Bat} = \frac{\int_0^t U(t) dt}{U_{\max} \Delta t}$ (20)	107
$\text{NiCo}_2\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiOOH} + 2\text{CoOOH} + \text{e}^-$ (21)	138
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (22)	138
$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (23)	138
$\text{CoOOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CoO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ (24)	138

$\text{Mn(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	(25).....	138
$\text{MnOOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	(26)	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Carvão ativado (do inglês Activated Carbon)
ASC	Supercapacitor Assimétrico (do inglês Asymmetric Supercapacitor)
CNT	Nanotubos de Carbono (do inglês Carbon Nanotubes)
CV	Voltametria Cíclica (do inglês Cyclic Voltammetry)
DrTGA	Análise Termogravimétrica Derivada (do inglês Derivative Thermogravimetric Analysis)
DTA	Análise Térmica Diferencial (do inglês Differential Thermal Analysis)
EDLC	Capacitor Eletroquímico de Dupla Camada (do inglês Electrochemical Double-Layer Capacitor)
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia (do inglês Energy Dispersive Spectroscopy)
EESD	Dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica (do inglês Electrochemical energy storage devices)
E_f	Potencial final
E_i	Potencial inicial
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy)
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
ESR	Resistência em Série Equivalente (do inglês equivalent series resistance)
FLW	Warburg de comprimento finito (do inglês finite length Warburg)
FSW	Warburg de espaço finito (do inglês finite space Warburg)
FWHM	Largura à meia altura (do inglês Full Width at Half Maximum)

GCD	Carga e Descarga Galvanostática (do inglês Galvanostatic Charge-Discharge)
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta resolução (do inglês High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
HSC	Supercapacitor híbrido (do inglês Hybrid Supercapacitor)
i_{pa}	Corrente de pico anódico
i_{pc}	Corrente de pico catódico
LDH	Hidróxido Duplo Lamelar (do inglês Layered Double Hydroxide)
LIHSs	Supercapacitores Híbridos de Íons Lítio (do inglês Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors)
MOF	Estrutura metal-orgânicas (do inglês Metal-organic Framework)
NF	Espuma de níquel (do inglês nickel foam)
OER	Reação de evolução de oxigênio (do inglês Oxygen evolution reaction)
rpm	Rotação por minuto
SAED	Difração de Elétrons de Área Seleccionada (do inglês Selected Area Electron Diffraction)
SC	Supercapacitor (do inglês supercapacitor)
SED	Detecção de Elétrons Secundários (do inglês Secondary Electron Detection)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês Scanning Electron Microscopy)
SI	Sistema Internacional de Unidades
SSC	Supercapacitor Simétrico (do inglês Symmetric Supercapacitor)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês Transmission Electron Microscopy)
TG	Termogravimétricos (do inglês thermogravimetric)

TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês thermogravimetric analysis)
TMOs	Óxidos Metálicos de Transição (do inglês Transition Metal Oxides)
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (do inglês X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Difração de Raios X (do inglês X-Ray Diffraction)
ZIF	Estrutura de Imidazolato Zeolítico (do inglês Zeolitic Imidazolate Framework)

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom (Unidade de comprimento, onde $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$)
A	Ampère (Unidade de medida de corrente elétrica no SI)
C	Coulomb (Unidade de Carga Elétrica no SI)
cm	Centímetro (Unidade de comprimento, onde $1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$)
eV	Elétron-volt (Unidade de energia)
F	Farad (Unidade de capacitância)
g	Gramma (Unidade massa)
h	Hora (Unidade de tempo, onde $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$)
Hz	Hertz (Unidade de frequência)
kg	Quilograma (Unidade de massa no SI)
kHz	Quilohertz (Unidade de frequência, onde $1 \text{ kHz} = 1 \times 10^3 \text{ Hz}$)
kV	Quilovolt (Unidade de tensão elétrica)
kW	QuiloWatt (Unidade de potência elétrica)
mA	Miliampere (Unidade de Corrente Elétrica, onde $1 \text{ mA} = 1 \times 10^{-3} \text{ A}$)
mAh g⁻¹	Miliampere hora / grama (Unidade de Capacidade específica)
mg	Miligramas (Unidade de massa, onde $1 \text{ mg} = 1 \times 10^{-3} \text{ g}$)
mL	Mililitro (Unidade de volume, onde $1 \text{ mL} = 1 \times 10^{-3} \text{ L}$)
mm	Milímetro (Unidade de comprimento, onde $1 \text{ mm} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$)
mmol	Milimol (Quantidade de matéria, onde $1 \text{ mmol} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$)
mol	Quantidade de matéria
mV	Milivolt (Unidade de Tensão Elétrica ou Diferença de Potencial Elétrico, onde $1 \text{ mV} = 1 \times 10^{-3} \text{ V}$)
mΩ	Miliohm (Unidade de resistência elétrica)
nm	Nanômetro (Unidade de comprimento, onde $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$)
°C	Graus Celsius (Unidade de temperatura na escala Celsius)

s	Segundo (Unidade de tempo)
V	Volt (Unidade de Tensão Elétrica ou Diferença de Potencial Elétrico)
W	Watt (Unidade de potência)
Wh	Watt-hora (Unidade de energia)
μL	Microlitro (Unidade de volume, onde $1\ \mu\text{L} = 1 \times 10^{-6}\ \text{L}$)
μm	Micrómetro (Unidade de comprimento, onde $1\ \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}\ \text{m}$)

RESUMO

Fundamentado pelo aumento dos índices de consumo, associado a preocupação com a escassez das fontes de energia, este trabalho propicia alternativas de materiais eletroativos para a composição de dispositivos avançados de armazenamento de energia. Posto isto, nesta tese foi proposta uma metodologia de obtenção de estruturas core@shell empregando NiCo_2O_4 e LDHs derivados de MOF. Nessa perspectiva, estruturas de ZIF-67 e Mn-ZIF-67 serviram, respectivamente, como modelo para obtenção de CoNi-LDH e CoMnNi-LDH, ambos empregados na constituição das heteroestruturas core@shell. Para tanto, NiCo_2O_4 com morfologia semelhante a ouriço-do-mar serviu como núcleo interno para ancorar nanofolhas de CoNi-LDH, bem como forneceu suporte para nanofolhas ultrafinas de CoMnNi-LDH. Por meio de análises de difração de Raios X em conjunto com imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Trasmmissão ficou comprovado a efetividade dos processos de obtenção das estruturas tipo core@shell. Os espectros de XPS apontaram em todas as amostras a ocorrência de íons metálicos com estados de oxidação ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$). Nas amostras contendo CoMnNi-LDH foram identificados íons manganês com estados de oxidação ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), sendo que os múltiplos estados redox viabilizaram as transferências de elétrons e contribuíram significativamente para o aumento da condutividade dos materiais. Como resultado, o material core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ exibiu valores de capacidade específica de $81,82 \text{ mAh g}^{-1}$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$ e retenção de capacidade de 77,6% ao final de 10.000 ciclos consecutivos de carga e descarga a $20,0 \text{ A g}^{-1}$. Tais evidências demonstram a excelente estabilidade cíclica e desempenho eletroquímico aprimorado exibido pelo material core@shell, onde as contribuições de transferência de carga e difusionais do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ aliadas ao arranjo ordenado da estrutura core@shell resultaram em uma cooperação enérgica capaz de melhorar significativamente as características eletroquímicas gerais do material. Ainda, o dispositivo supercapacitor híbrido de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}//\text{AC}$ alcançou uma densidade de potência máxima de 1.198 W kg^{-1} , mantendo um único LED aceso por mais de 5 minutos, destacando a excelente potencialidade do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ na composição de eletrodos positivos de dispositivos avançados de armazenamento de energia que exigem alto

desempenho de potência. Ademais, a inserção de íons Mn na composição do Mn-ZIF-67 e posterior obtenção do CoMnNi-LDH viabilizou o aprimoramento eletroquímico do material da heteroestrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH quando comparado ao NiCo₂O₄@CoNi-LDH. Os vários canais nanoporosos do hidróxido trimetálico possibilitaram uma melhor difusão de íons e os múltiplos sítios redox ampliaram a área de superfície eletroativa, levando consequentemente ao aumento da condutividade elétrica e melhora da cinética de reação. Como resultado, a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH exibiu uma capacidade específica de 139,42 mAh g⁻¹ a 1,0 A g⁻¹ e uma boa retenção de capacidade de carga (51,6%) mesmo após 10.000 ciclos consecutivos de carga e descarga a 20,0 A g⁻¹.

Palavras-chave: materiais eletroativos; estruturas core@shell; LDHs derivados de MOF; dispositivos avançados de armazenamento de energia.

ABSTRACT

Based on rising consumption rates coupled with concerns about energy scarcity, this work explores alternative electroactive materials for the composition of advanced energy storage devices. Given this, this thesis proposes a methodology for obtaining core@shell structures using NiCo_2O_4 and MOF-derived LDHs. From this perspective, ZIF-67 and Mn-ZIF-67 structures served as models for obtaining CoNi-LDH and CoMnNi-LDH, respectively, both of which were used in the construction of core@shell heterostructures. To that end, NiCo_2O_4 with a morphology similar to sea urchins served as an inner core to anchor CoNi-LDH nanosheets, as well as providing support for ultrathin CoMnNi-LDH nanosheets. Through X-ray diffraction analysis combined with Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy images, the effectiveness of the processes for obtaining core@shell type structures was proven. XPS spectra indicated the occurrence of metallic ions with oxidation states ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ and $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) in all samples. In samples containing CoMnNi-LDH, manganese ions with oxidation states ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) were identified, and the multiple redox states enabled electron transfers and contributed significantly to increasing the conductivity of the materials. As a result, the $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ core@shell material exhibited specific capacity values of 81.82 mAh g^{-1} at 1.0 A g^{-1} and capacity retention of 77.6% after 10,000 consecutive charge–discharge cycles at 20.0 A g^{-1} . Such evidence demonstrates the excellent cyclic stability and enhanced electrochemical performance exhibited by the core@shell material, where the charge transfer and diffusional contributions of $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ coupled with the ordered arrangement of the core@shell structure resulted in an energetic cooperation capable of significantly improving the overall electrochemical characteristics of the material. Furthermore, the $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$ hybrid supercapacitor device achieved a maximum power density of $1,198 \text{ W kg}^{-1}$, keeping a single LED on for more than 5 minutes, highlighting the excellent potential of $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ in the composition of positive electrodes of advanced energy storage devices requiring high power performance. Furthermore, the insertion of Mn ions into the composition of Mn-ZIF-67 and the subsequent production of CoMnNi-LDH enabled the electrochemical improvement of the $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ core@shell heterostructure material

when compared to $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$. The various nanoporous channels of trimetallic hydroxide enabled better ion diffusion, and the multiple redox sites expanded the electroactive surface area, consequently leading to increased electrical conductivity and improved reaction kinetics. As a result, the $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ core@shell structure exhibited a specific capacity of $139.42 \text{ mAh g}^{-1}$ at 1.0 A g^{-1} and good charge capacity retention (51.6%) even after 10,000 consecutive charge and discharge cycles at 20.0 A g^{-1} .

Keywords: electroactive materials; core@shell structures; MOF-derived LDHs; advanced energy storage devices.

Capítulo 1 - Introdução

1. INTRODUÇÃO

A busca contínua por desenvolvimento tecnológico atrelada as necessidades emergentes da sociedade moderna têm colaborado de maneira ostensiva para a degradação dos recursos não renováveis [1]. As fontes de energia não renováveis apresentam limitação quanto a sua disponibilidade, além de serem constantemente associadas a desafios ambientais, em especial aqueles ligados as emissões de gases de efeito estufa. Dessa maneira, esforços contínuos têm sido empreendidos para atenuar os impactos ambientais e propiciar um futuro energético estável e sustentável. O emprego de fontes de energias renováveis, incluindo energia solar, eólica e hídrica tem sido amplamente difundida e utilizada por diversos países. Entretanto, as características intermitentes ligadas à sua disponibilidade temporal e precária forma de armazenamento da energia produzida, condiciona a mobilização de pesquisas com foco em sistemas de armazenamento de energia eficientes [2–4].

Os dispositivos de armazenamento de energia são indispensáveis na rotina diária da sociedade, suprindo as necessidades e demandas de aparelhos eletroeletrônicos e veículos elétricos. Contudo, a obtenção de sistemas de armazenamento de energia altamente eficazes esbarra na dificuldade de produção de dispositivos que contemple todas as qualificações necessárias ao seu bom desempenho, como alta capacidade de carga, elevada velocidade de carregamento e longos ciclos de vida [5,6]. Os supercapacitores (SCs) surgiram com intuito de suprir com versatilidade essa demanda, visto que esses dispositivos possuem elevada capacidade de retenção de carga, altos valores de capacitância específica e vida útil extensa podendo suportar vários ciclos de carga e descarga [7–9].

A otimização dos processos de obtenção dos materiais eletroativos empregados nos supercapacitores constitui uma etapa essencial para o seu desempenho satisfatório. Assim, apropriando-se de suas características favoráveis, tais como baixo custo, alta estabilidade eletroquímica, boa condutividade e disponibilidade de sítios eletroativos, os óxidos metálicos binários têm sido considerados candidatos promissores para a composição de eletrodos positivos de supercapacitores. Em decorrência de seus múltiplos estados de oxidação, os óxidos metálicos binários são capazes de participar de várias reações redox, o que resulta no aumento da transferência de elétrons e como consequência na melhoria de seu desempenho eletroquímico [10–12].

Entre os óxidos metálicos binários, o NiCo_2O_4 se destaca como material alternativo de alta condutividade elétrica, ambientalmente seguro e viável. Diferentes morfologias podem ser obtidas para NiCo_2O_4 a depender do processo de síntese e reagentes selecionados [13], tais como estruturas mesoporosas na forma de flores [14], nanoagulhas [15], nanoplacas [16], nanofolhas [12] e nanobastões [17]. Por exemplo, Zhao et al. [18] prepararam nanofolhas de NiCo_2O_4 em tecido de carbono por processo de eletrodeposição catódica, cuja capacidade de carga foi estimada em $527,0 \text{ C g}^{-1}$. Recentemente, Kavinkumar et al. [19] descreveram a obtenção de uma nanoestrutura porosa de $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{RGO}$ ancorada em espuma de níquel, com morfologia semelhante a um ouriço, cuja capacitância específica foi 1.348 F g^{-1} a $1,0 \text{ A g}^{-1}$ e retenção de 92,3% após 5.000 ciclos. Nesse sentido, dependendo da natureza do processo de síntese, do eletrólito utilizado e das condições experimentais aplicadas, materiais à base de metais podem ser empregados com sucesso na composição de dispositivos de armazenamento de energia.

A ascensão do emprego dos materiais porosos dentro da área de armazenamento de energia tem viabilizado o desenvolvimento de estruturas metal-orgânicas (MOFs), cujas características propiciam alta porosidade, ampla área superficial e possibilidade de controle de composição e estrutura [20,21]. A incontestável importância dos MOFs no contexto científico foi inclusive atestada e reconhecida recentemente através do Prêmio Nobel de Química de 2025 concedido aos cientistas Susumu Kitagawa (Japão), Richard Robson (Reino Unido) e Omar Yaghi (Jordânia), cujas pesquisas evidenciaram materiais cristalinos e porosos capazes de capturar, armazenar e filtrar gases e outras substâncias químicas. O reconhecimento dos trabalhos voltados para os MOFs reforça a importância da pesquisa dos materiais avançados no contexto de inovação, sustentabilidade e impacto direto no enfrentamento dos desafios globais [22,23].

Dentre os inúmeros materiais pertencentes a classe dos MOFs, as estruturas de imidazolatos zeolíticos (ZIFs), quando empregadas como moldes para obtenção de outros materiais atuam como modelo ideal para projetar compostos de propriedades distintas [24]. De fato, o ZIF-67 tem sido utilizado no preparo de sulfetos metálicos [25], óxidos bimetálicos [26] e hidróxidos duplos lamelares [27].

Os hidróxidos duplos lamelares (LDHs, do inglês Layered Double Hydroxides), ao longo dos anos, tem se destacado como materiais promissores em

supercapacitores, devido seus múltiplos estados redox e baixo custo de obtenção. Entretanto, sua estrutura apresenta pobre condutividade elétrica, aliada a dificuldade em atingir elevadas capacidades de carga específica [28]. A fim de contornar esse problema o emprego do ZIF-67 na obtenção de LDHs evidencia uma rota de síntese interessante, uma vez que as especificidades da estrutura do ZIF-67 podem propiciar aumento significativo na atividade eletroquímica dos novos materiais sintetizados.

De fato, obter LDHs oriundos de MOFs é uma estratégia versátil e atraente, uma vez que esses novos LDHs retêm todas as características originais do precursor MOF, como morfologia, porosidade e área superficial [20,21]. Essas propriedades fornecem um melhor contato eletrodo-eletrólito, levando ao aumento da capacitância e ao melhor desempenho eletroquímico [29,30]. Nesse contexto, Zhang et al. [31] sintetizaram NiCo-LDH a partir de ZIF-67 e íons Ni^{2+} , cuja a estrutura de nanogaiolas ocas demonstrou capacitância específica de $1.141,1 \text{ F g}^{-1}$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$ e capacidade de retenção de carga 70,1% a $20,0 \text{ A g}^{-1}$. Ainda, Shi et al. [32] obtiveram nanofolhas de NiCo-LDH derivadas de ZIF-67 ancoradas na superfície de NiCo-MOF, cujo material híbrido apresentou a capacidade de carga de $723,0 \text{ C g}^{-1}$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$ com retenção de 66% a $30,0 \text{ A g}^{-1}$.

Assim como a escolha do material é crucial para atingir um bom desempenho eletroquímico, o arranjo desses materiais no eletrodo é igualmente importante para a eficiência do dispositivo. Estruturas core@shell têm chamado a atenção e ganhado notoriedade entre as pesquisas, uma vez que estes materiais podem ser dispostos de tal forma que a alta área de superfície e a elevada condutividade podem respectivamente fornecer mais locais de reações redox com um aprimoramento do processo reversível de transferência de carga em estado sólido [33]. Nesse sentido, a projeção de estruturas personalizadas pode propiciar melhor eficiência dos materiais, elevando suas propriedades e condicionando sua aplicabilidade na área de armazenamento de energia.

Para tanto, neste trabalho foi proposta uma nova abordagem de síntese de estruturas core@shell com controle preciso de deposição e menor desperdício de material sintetizado. Para tanto, o NiCo_2O_4 foi sintetizado via processo hidrotérmico e ancorado *in-situ* na superfície de espumas de Ni. Partículas de ZIF-67 foram utilizadas como molde para a obtenção de CoNi-LDH através da incorporação de sal de níquel. Ainda, o ZIF bimetálico de CoMn, aqui denominado de Mn-ZIF-67 foi

sintetizado e empregado como modelo para projeção de CoMnNi-LDH por meio da incorporação de sal metálico de Ni no processo reacional. Uma mistura de glicerina/butanol foi utilizada para dispersar os materiais de CoNi-LDH e CoMnNi-LDH, sendo estes posteriormente depositados por técnica de drop-casting em espumas de Ni modificadas com NiCo_2O_4 , a fim de obter as estruturas hierárquicas tipo core@shell denominadas $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$. Além disso, um dispositivo supercapacitor híbrido foi montado usando o $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ como cátodo e AC (carvão ativado) como ânodo, dando origem ao pseudocapacitor do tipo bateria denominado $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}//\text{AC}$.

1.1. Sistemas de Armazenamento de Energia

No decorrer da história do desenvolvimento científico, o aprimoramento tecnológico, as transformações industriais e as mudanças nos índices de consumo de energia se tornaram a força motriz que move a sociedade moderna. A Revolução industrial causou impactos consideráveis nas demandas por energia e materiais metálicos, sendo os seus efeitos cada vez mais visíveis e recorrentes. Ainda, os avanços tecnológicos na área de informação, novas energias e desenvolvimento de novos materiais colaboraram significativamente para ascensão da demanda por materiais metálicos e aumento progressivo do consumo de energia [34]. Nesse sentido, na missão de se reinventar, transformar e solucionar as adversidades impostas pela busca incessante de progresso inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas na área de energia.

A crescente tendência de rápido esgotamento das fontes de combustíveis fósseis impulsionam o desenvolvimento de recursos alternativos de energia renovável e de dispositivos avançados de armazenamento de energia. Consequentemente, o desenvolvimento sustentável ganha espaço e colabora de forma direta com a redução dos índices de emissão dos gases de efeito estufa [35,36]. Por outro lado, apesar dessas novas modalidades de geração de energia limpa impactarem positivamente na qualidade de vida da população, ela também pode causar implicações severas na distribuição de toda a energia necessária para o atendimento eficiente da demanda global.

Nessa conjuntura, a natureza intermitente das fontes de energias renováveis impõe o desafio de conseguir armazenar toda energia gerada e liberá-la somente em

um momento oportuno de acordo com a demanda. Para tanto, os dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica (EESD, do inglês, Electrochemical Energy Storage Devices) surgem como facilitadores operacionais trazendo uma solução promissora de alta eficiência e excelente estabilidade cíclica. Assim, a tecnologia empregada nos EESDs pode abranger diferentes mercados, atendendo eletroportáteis, veículos elétricos e híbridos, além de usinas de energia renovável. Para tanto, cabe ressaltar que toda essa versatilidade e expansão do mercado de EESDs vem acompanhada de alguns requisitos fundamentais, tais como baixo custo, segurança, sustentabilidade, além de propriedades eletroquímicas cada vez mais distintas e aprimoradas. Portanto, salienta-se que atualmente o desenvolvimento de EESDs de alto desempenho ainda enfrenta desafios consideráveis. Todavia esse problema pode ser parcialmente contornado a partir do desenvolvimento de eletrodos mais robustos contendo materiais ativos com propriedades físico-químicas peculiares [37,38].

As baterias e os supercapacitores estão entre os EESDs mais promissores e comumente empregados na área de armazenamento de energia, fato este relacionado aos parâmetros de densidade de energia e densidade de potência condicionados pelos diferentes mecanismos de armazenamento de carga exibidos por esses tipos de sistemas. A densidade de energia está relacionada ao tempo que o dispositivo de armazenamento de energia pode ser utilizado, enquanto a densidade de potência refere-se a rapidez que o dispositivo pode ofertar toda a energia acumulada [39]. Assim, a estimativa e o comparativo de desempenho dos sistemas de armazenamento de energia são analisados de acordo com o gráfico de Ragone que demonstra a relação entre densidade de energia (Wh kg^{-1}) e densidade de potência (W kg^{-1}), conforme pode ser visualizado no diagrama exibido na **Figura 1.1** [40].

Nas baterias, assim como nas células a combustível, o acúmulo de energia ocorre por meio de reações redox, sendo estes dispositivos capazes de armazenar grandes quantidades de energia, porém ofertam baixa densidade de potência. Nesses sistemas a densidade de potência máxima é limitada pela lenta cinética de transferência de carga das reações redox. Em contrapartida, os capacitores convencionais exibem baixa densidade de energia, porém ofertam alta densidade de potência. Isso significa que os capacitores convencionais podem armazenar relativamente menos energia por unidade de massa ou volume em comparação as

baterias e às células a combustível, todavia podem ser descarregados com maior rapidez [41,42].



Figura 1.1: Diagrama de Ragone de dispositivos convencionais de armazenamento de energia. Adaptado de How et al. A review on the binder-free electrode fabrication for electrochemical energy storage devices. Journal of Energy Storage, 51 (2022) 104324, Copyright 2025, permitido por Elsevier [40].

Ainda, de acordo com o diagrama de Ragone (**Figura 1.1**), evidencia-se que os supercapacitores ocupam uma posição intermediária entre os capacitores convencionais e as baterias. Nos supercapacitores, também conhecidos como Capacitores eletroquímicos, a energia é liberada através da difusão de íons na interface eletrodo/eletrólito. Esses sistemas são considerados promissores, sendo capazes de gerenciar altas taxas de energia em um curto intervalo de tempo, exibindo rápida capacidade de carga/descarga. Além disso, são sistemas que apresentam durabilidade, estabilidade e vida útil prolongada, suportando milhares de ciclos de carga/descarga [41].

O excelente desempenho exibido pelos supercapacitores está relacionado inerentemente as propriedades dos materiais eletroativos empregados na constituição dos seus eletrodos, cujas características influenciam na eficiência do dispositivo bem como conduzem a obtenção de densidade de energia e potência consideráveis [43]. Nesse sentido, compreender as particularidades dos diferentes tipos de materiais e sua classificação baseada nos mecanismos de armazenamento de carga típicos de cada sistema é de extrema importância. Para tanto, a **Figura 1.2** exibe o diagrama de

classificação dos sistemas de armazenamento de energia considerados de maior relevância, sendo eles categorizados da seguinte maneira: Baterias, Supercapacitores e Dispositivos Supercapacitores.

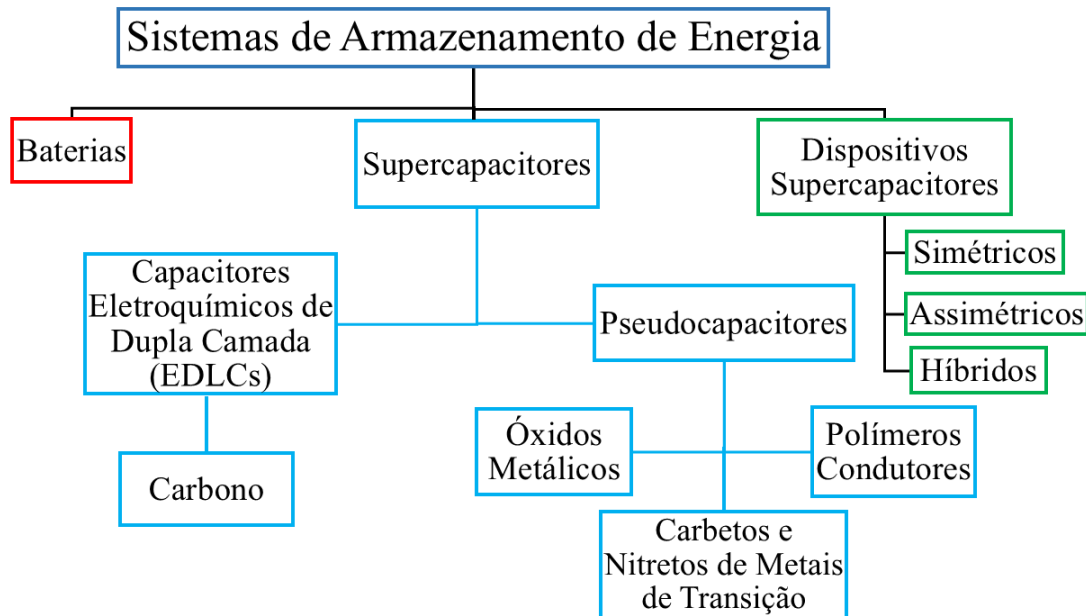


Figura 1.2: Diagrama mostrando a taxonomia dos sistemas de armazenamento de energia. Adaptado de Tahir et al. Recent advances in metal organic framework (MOF) as electrode material for super capacitor: A mini review. Journal of Energy Storage, 47 (2022) 103530, Copyright 2025, permitido por Elsevier [44].

No diagrama disposto na **Figura 1.2** as baterias aparecem como o primeiro dispositivo mencionado devido a sua popularidade e corriqueira aplicação em diversos equipamentos e instrumentos eletrônicos, principalmente os portáteis tão comuns no nosso cotidiano. Nesse seguimento, no armazenamento de energia eletroquímica as baterias de íons metálicos se destacam como pioneiras trazendo soluções e atendendo grande parte do mercado mundial. Apesar disso, algumas desvantagens associadas a esses dispositivos, tais como baixa densidade de potência agregada a uma limitada estabilidade de ciclos acaba restringindo sua ampla aplicabilidade. Nesse contexto, nas abordagens da literatura é perceptível que muitos esforços vêm sendo executados na busca incessante de desenvolvimento, seja na formulação de baterias de íons metálicos mais seguras, com menor custo de produção e mais robustas ou na obtenção de novas opções de sistemas considerados mais eficientes, tais como os dispositivos supercapacitores [45].

Ainda, conforme a taxonomia dos sistemas de armazenamento de energia (**Figura 1.2**), os supercapacitores podem ser subdivididos em dois tipos: Capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLC, do inglês electrochemical double-layer capacitors) e Pseudocapacitores, sendo os parâmetros utilizados na sua classificação baseados no material empregado na composição dos seus eletrodos e nos mecanismos de armazenamento de cargas envolvidos nesses sistemas. Ainda, dentro da subdivisão dos sistemas de armazenamento de energia podemos encontrar os chamados dispositivos supercapacitores que são categorizados de acordo com a diferença de composição dos materiais constituintes dos seus eletrodos, sendo estes do tipo: supercapacitor simétrico (SSC), supercapacitor assimétrico (ASC) e supercapacitor híbrido (HSC) [46]. Todas essas classificações em termos de baterias, supercapacitores e dispositivos supercapacitores, bem como suas particularidades serão abordadas de maneira detalhada a partir das próximas subseções.

1.1.1. Baterias

A primeira descrição científica reportando as baterias eletroquímicas fazem menção a pilha voltaica produzida pelo italiano Alessandro Volta em 1800, sendo este considerado um marco na história da eletroquímica. Desde então, um eminente crescimento na área de armazenamento de energia vem sendo observado em decorrência do desenvolvimento tecnológico agregado as necessidades emergentes da sociedade. Nessa vertente, inúmeros dispositivos do tipo bateria podem ser citados, tais como as baterias de níquel metal hidreto (Ni-MH), chumbo/ácido, níquel-cádmio (Ni-Cd), íons Sódio (íon Na), íons Lítio (LIBs), entre outras [47,48].

As baterias podem ser definidas como dispositivos que possibilitam a conversão de energia oriunda de uma reação química em energia elétrica através de processos de transferência de elétrons. Nos processos faradaicos o acúmulo de carga ocorre a partir de reação redox governadas pela Lei de Faraday, onde o fluxo de corrente é proporcional à quantidade de eletricidade que percorre a interface, podendo ser limitadas por difusão. As baterias apresentam duas funções principais atribuídas a capacidade de armazenar energia proveniente de uma fonte externa e a atuação como fontes portáteis de potência elétrica [49,50].

Em termos de composição, as baterias são constituídas por uma ou mais células eletroquímicas, conectadas em paralelo, em série ou em uma combinação de

ambas. Essas células são geralmente compostas por quatro componentes, sendo eles: o eletrodo negativo (ânodo) encarregado pelo fornecimento de elétrons ao circuito externo durante a descarga; o eletrodo positivo (cátodo) que recebe os elétrons advindos do circuito externo durante o processo de descarga; o eletrólito (meio onde ocorrem as trocas de cargas entre o ânodo e o cátodo, sendo fundamental que a substância empregada possua elevada condutividade para viabilizar uma boa mobilidade entre os íons); e por fim, o separador que corresponde a um condutor iônico utilizado como camada de isolamento físico entre os eletrodos [51,52]. A **Figura 1.3** exibe o esquema de representação de descarga de uma bateria convencional de íons Li.

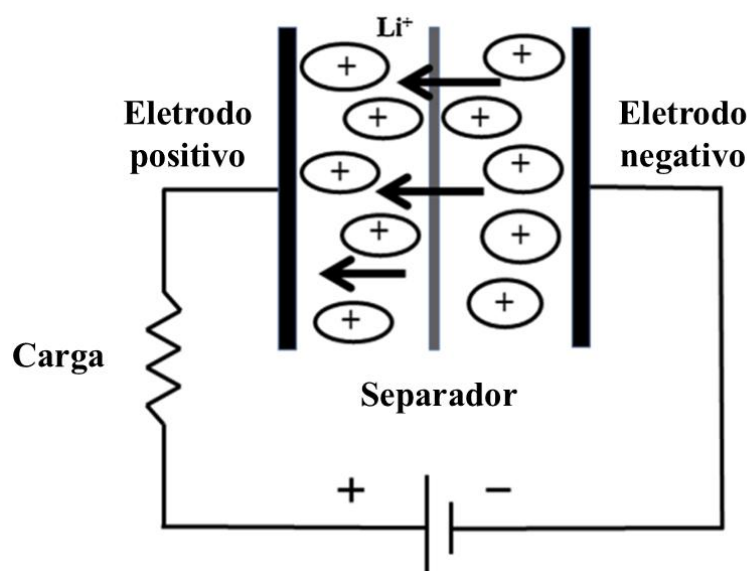


Figura 1.3: Esquema representativo do processo de descarga de uma bateria convencional de íons Li. Adaptado de Afif et al. Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. Journal of Energy Storage, 25 (2019) 100852, Copyright 2025, permitido por Elsevier [43].

No ânodo das baterias são empregados materiais ativos com elevado potencial de oxidação e no cátodo são utilizados materiais com elevado potencial de redução. O eletrólito pode ser líquido, sólido ou pastoso. Em geral, os materiais usados como separador são polímeros ou membranas microporosas que cumprem a função de impedir o contato físico direto entre os eletrodos, porém sua estrutura porosa permite o fluxo de íons garantindo desempenho e prevenindo possíveis curtos-circuitos [51–53].

Em termos de classificação, as baterias podem ser do tipo primárias ou secundárias, sendo essa classificação definida a partir da sua capacidade de serem ou não eletricamente carregadas. Desse modo, são consideradas baterias primárias aquelas cujos sistemas não são passíveis de recarregamento, ou seja, possuem reações eletroquímicas irreversíveis tornando-se descartáveis após serem descarregas. As baterias secundárias são aquelas compostas por sistemas cujas reações eletroquímicas podem ser revertidas mediante aplicação de uma corrente elétrica externa, sendo consequentemente um sistema recarregável. Para tanto, esse tipo de sistema eletroquímico somente é categorizado como secundário quando for capaz de suportar no mínimo 300 ciclos completos de carga e descarga com uma retenção de carga de 80% da sua capacidade [52,54].

Atualmente, as baterias de Ni-MH, chumbo/ácido e as LIBs tem dominado os segmentos do mercado global, enfatizando as baterias de íons Lítio que são amplamente empregadas em dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos híbridos, devido a sua maior vida útil, elevada densidade de energia e alta eficiência em comparação as demais baterias disponíveis. Entretanto, apesar das inegáveis vantagens atreladas as baterias de íons Lítio, questões relacionadas a segurança do dispositivo podem impactar no seu uso. Ainda, evidencia-se que o custo deste dispositivo tem aumentado gradativamente ao longo dos últimos anos, devido principalmente as dificuldades de extração do Li_2CO_3 [48,55–57]. Portanto, diante dos fatos narrados torna-se imprescindível a pesquisa e o desenvolvimento de materiais alternativos aptos para aplicação em novos dispositivos de armazenamento de energia, onde a curto prazo estes possam substituir as baterias de íons Lítio.

1.1.2. Supercapacitores

Os supercapacitores são dispositivos que apresentam capacitância específica e densidade de energia consideravelmente maiores se comparadas aos capacitores convencionais e capacidade de retenção de carga/descarga superior em relação as baterias. O melhor desempenho exibido pelos supercapacitores pode ser atribuído aos materiais constituintes dos seus eletrodos os quais evidenciam elevada área superficial e estrutura porosa, características essas que influenciam diretamente nos processos de transporte de íons e elétrons [58].

Os diferentes tipos de supercapacitores são categorizados de acordo com o material do eletrodo, os mecanismos de armazenamento de carga e seu comportamento eletroquímico. Para tanto, estes podem ser classificados como Capacitores eletroquímicos de dupla camada (EDLCs) e pseudocapacitores. Nos chamados EDLCs a energia é armazenada como carga elétrica acumulada na interface eletrodo/eletrólito por meio de processos puramente capacitivos (não faradaicos). Nos processos de origem capacitiva não ocorrem transferências de cargas, sendo a energia armazenada mediante acúmulo eletrostático de cargas na interface da dupla camada elétrica, onde são formados dois planos de cargas com polarização oposta. A carga é armazenada eletrostaticamente devido à adsorção reversível de íons do eletrólito no eletrodo de material ativo [59,60].

Comparado as baterias, o armazenamento eletrostático altamente reversível dos EDLCs garante que o material possa suportar inúmeros ciclos de carga/descarga. Além disso, o armazenamento eletrostático não provoca alterações no volume do eletrodo, eliminando o inchaço que ocorre em reações redox típicas de materiais de baterias. Entretanto, a desvantagem associada ao mecanismo de armazenamento de carga dos materiais de EDLCs é a janela de potencial que deve ser mantida baixa para evitar a decomposição química de eletrólitos [61].

A representação esquemática de funcionamento de um sistema de armazenamento de energia, cujos eletrodos são constituídos de material EDLC é exibida na **Figura 1.4**, onde são evidenciados os componentes do sistema e o mecanismo de armazenamento de cargas na dupla camada elétrica.

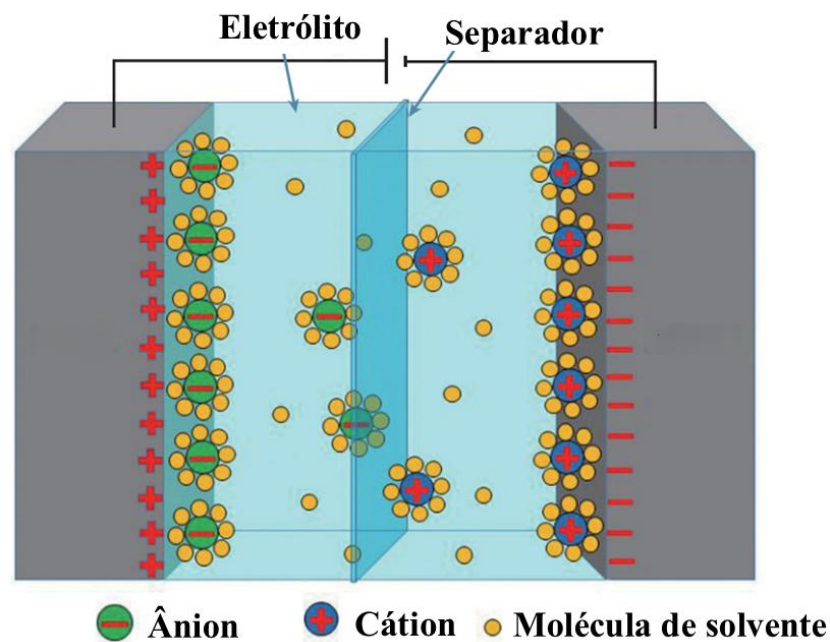


Figura 1.4: Representação esquemática de um sistema de armazenamento de energia baseado em material EDLC. Adaptado de Chen et al. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. National Science Review, 4 (2017) 453-489, Copyright 2025, permitido por Creative Commons [62].

Conforme ilustrado na **Figura 1.4**, o princípio de funcionamento de um sistema contendo material de EDLC ocorre a partir de um eletrodo positivo deficiente de elétrons, e outro negativo contendo elétrons em excesso, ambos aderidos a coletores de corrente, em contato com um eletrólito e separados por um condutor iônico. O acúmulo de energia ocorre a partir da aplicação de uma diferença de potencial aos eletrodos por meio de uma fonte externa, que leva à separação de cargas no eletrólito e à formação de uma dupla camada elétrica em cada eletrodo. Assim, durante o carregamento o eletrodo negativo atrai cátions, enquanto o eletrodo positivo acumula ânions. A dupla camada elétrica é formada graças a compensação de cargas dos eletrodos em relação as cargas do eletrólito. Materiais baseados em carbono, tais como carvão ativado, nanotubos de carbono (CNTs) e grafeno são comumente empregados como eletrodos dos EDLCs [63,64].

A área de superfície e a porosidade são fatores essenciais nos atributos de capacitância elétrica da dupla camada. Nesse quesito, a seleção dos materiais empregados na composição dos eletrodos é extremamente relevante na determinação das propriedades elétricas dos EDLCs. O armazenamento de carga na dupla camada elétrica é um fenômeno de superfície. Diante disso, as características da superfície do material do eletrodo impactam significativamente na capacitância exibida. Para tanto,

o advento da nanotecnologia possibilitou a obtenção de nanomateriais condutores com alta área superficial, estimulando e oportunizando o emprego desses compostos na área de armazenamento de energia. Os compostos de carbono são amplamente explorados como material de eletrodos nos EDLCs devido suas características de baixo custo, disponibilidade e à versatilidade de processamento em diferentes estruturas e morfologias [64].

A otimização da distribuição do tamanho dos poros nos materiais condiciona a mobilidade geral dos íons em uma célula eletroquímica. Tamanhos de poros muito pequenos não significam necessariamente obter melhor capacitância devido as condições de aumento da resistência e impedimento do acesso do eletrólito ao material ativo. Portanto, é fundamental que o tamanho dos poros do material seja adequado para o eletrólito específico a fim de garantir um equilíbrio entre área de superfície e o acesso [38,43,64].

Em se tratando de eletrólitos, a evolução das pesquisas de desenvolvimento de eletrólitos avançados tem criado expectativas para a possibilidade de expansão da janela de potencial dos EDLCs, fato que colabora de maneira direta no aumento da densidade de energia estimada para esses materiais. Nessa perspectiva, o aprimoramento de sais eletrolíticos alternativos ou o ajuste da composição desses compostos representa uma possível solução para a obtenção de EDLCs de alta energia [64,65].

Diferentemente dos materiais de EDLCs que armazenam carga eletrostaticamente, os materiais pseudocapacitores armazenam carga através de processos redox rápidos e reversíveis na superfície do eletrodo. A razão para as reações redox é de natureza termodinâmica. A pseudocapacitância é atribuída aos processos faradaicos advindos do centro metálicos e dos processos capacitivos relacionados a dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito [66,67].

Nos materiais pseudocapacitivos o armazenamento de carga pode ser através de reações de eletrossorção (íons adsorvidos na superfície por influência de um campo elétrico), oxirredução e processos de intercalação [42]. Materiais ativos baseados em óxidos metálicos (Vn, Ru, Mn, Ti), carbetos e nitretos de metais de transição, além de polímeros condutores fazem parte do grupo de compostos pseudocapacitivos [45,68].

É importante destacar que a resposta elétrica de um material pseudocapacitivo é semelhante à de um capacitor de dupla camada, onde o estado de carga muda continuamente com o potencial. Em virtude dos processos faradaicos, os pseudocapacitores exibem capacitâncias específicas de 10 a 100 vezes maiores que as estimadas nos EDLCs. Entretanto, devido os processos redox envolvidos serem mais lentos, o desempenho de potência de um material pseudocapacitivo geralmente é inferior aos materiais de EDLCs. Eletrodos de materiais pseudocapacitivos também são mais propensos a sofrer dilatações durante os processos de carga/descarga, fato que leva a diminuição da estabilidade mecânica e menor durabilidade [61,62].

A **Figura 1.5** exibe a representação esquemática de funcionamento de um sistema de armazenamento de energia baseado em material pseudocapacitivo redox, onde são destacados os seus principais componentes, bem como o mecanismo de armazenamento de carga do material pseudocapacitivo.

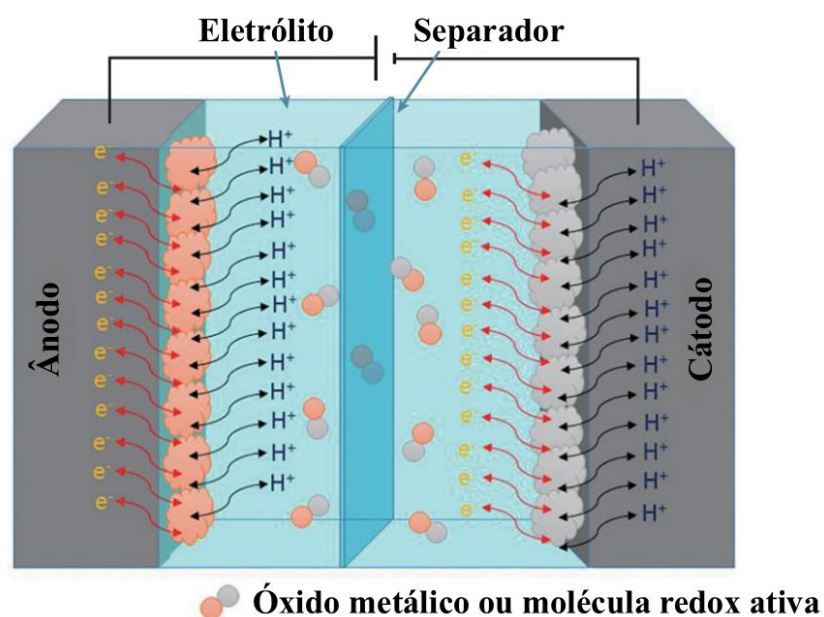


Figura 1.5: Representação esquemática de um sistema de armazenamento de energia com material pseudocapacitor. Adaptado de Chen et al. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage. National Science Review, 4 (2017) 453-489, Copyright 2025, permitido por Creative Commons [62].

Nos sistemas de armazenamento de energia de materiais pseudocapacitores, assim como nos EDLCs, coletores de corrente são acoplados aos eletrodos que estão em contato com um eletrólito e separados por um condutor iônico. A capacitância nos eletrodos pseudocapacitores surge na aplicação de um potencial que induz uma corrente faradaica nos materiais eletroativos. A pseudocapacitância existe como

consequência da mudança de carga faradaica de reações redox reversíveis, além de processos de intercalação/desintercalação semelhante as baterias [64]. Entretanto, é preciso mencionar que nem todos os processos faradaicos contribuem para o armazenamento de carga pseudocapacitiva. Assim, embora as reações redox estejam presentes tanto nas baterias quanto no pseudocapacitores, a cinética e os perfis eletroquímicos dos dois processos são totalmente diferentes [69].

Mecanismos redox distintos podem dar origem a pseudocapacitância, conforme exibido na **Figura 1.6**, sendo estes classificados em: Pseudocapacitância Redox (ex. $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Pseudocapacitância de Intercalação (ex. Nb_2O_5), Pseudocapacitância de Dopagem (ex. polímero polipirrol (PPy)) e Pseudocapacitância de Deposição Subpotencial (ex. deposição do Pb na superfície de um eletrodo de Au) [39].

Nos processos atribuídos a pseudocapacitância redox (pseudocapacitância redox de superfície ou pseudocapacitância intrínseca) os íons são adsorvidos na superfície ou próximos a superfície do material do eletrodo e a carga é acumulada através de reações faradaicas de transferência de carga, como pode ser observado na oxidação-redução do $\text{Ru}^{\text{III/IV}}$ em eletrodos de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (**Figura 1.6 A**). A pseudocapacitância de intercalação (**Figura 1.6 B**) decorre da inserção de íons nas camadas de um material redox ativo associado à simultânea transferência de carga faradaica sem que ocorra a mudança de fase cristalina. Nesse processo as taxas de armazenamento de carga são rápidas e reversíveis, podendo se aproximar ou até superar as estimadas em materiais pseudocapacitivos redox [66,67,69].

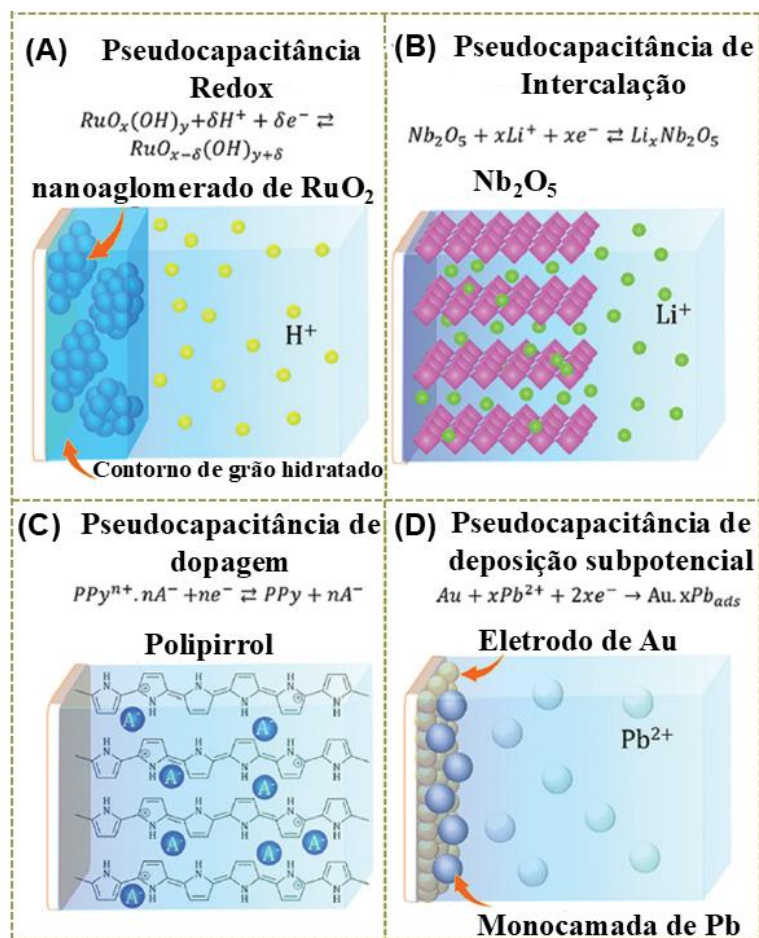


Figura 1.6: Mecanismos de pseudocapacitância: (A) Pseudocapacitância redox (ex. $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). (B) Pseudocapacitância de intercalação (ex. Nb_2O_5). (C) Pseudocapacitância de dopagem (ex. polipirrol) e (D) Pseudocapacitância de deposição subpotencial (ex. deposição do Pb na superfície de um eletrodo de Au). Adaptado de Noori et al. Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond. Chemical Society Reviews, 48 (2019) 1272-1341, Copyright 2025, permitido por Royal Society of Chemistry [69].

A pseudocapacitância de dopagem (**Figura 1.6 C**) envolve reações redox reversíveis acopladas a processos de dopagem/desdopagem em polímeros condutores, possibilitando o movimento de dopantes contra-íons e espécies iônicas entre a matriz polimérica e o eletrólito. Nos processos de carga, os ânions do eletrólito são inseridos na cadeia polimérica e os elétrons são liberados do polímero condutor. Desse modo, a carga é acompanhada por um processo de oxidação e a descarga ocorre por meio de um processo de redução [70,71]. Na pseudocapacitância de deposição subpotencial (**Figura 1.6 D**) íons metálicos formam uma monocamada adsorvida na superfície de um metal nobre em potenciais bem acima do potencial

redox padrão. Um exemplo desse fenômeno eletroquímico pode ser verificado quando chumbo é depositado na superfície de um substrato de ouro [69,72].

O termo “pseudocapacitância” refere-se ao comportamento de materiais de eletrodos (ex. RuO_2 , MnO_2) que exibem a assinatura eletroquímica semelhante a um eletrodo capacitivo, ou seja, com uma dependência linear da carga armazenada em função da variação de potencial dentro da janela analisada, mas em que o armazenamento de carga seja oriundo de mecanismos redox, em vez de um simples acúmulo de íons na dupla camada eletroquímica como é o caso do carvão ativado [73,74]. Contudo, ainda que a definição de pseudocapacitância pareça clara, diversos eletrodos de materiais típicos de bateria, como o Ni(OH)_2 ou outros materiais que apresentam comportamento faradaico convencional, vem sendo constantemente reportados na literatura como materiais pseudocapacitivos [75–78], fato este que tem disseminado conceitos errôneos e levado a uma confusão generalizada entre leitores e pesquisadores [39]. Em muitos desses casos, foram evidenciados inclusive altos valores de capacitância específica (F g^{-1}) para materiais cuja métrica de registro mais apropriada seria carga específica (C g^{-1}) ou capacidade específica (mAh g^{-1}).

Perante o exposto, fica evidente a necessidade de uma análise cuidadosa por parte do pesquisador em relação aos materiais investigados, sendo primordial utilizar todos os meios e aparatos disponíveis para o levantamento das características e particularidades eletroquímicas do composto em estudo. Nesse sentido, os materiais supercapacitores podem ser distinguidos dos materiais típicos de baterias através de métodos potenciostáticos e galvanostáticos [79]. A utilização das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica (CV), carga e descarga galvanostática (GCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) propiciam a identificação de várias características primordiais dos materiais, sendo que o emprego delas em conjunto pode auxiliar em uma definição mais assertiva e coesa em relação aos tipos de mecanismos de armazenamento de carga, cinética das reações, capacitância/capacidade específica, estabilidade cíclica, resistência, entre outras características que conduzem a classificação dos materiais típicos de bateria, pseudocapacitores ou EDLCs [80].

A **Figura 1.7 A-L** exibe os diferentes mecanismos de armazenamento de energia e as assinaturas eletroquímicas dos materiais de EDLCs, pseudocapacitores e do tipo bateria, enfatizando os perfis voltamétricos e as curvas GCD atribuídas a

cada tipo de sistema. Assim, conforme apresentado na **Figura 1.7 A-C**, nos materiais típicos dos EDLCs a capacitância surge devido a adsorção de íons na interface eletrodo/eletrólito. As assinaturas eletroquímicas típicas dos EDLCs são curvas voltamétricas retangulares e perfil de GCD triangular simétrico, onde em uma corrente constante o potencial varia linearmente em função do tempo [67,80].

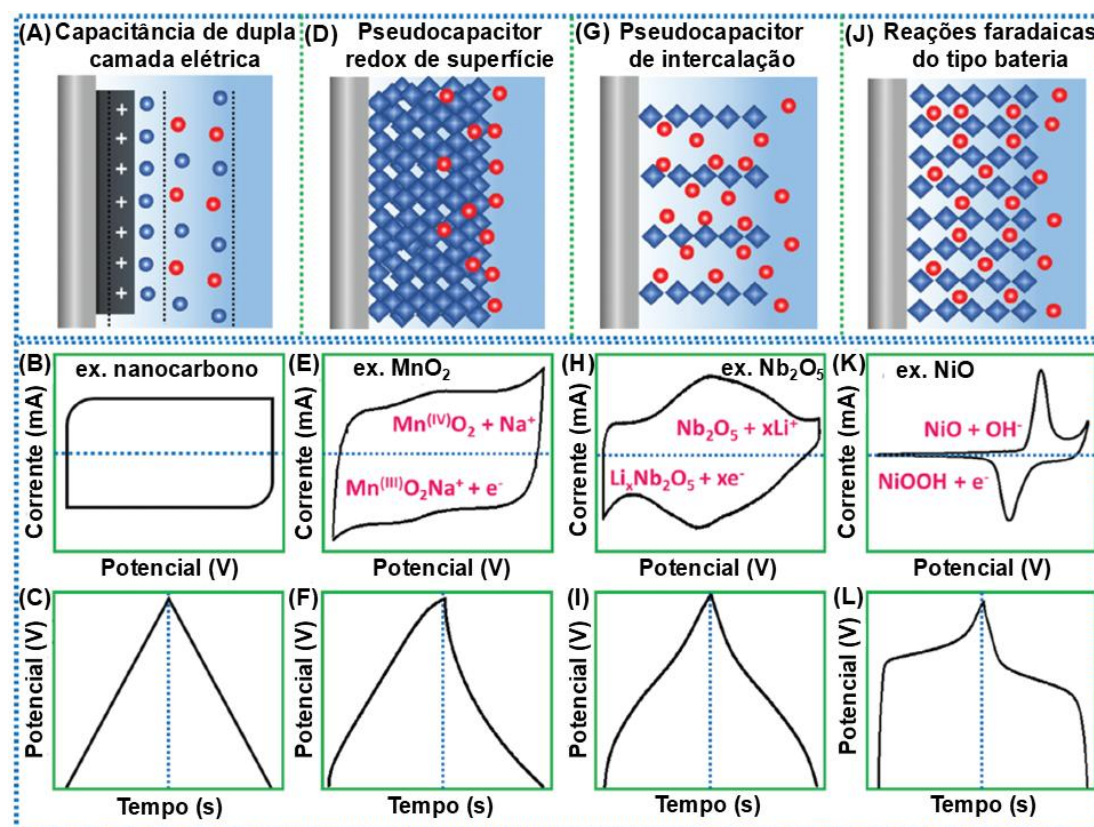


Figura 1.7: Mecanismos de armazenamento de energia e assinaturas eletroquímicas (perfis voltamétricos e curvas GCD) dos materiais de: Capacitância de dupla camada elétrica (A-C); Pseudocapacitor redox de superfície (D-F); Pseudocapacitor de intercalação (G-I) e Reações faradaicas do tipo bateria (J-L). Adaptado de Chodankar et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. Small, 16 (2020) 1-35, Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [67].

Nos materiais pseudocapacitivos redox de superfície (**Figura 1.7 D-F**), conforme já mencionado em parágrafos anteriores, o armazenamento de carga é atribuído principalmente às transferências de cargas faradaicas (reações redox) que ocorrem na superfície ou próximo a superfície do eletrodo [81]. O perfil voltamétrico e a curva GCD típica dos pseudocapacitores redox de superfície assemelha-se aos perfis observados nos materiais EDLCs, sugerindo uma dependência linear do armazenamento de carga ao longo de toda a janela de potencial [67].

Para os materiais pseudocapacitivos de intercalação (**Figura 1.7 G-I**) evidencia-se a rápida difusão de íons eletrolíticos nas camadas do material ativo sem que ocorra mudança de fase cristalina. O perfil voltamétrico dos pseudocapacitores de intercalação tem tendência quase retangular, onde nos casos em que seja registrado picos redox, estes são largos e com pequena variação de potencial de pico anódico e catódico. Ainda, nesses materiais as curvas de GCD tem formato praticamente triangular simétrico [72,80].

Na **Figura 1.7 J-L** é apresentado o esquema representativo do mecanismo de armazenamento de energia, bem como os perfis eletroquímicos dos compostos do tipo bateria. Para esses materiais, o mecanismo de armazenamento de energia está relacionado as reações faradaicas controladas por difusão de íons, sendo possível identificar um perfil voltamétrico com picos redox bem definidos e muitas vezes visivelmente separados devido às transições de fase [67]. Além disso, as curvas de GCD exibem um platô de tensão onde o potencial permanece constante durante o processo faradaico. Nesse contexto, é perceptível que materiais de eletrodos típicos de bateria possuem assinaturas eletroquímicas distintas das exibidas pelos materiais EDLCs [66,67,82]. Em se tratando de materiais de eletrodos do tipo bateria, os compostos baseados em óxidos/hidróxidos/sulfetos de metais da primeira série de transição (Co, Ni, Fe, Mn, etc.) são materiais clássicos empregados, devido as suas características de alta capacidade e baixo custo [83–86].

Diante das diferentes abordagens apresentadas anteriormente acerca dos meios disponíveis para o estudo das características eletroquímicas dos materiais, cujas definições conduzem na classificação do tipo de sistema de armazenamento de energia ao qual determinado material de eletrodo pertence, vale ressaltar que ainda há inúmeras definições equivocadas sendo reportadas na literatura. Os pontos de maior confusão estão relacionados principalmente na diferenciação entre materiais do tipo bateria e os pseudocapacitores, uma vez que ambos apresentam processos redox em comum. Gogotsi e Penner [66] no artigo intitulado “Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?”, relataram as principais diferenças entre os materiais e ressaltaram a necessidade de cautela e atenção por parte dos pesquisadores na condução das análises eletroquímicas, bem como nas afirmações acerca dos diferentes materiais.

Nesse sentido, uma segunda característica que colabora na imprecisão das interpretações entre baterias e supercapacitores é o fato de que a resposta esperada nas análises da eletroquímica pode mudar quando os materiais empregados nos testes são nanoparticulados. A obtenção de materiais de bateria nanoestruturados reduz os comprimentos de difusão de íons e elétrons, podendo em alguns casos suprimir as mudanças de fase, provocando um aumento de densidade de potência estimada no material [67].

Contudo, o aumento de densidade de potência não transforma necessariamente os materiais em pseudocapacitores, visto que os processos faradaicos continuam sendo visualizados nos voltamogramas na forma de picos redox e curvas de GCD na forma de platô. Em dimensões menores (inferior a 10 nm), há indícios de que materiais tradicionais de bateria, a exemplo do LiCoO_2 [87] e V_2O_5 [88], demonstrem propriedades semelhantes às atribuídas aos capacitores. Dentro desse viés, para materiais do tipo bateria projetados em nanoescala surgiu o termo de pseudocapacitância “extrínseca”. Nessa nova classificação, os materiais pseudocapacitivos extrínsecos não apresentam pseudocapacitância na escala *bulk* (típicos de baterias) devido as mudanças de fase. Entretanto, na forma nanoestruturada a pseudocapacitância é detectada [79,89].

A **Figura 1.8** exibe as curvas de descarga para diferentes tipos de materiais que apresentam pseudocapacitância, sendo eles: pseudocapacitância extrínseca exibida pelo LiCoO_2 na forma nanoestruturada, pseudocapacitância redox de superfície característica do $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e pseudocapacitância de intercalação exibida pelo $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ em comparação com o material de bateria de LiCoO_2 .

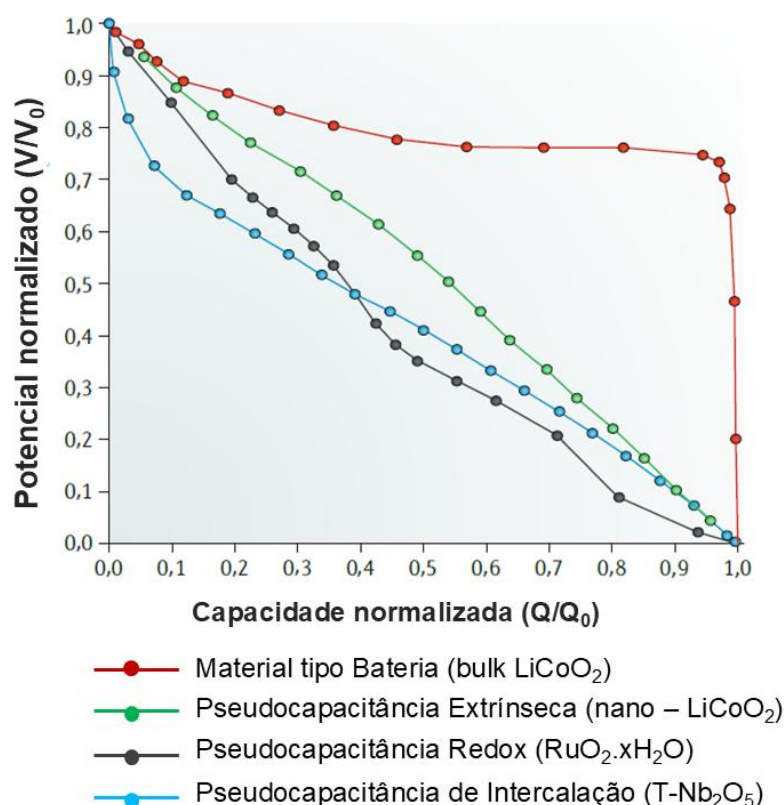


Figura 1.8: Curvas de descarga galvanostática para vários tipos de materiais pseudocapacitivos: pseudocapacitância extrínseca (nano - LiCoO_2), pseudocapacitância redox ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e pseudocapacitância de intercalação ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) em comparação com o material de bateria (bulk LiCoO_2). Adaptado de Chodankar et al. True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. Small, 16 (2020) 1-35, Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [67].

A **Figura 1.8** demonstra de maneira clara o comparativo dos diferentes perfis de descarga atribuídos a pseudocapacitância, ressaltando que de fato o material do tipo bateria baseado em LiCoO_2 , quando na forma nanoestruturada (partículas menores que 10 nm), deixa de exibir o perfil clássico de curvas de descarga relacionadas as baterias (platô de tensão) e passa a assumir uma configuração típica de materiais que exibem processos capacitivos, onde evidencia-se uma dependência linear do armazenamento de carga (tensão linear) dentro da janela de potencial. A nova condição de nanoestruturação do material pode elevar consideravelmente a retenção de carga fazendo com que o seu desempenho eletroquímico seja muito melhor quando comparado ao material do tipo bateria (bulk LiCoO_2) [67,89].

1.1.3. Dispositivos Supercapacitores

Os dispositivos supercapacitores são categorizados conforme a composição dos materiais constituintes dos seus eletrodos, sendo estes classificados em: supercapacitores simétricos, supercapacitores assimétricos e supercapacitores híbridos, conforme exibido no esquema da **Figura 1.9**. Com relação a essa nomenclatura observa-se nas abordagens da literatura inúmeros conflitos, principalmente na diferenciação entre um supercapacitor assimétrico e um supercapacitor híbrido [46]. Nesse contexto, é fundamental que o pesquisador fique atento nas definições que regem a classificação desses diferentes dispositivos. Para tanto, inicialmente é de extrema relevância entender que os termos “assimétrico” e “híbrido” só devem ser empregados para dispositivos e não para os eletrodos individuais [67].

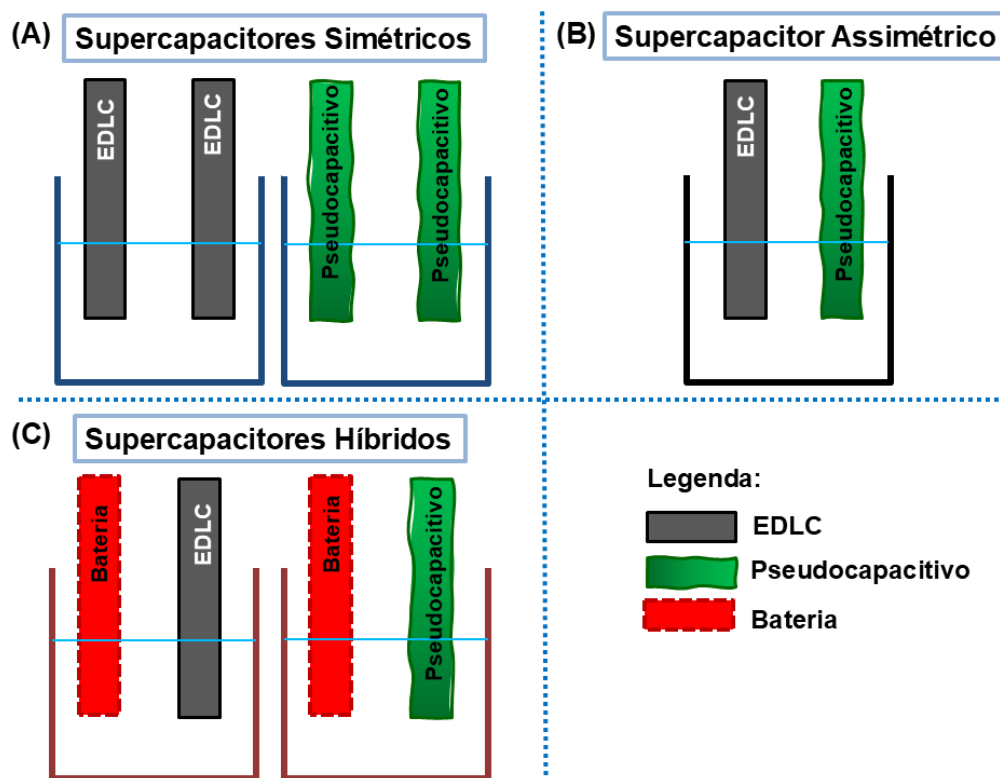


Figura 1.9: Esquema representativo dos dispositivos supercapacitores. Fonte: Autoria própria (2025).

Os supercapacitores simétricos (**Figura 1.9 A**) exibem dois eletrodos idênticos, ou seja, os eletrodos negativo e positivo pertencem ao mesmo material, incluindo os EDLCs e materiais pseudocapacitivos, tais como grafeno//grafeno ou $\text{RuO}_2/\text{RuO}_2$ [59]. A maioria dos supercapacitores comerciais são simétricos

empregando dois eletrodos de carvão ativado em eletrólitos orgânicos, cuja janela de tensão pode chegar a 2,7 V. As condições de operação em eletrólitos aquosos são limitadas pela decomposição da água, onde a janela de tensão máxima é cerca de 1,23 V. Diante disso, a estimativa de uma maior densidade de energia nos supercapacitores simétricos usando eletrólito aquoso está intimamente relacionada a condição de ampliação da janela de tensão [46]. Para tanto, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas ao longo dos anos com diferentes abordagens, buscando de maneira colaborativa otimizar o desenvolvimento dos dispositivos.

Recentemente, Real et al [90] relataram o desenvolvimento do supercapacitor simétrico baseado em compostos de nanofibras de carvão ativado (aCNF//aCNF) na forma de células tipo moeda usando eletrólito aquoso de Li_2SO_4 . O comportamento eletroquímico do aCNF//aCNF na janela de tensão de 1,1 V demonstrou alta eficiência ($\sim 99,8\%$), capacitância de 82 F g^{-1} a $0,25 \text{ A g}^{-1}$, energia e potência específicas máximas de $2,98 \text{ Wh kg}^{-1}$ e 72.672 W kg^{-1} , respectivamente. Mane et al. [91] descreveram a obtenção de um supercapacitor simétrico, denominado $\text{MnO}_2\text{-Ag}_3/\text{GO}//\text{PVA-Na}_2\text{SO}_4//\text{MnO}_2\text{-Ag}_3/\text{GO}$, produzido a partir do compósito $\text{MnO}_2\text{-Ag}_3/\text{GO}$. O desempenho eletroquímico estimado para o dispositivo simétrico fabricado evidenciou na janela de potencial máxima de 1,6 V uma capacitância de 164 F g^{-1} , retenção de 94% após 10.000 ciclos, além de energia e potência específicas de 57 Wh kg^{-1} e $1,6 \text{ kW kg}^{-1}$, respectivamente.

Em se tratando de supercapacitores assimétricos, estes são dispositivos cuja composição dos dois eletrodos são de materiais distintos, ou seja, são constituídos de um eletrodo negativo do tipo EDLC onde os processos de armazenamento de energia são eletrostáticos (não faradaico) e um eletrodo positivo com material do tipo pseudocapacitivo onde há incidência de reações redox rápidas e reversíveis na superfície do eletrodo (processos faradaicos) (**Figura 1.9 B**) [45,92]. Assim, evidencia-se que nos supercapacitores assimétricos a combinação dos dois eletrodos de natureza distinta pode condicionar no aumento das densidades de energia e melhora da estabilidade de ciclos do dispositivo [42].

Nas abordagens da literatura, vários trabalhos foram publicados relatando o emprego de materiais pseudocapacitivos e EDLCs na composição dos eletrodos de supercapacitores assimétricos. Assim, conforme descrito por De et al. [93] um dispositivo assimétrico (ASC-C) foi montado com o nanocompósito de

poliindol@MXene empregado como cátodo e fibras de carbono utilizadas como ânodo. O desempenho eletroquímico do dispositivo assimétrico na janela de potencial de 1,8 V foi descrito com capacitância específica de $60,2 \text{ F g}^{-1}$ ($1,0 \text{ A g}^{-1}$), retenção de 88% de capacitância após 6.000 ciclos, densidade de energia de $27,1 \text{ Wh kg}^{-1}$ e densidade de potência de 1.800 W kg^{-1} . Ainda, Fang et al. [94] descreveu a obtenção do dispositivo supercapacitor assimétrico denominado OR4//AC, cuja montagem se deu pela combinação de óxido de manganês usado como eletrodo positivo e carvão ativado empregado com eletrodo negativo em um eletrólito aquoso de Na_2SO_4 1 mol L^{-1} . Como resultado, na janela de tensão de 2,0 V o dispositivo assimétrico demonstrou retenção de 92,9% em 10.000 ciclos de GCD a $1,0 \text{ Ag}^{-1}$, densidade de energia de $27,7 \text{ Wh kg}^{-1}$ e densidade de potência estimada em 500 W kg^{-1} .

Os dispositivos supercapacitores híbridos, assim como nos supercapacitores assimétricos, utilizam dois tipos distintos de materiais de eletrodo, sendo um deles constituídos por um material do tipo EDLC ou pseudocapacitivo e o outro composto por um material do tipo bateria (**Figura 1.9 C**) [46]. Esse tipo de configuração busca unificar as características de alta densidade de energia, oriunda dos materiais do tipo bateria, com a elevada potência e estabilidade de ciclos advindas dos materiais capacitivos [67]. Diante da versatilidade desse tipo de dispositivo, diversas pesquisas foram publicadas ao longo dos últimos anos retratando a construção de supercapacitores híbridos visando sua aplicação em sistemas de armazenamento de energia eficientes [72].

Nesse contexto, Jiao et al. [95] relataram o desenvolvimento do dispositivo supercapacitor híbrido denominado CNCH-2//AC, cuja montagem foi realizada empregando CoO@NiCo-LDH (nomeado CNCH-2) como eletrodo positivo, carvão ativado (AC) como eletrodo negativo e gel de PVA/KOH como eletrólito. Os resultados de desempenho do dispositivo atestaram uma densidade de energia de $5,59 \text{ mWh cm}^{-3}$ e densidade de potência de $39,54 \text{ mW cm}^{-3}$ com 85,56% de retenção após 5.000 ciclos. Ainda, Li et al. [96] descreveram a obtenção do dispositivo supercapacitor híbrido de $\text{MoO}_2\text{-C//LiOH-eletrólito//NiCo}_2\text{O}_4$, onde $\text{MoO}_2\text{-C}$ na forma de nanofilmes foi utilizado como eletrodo negativo e NiCo_2O_4 projetado com estrutura de nanofios foi empregado como eletrodo positivo em eletrólito aquoso de LiOH. Como resultado, o desempenho aferido para o dispositivo híbrido foi uma

capacitância de $94,9 \text{ F g}^{-1}$ e densidade de energia e potência, respectivamente de $41,8 \text{ Wh kg}^{-1}$ e $19.922,2 \text{ Wh kg}^{-1}$.

Outros tipos de supercapacitores híbridos que vêm se destacando são os chamados supercapacitores híbridos de íons lítio (LIHSs, do inglês Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors), também chamados de capacitores de íons-Li. Estes dispositivos são de extrema robustez, pois combinam as vantagens de alta densidade de potência dos supercapacitores com a elevada densidade de energia das baterias de íons-Li. Contudo, a dinâmica de funcionamento desses dispositivos ainda enfrenta alguns obstáculos, entre eles está o equilíbrio da capacidade de armazenamento de carga e a cinética entre o cátodo (supercapacitor) e o ânodo (tipo bateria) [97]. Atrelado a isso, a preocupação com a possibilidade de escassez das reservas de lítio e os problemas de segurança associados ao uso de eletrólitos orgânicos vem colaborando com o desenvolvimento de outras opções que sejam tão eficientes quanto os LIHSs, mais que também possam atender os demais critérios de otimização e implementação [98].

1.2. Óxidos Metálicos Binários

Os óxidos de metais de transição (TMOs, do inglês Transition Metal Oxides) pertencem a uma classe de materiais cuja estrutura é formada por átomos metálicos ligados a átomos de oxigênio dando origem a estruturas eletrônicas únicas que condicionam várias aplicabilidades relacionadas as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas. Esses materiais são comumente empregados na área de catálise, sensores, materiais de eletrodos, indústria eletrônica, entre outros [99].

Os TMOs ocupam um espaço relevante entre os materiais de interesse para composição de eletrodos em sistemas eletroquímicos, devido suas rápidas reações redox, múltiplos estados de oxidação e excelente densidade de energia. Dentre os materiais pertencentes ao grupo dos TMOs podem ser citados os óxidos monometálicos (RuO_2 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 entre outros), óxidos bimetálicos (NiCo_2O_4 , MnFe_2O_4 , CoMn_2O_4 , MnMoO_4 , entre outros) e óxidos trimetálicos ($\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$, CuMnCoO_4 , entre outros) [59,61,100].

Em virtude do efeito sinérgico causado pela interação entre os dois cátions metálicos que resultam em mecanismos aprimorados de armazenamento de energia, os óxidos bimetálicos têm se destacado em aplicações em supercapacitores. Nesses

materiais cada íon metálico contribui em atividade e composição estrutural única que condiciona a capacitância geral e a densidade de energia, revelando que as várias combinações possíveis de cátions metálicos nesses materiais podem fornecer diferentes desempenhos eletroquímicos. Assim, esses materiais exibem excelente capacidade específica e boa condutividade elétrica quando comparados à óxidos monometálicos [100].

Na literatura, as estruturas típicas dos sólidos iônicos podem ser retratadas em termos de fases, sendo as fases binárias (AX_n) e as chamadas fases ternárias ($A_aB_bX_n$), onde A e B representam metais e X representa átomos de oxigênio [101]. A cobaltita de níquel ($NiCo_2O_4$) pertence ao grupo dos óxidos metálicos ternários, entretanto é comum encontrarmos na literatura esse composto sendo referenciado como um óxido metálico binário [102–104]. Esse conflito de nomenclatura se justifica de acordo com a abrangência do termo “binário”, que na cobaltita níquel é usado como forma de se referir à sua estrutura de espinélio (AB_2O_4) e ao seu comportamento como uma “unidade” única contendo dois componentes metálicos (Ni e Co) [11,12,105]. A estrutura de espinélio do $NiCo_2O_4$ exibe uma conformação cúbica de face centrada, onde Ni ocupa sítios octaédricos e Co é distribuído nos sítios octaédricos e tetraédricos, conforme a **Figura 1.10**.

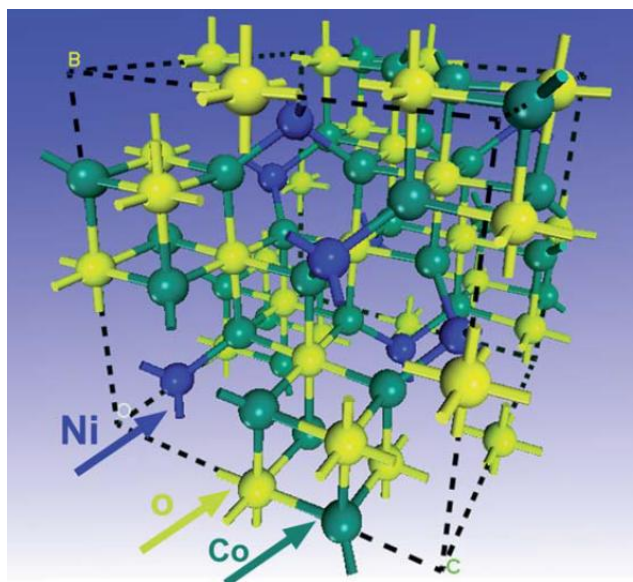


Figura 1.10: Estrutura cristalina da célula unitária do $NiCo_2O_4$ na estrutura espinélio. Adaptado de Wang et al. Morphology evolution of urchin-like $NiCo_2O_4$ nanostructures and their applications as pseudocapacitors and photoelectrochemical cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 21647-21653, Copyright 2025, permitido por Royal Society of Chemistry [106]

No composto de NiCo_2O_4 a presença concomitante dos íons Ni e Co proporciona melhor condutividade elétrica em comparação com os óxidos monometálicos de níquel e cobalto. O efeito sinérgico dos íons metálicos multivalentes na estrutura do material agrega propriedades redox favoráveis que influenciam na capacidade específica. Atrelado a isso os fatores vinculados ao custo-benefício tornam o NiCo_2O_4 atrativo para composição de eletrodos [106,107].

Contudo, apesar das vantagens elencadas, em função da natureza das reações faradaicas a capacidade de retenção de carga e reversibilidade eletroquímica dos eletrodos de NiCo_2O_4 são ruins. Consequentemente, sabe-se que o desempenho eletroquímico desse material é diretamente afetado pelas características físicas do composto sintetizado, tais como morfologia e porosidade. Nesse sentido, a fim de buscar alternativas que melhorem o desempenho do material e propicie condições de sua utilização de maneira eficiente, várias abordagens têm sido aplicadas na otimização dos processos de sínteses do NiCo_2O_4 . Para tanto, estratégias relacionadas ao controle da morfologia e nanoestruturação são comumente empregadas, sendo essas associadas em muitos casos a formação de compósitos e obtenção de estruturas core@shell [13,108].

Recentemente, Kannangara et al. [109] divulgaram em suas pesquisas procedimentos de sínteses de NiCo_2O_4 , via método hidrotérmico variando as temperaturas das sínteses. Como resultado, foram obtidas nanoestruturas com morfologia semelhante a ouriço (120 °C), nanoflores (150 °C) e nanofolhas (180 °C). As microesferas hierárquicas de NiCo_2O_4 com morfologia de ouriço exibiram elevada área superficial e alta densidade de defeitos, sendo a capacitância específica desse material estimada em $423,9 \text{ F g}^{-1}$, enquanto as nanoflores e nanofolhas exibiram capacitância específica, respectivamente de $349,5 \text{ F g}^{-1}$ e $334,2 \text{ F g}^{-1}$. De acordo com o estudo, o controle da morfologia nos processos de sínteses foi fundamental na formação das diferentes nanoestruturas e proporcionou o melhor desempenho no material de NiCo_2O_4 semelhante a ouriço.

Nos estudos de Zhang et al. [10] foi relatado a obtenção do compósito de NiCo_2O_4 modificado com óxido de grafeno reduzido ($\text{rGO/NiCo}_2\text{O}_4$), onde a adição de rGO fez com que as microesferas de NiCo_2O_4 semelhantes a ouriço-do-mar se convertessem em nanofios entrelaçados. Nesse novo arranjo, devido as grandes áreas de superfície e dos sítios eletroativos disponíveis foram descritas excelente

capacitância específica (1.003 F g^{-1} a $1,0 \text{ A g}^{-1}$) e estabilidade de ciclos de 57% de retenção após 10.000 ciclos de GCD no material de rGO/NiCo₂O₄. Ainda, Yan et al. [110] descreveram a obtenção da estrutura core@shell de Co₃O₄@NiCo₂O₄ ancorada em espumas de Ni, onde nanofios de NiCo₂O₄ serviram como núcleo interno e caminho condutor para as nanofolhas de Co₃O₄ eletrodepositadas. Em função das características porosas dos óxidos derivados de hidróxidos metálicos, a difusão e o transporte de íons foram facilitados no novo arranjo. Além disso, o efeito sinérgico entre os dois materiais promoveu a diminuição da resistência, fato que propiciou uma capacitância específica de 995 F g^{-1} a uma densidade de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$.

1.3. Estruturas Metal-orgânicas

As estruturas metal-orgânicas (MOFs), também conhecidas como polímeros de coordenação, integram uma classe de materiais porosos que tem sido amplamente citada na literatura. Esses materiais possuem uma estrutura cristalina com um centro metálico e ligantes orgânicos que são conectados entre si por ligações coordenadas, formando estruturas unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais. Ainda, essas estruturas exibem interações secundárias correlacionadas às ligações de hidrogênio, ligações metal-metal e forças de Van der Waals que permitem a flexibilidade da sua estrutura. As opções de variabilidade do centro metálico e do ligante orgânico permitem gerar inúmeros compostos, produzindo assim diferentes tipos de MOFs [111,112].

As pesquisas relacionadas aos MOFs incluem diversos campos, tais como a área de catálise, fármacos, armazenamento/separação de gás, redução de CO₂, sensoriamento, dispositivos de armazenamento de energia, entre outras. Essa amplitude de aplicação se deve às características únicas exibidas por essa classe de materiais, como facilidade de síntese, baixa densidade, elevada porosidade, estrutura cristalina organizada, ampla área de superfície e possibilidade de ajuste de diâmetro de poros. A abundância de centros metálicos redox atrelada às demais características dos MOFs, condicionam o crescimento do uso dessas estruturas no campo de armazenamento de energia. MOFs de metais de transição, incluindo Ni, Co, Fe, Cd e Zn tem sido constantemente reportados na literatura como candidatos promissores para empregabilidade na área de armazenamento de energia [113,114].

Contudo, apesar das características favoráveis para o emprego dos MOFs, ainda há limitações significativas nessas estruturas para a utilização direta desses compostos como materiais de eletrodo em sistemas de armazenamento de energia. Posto isto, evidencia-se que boa parte dos MOFs exibem baixa condutividade elétrica e instabilidade na estrutura, fato que limita o seu uso no campo da eletroquímica. Portanto, a fim de contornar essa situação adversa é frequente o emprego dos MOFs na obtenção de compósitos ou como modelos de sacrifício para produção de novas estruturas que carregam consigo as propriedades estruturais do seu precursor [111,112,115].

De modo geral, a maioria dos MOFs podem ser usados como precursores para obtenção de óxidos/hidróxidos metálicos, carbonos porosos e compósitos de óxidos/hidróxidos metálicos associados a carbono. A escolha do tipo de MOF a ser empregado na composição do novo material está intimamente ligada as propriedades desejadas. Assim, combinar as caracterizações experimentais e estudos teóricos baseados nos relatos da literatura pode auxiliar na compreensão dos mecanismos de desempenho associados a composição/estrutura de cada material, propiciando a escolha mais assertiva na busca de melhores resultados [116].

Dentre os diferentes tipos de MOFs, as estruturas de imidazolato zeolítico (ZIFs - do inglês Zeolitic Imidazole Framework), constituídas por íons metálicos e ligante orgânico imidazolato, tem se destacado como possível candidata para a composição de materiais de eletrodos em supercapacitores. Os ZIFs são materiais porosos, cujo ângulo Metal-Imidazol-Metal é $\sim 145^\circ$, resultando em uma topologia tetraédrica do tipo zeólita semelhante ao ângulo de ligação Si-O-Si em zeólitas convencionais. Entre os materiais de ZIFs, o ZIF-8 (centro metálico Zn) e o ZIF-67 (centro metálico Co) são os compostos mais cogitados para a composição de eletrodos devido à alta porosidade, centro metálico redox ativo, boa estabilidade química e térmica, alta área superficial e processo de síntese facilitado [24,117–119]. Em relação as suas propriedades, a alta área superficial nos ZIFs facilita a disponibilidade de sítios ativos, o tamanho ajustável de poros permite maior controle sobre a difusão e as trocas iônicas e a estabilidade da estrutura condiciona melhor desempenho nos materiais oriundos dos ZIFs [24].

O ZIF-67 consiste em íons cobalto (Co^{2+}) coordenados ao 2-metilimidazol em um arranjo tetraédrico de CoN_4 , formando uma estrutura cristalina tridimensional de

simetria cúbica e morfologia dodecaédrica rômica, conforme exibido na **Figura 1.11**.

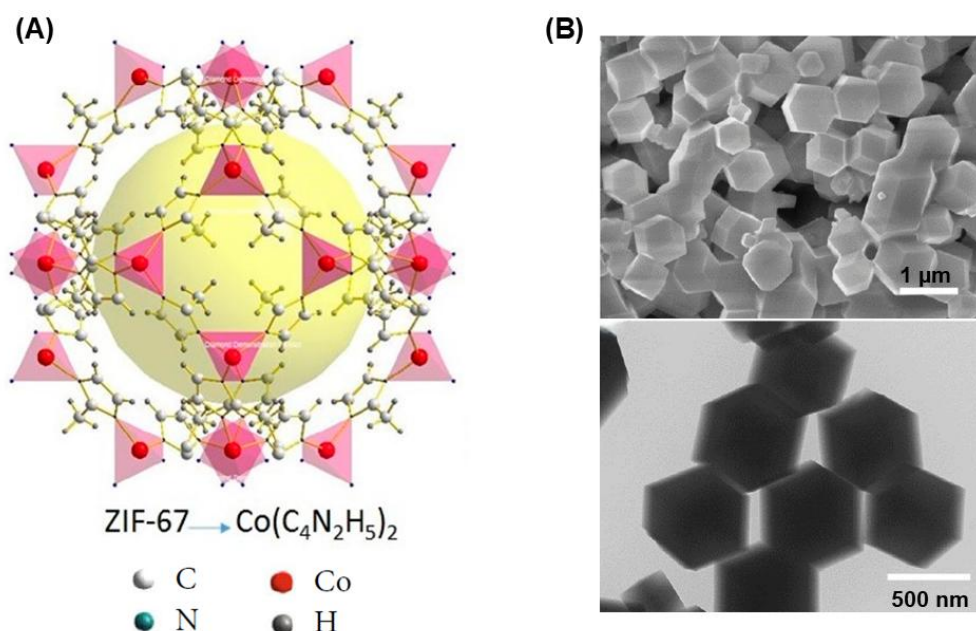


Figura 1.11: Representação da estrutura cristalina do ZIF-67 (A). Imagens SEM e TEM do ZIF-67 (B). Em (A) Adaptado de Matatagui et al. Improving Sensitivity of a Chemoresistive Hydrogen Sensor by Combining ZIF-8 and ZIF-67 Nanocrystals. *Proceedings*, 1 (2017) 462, Copyright 2025, permitido sob os termos da Licença Creative Commons [120]. Em (B) Adaptado de Chen et al. Large-Area Crystalline Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films. *Angewandte Chemie*, 133 (2021) 14243-14249, Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [117].

Em decorrência da elevada área superficial, dos sítios eletroativos e a presença de microporos, a estrutura de ZIF-67 exibe excelente afinidade por moléculas hospedeiras. No entanto, a baixa condutividade restringe o seu uso na área de energia quando na sua forma original, direcionando sua aplicabilidade como precursor ou modelo de sacrifício para o preparo de diferentes compostos [24,118]. De fato, o ZIF-67 tem sido amplamente empregado como precursor de materiais diversos, tais como: Co_3O_4 [121] NiCo_2O_4 [122], NiCo_2S_4 [123], NiCo-LDH [124], NiCo-LDH/rGO [125], NiCoMn-OH [126], CuCoSn-OH [127], carbono nanoporosos [128], entre outros.

Os estudos citados mostraram que é prático e viável utilizar o ZIF-67 como precursor na síntese de nanoestruturas poliédricas ocas, cujo desempenho de capacitância se mostrou relevante. Em se tratando de materiais LDHs derivados de ZIF-67, a nova estrutura formada permanece com as mesmas características

morfológicas do material de partida, contudo apresentam distinta condutividade elétrica advinda dos materiais agregados. Além disso, a inserção de outro íon metálico na estrutura do ZIF-67 e posterior obtenção de LDHs trimetálicos pode conferir ao novo material propriedades ainda mais aprimoradas quando comparadas as características dos LDHs típicos [129,130].

1.4. Hidróxidos Duplos Lamelares

A classe dos materiais lamelares tem ao longo dos anos atraído atenção devido as suas múltiplas aplicações, sendo considerado um material versátil que propicia o controle e modificação do espaço interlamelar através da intercalação e troca aniônica, ajustes estes que permitem obter materiais com propriedades e funcionalidades diversas. Os materiais lamelares são compostos constituídos pelo empilhamento de unidades bidimensionais conectadas entre si por forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações fracas, como forças de Van der Waals. Esses materiais são capazes de intercalar espécies químicas com cargas elétricas compatíveis com suas camadas podendo provocar a expansão ou contração de suas dimensões ao longo do eixo basal [131,132].

Dentro dessa classe de materiais, os hidróxidos duplos lamelares (LDHs) têm se destacado, sendo amplamente utilizados nas áreas de conversão e armazenamento de energia, remediação ambiental, nanocompósitos poliméricos, biossensores, aplicações farmacêuticas, entre outras [133]. Os LDHs, também conhecidos como argilas aniônicas, são compostos inorgânicos de natureza básica semelhantes à hidrotalcita, cuja estrutura possui camadas periódicas de carga positiva (cátions metálicos bivalentes e trivalentes) e espaço interlamelar preenchido por ânions e moléculas de água para compensar as cargas positivas presentes nas camadas [134].

A estrutura da hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, advém do empilhamento de camadas semelhantes a brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ contendo uma carga positiva devido à substituição parcial de Mg^{2+} por Al^{3+} , sendo a carga positiva formada compensada por ânions localizados na região interlamelar [135]. Nessa estrutura, os centros dos octaédricos são constituídos por cátions metálicos e seus vértices possuem íons hidroxila (OH^-) conectados entre si por ligações de hidrogênio. As lamelas, também chamadas de camadas, são mantidas juntas devido a atração eletrostática entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions interlamelares que

em conjunto com as moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do material com domínio interlamelar pouco ordenado [136,137]. A **Figura 1.12** exibe a representação esquemática da estrutura dos LDHs.

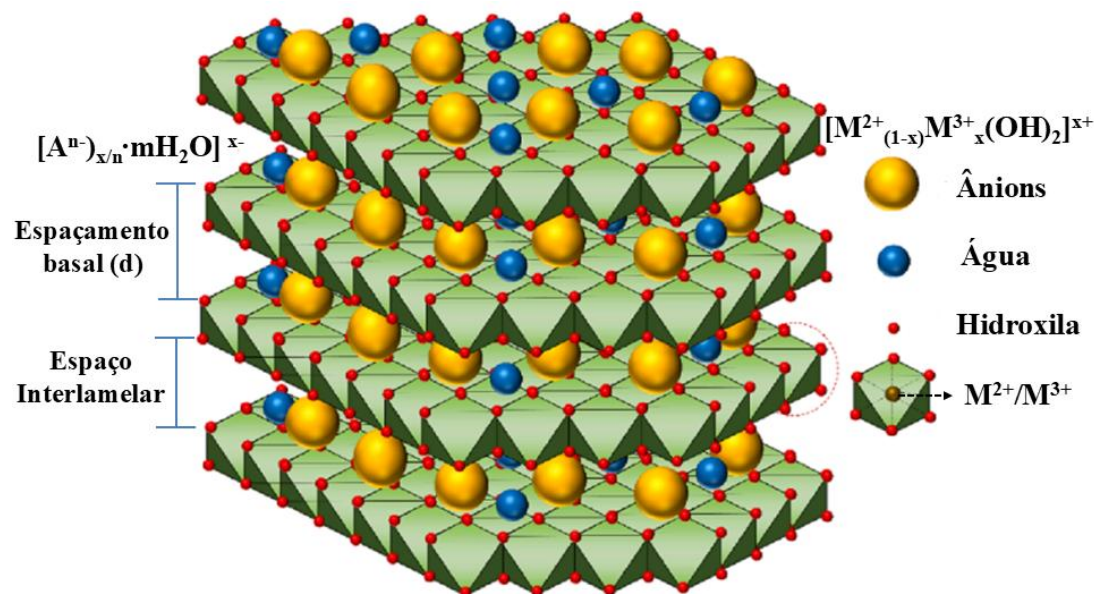


Figura 1.12: Representação da estrutura octaédrica dos LDHs com cátions metálicos (M^{2+}/M^{3+}) coordenados a íons hidroxila e ânions/moléculas de água presentes na região interlamelar. Adaptado de Abdallah et al. Applications of layered double hydroxides in sample preparation: A review. Microchemical Journal, 192 (2023) 108916, Copyright 2025, permitido por Elsevier [138].

A fórmula geral de representação da estrutura dos LDHs é dada de acordo com $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são respectivamente cátions metálicos divalentes e trivalentes (Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , entre outros) e A^{n-} representa os ânions interlamelares de compensação de carga (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , entre outros) [139]. A componente m refere-se à quantidade de moléculas de água ocupando a região interlamelar. O valor de x refere-se à densidade de carga resultante da razão molar de $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, sendo $0,2 < x < 0,33$ considerado o intervalo ideal para síntese de LDHs cristalinos, puros e estáveis. Para tanto, cabe ressaltar que dependendo da composição do LDH, os limites do valor de x podem sofrer variações acima ou abaixo do intervalo estimado, sendo que os efeitos dessa variação na formação da estrutura desses materiais já foram reportados na literatura [135,140,141]. Nesse contexto, os critérios de ajustes da concentração molar, carga dos cátions metálicos e dos ânions interlamelares, além da concentração de moléculas de água influenciam diretamente

na formação da estrutura cristalina, morfologia, espaço interlamelar, composição química, tamanho e capacidade de troca aniônica dos LDHs [142]. Portanto, é de extrema importância que as estratégias de obtenção desses compostos estejam em consonância com a pretensão de sua aplicabilidade.

Os diferentes métodos de obtenção dos LDHs incluem coprecipitação, troca iônica, método sol-gel, métodos de reconstrução/reidratação, sínteses hidrotérmicas e solvotérmicas, entre outros. A depender da rota sintética escolhida, esta pode influenciar no rendimento do produto e nas características estruturais e morfológicas desses materiais. Ainda, os parâmetros experimentais em cada abordagem sintética são distintos e podem demandar condições específicas que influenciam na facilidade, rapidez e otimização dos processos de obtenção desses compostos [134,140,143].

As sínteses de LDHs baseadas em procedimentos hidrotérmicos e solvotérmicos, apesar da necessidade de controle de temperatura e pressão, propiciam a obtenção de materiais de alta cristalinidade e com partículas uniformes [143,144]. Nesse sentido, Chu et al. [145] descreveram a obtenção bem sucedida de nanopétalas de CoNi-LDH via método solvotérmico empregando metanol como solvente. A estrutura tridimensional na forma de nanopétalas se mostrou benéfica nos processos de transferências de carga e transporte de íons, sendo evidenciado capacidade específica de 941,6 C g⁻¹ a 1,0 A g⁻¹ e retenção de capacidade de 87,2% após 3.000 ciclos de GCD, resultados que tornam o material atraente para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

De fato, ao longo dos últimos anos os hidróxidos de metais de transição têm sido amplamente empregados como componentes de eletrodos em sistemas de armazenamento de energia, fato este relacionado à crescente demanda de consumo e busca por fontes alternativas que considerem fatores de baixo custo, disponibilidade e eficiência [146]. Os hidróxidos metálicos baseados em níquel, cobalto e manganês são comumente empregados como eletrodos, porém, a atuação dos hidróxidos monometálicos em dispositivos de armazenamento enfrenta desafios relacionados a baixa condutividade e mudança de volume, fato que impacta diretamente na retenção de capacidade de carga e estabilidade de ciclos. Para tanto, a introdução de mais de um centro metálico para a formação dos LDHs tem se mostrado a saída para garantir a melhora e eficiência na estabilidade de ciclos e capacidade específica estimada nesses materiais, resultando em uma densidade de energia aprimorada [126,147,148].

Cabe ainda salientar, que a otimização dos processos de sínteses propicia condições favoráveis para a obtenção de materiais mais eficientes, sabendo sobretudo que a morfologia desses compostos está intimamente relacionada as suas propriedades. LDHs são promissores para aplicação em supercapacitores, entretanto, as características estruturais desses materiais podem provocar o empilhamento e agregação da sua estrutura de nanofolhas, fato que restringe a permeação do eletrólito e limita a acessibilidade efetiva dos sítios redox ativos disponíveis, resultando em um desempenho eletroquímico insatisfatório [149]. Nesse quesito, desenvolver métodos de sínteses simples e com eficácia no controle da morfologia pode elevar o desempenho eletroquímico exibido pelos LDHs. Alternativamente, estruturas porosas/ocas empregadas como modelo de sacrifício, a exemplo do ZIF-67, tem apresentado os pré-requisitos necessários para aquisição de materiais de alta performance, com elevada área superficial, alta porosidade, estrutura ordenada e meio facilitador de difusão de íons e elétrons [27,126].

Em um estudo recente, Zhang et al. [129] relataram a obtenção do compósito hierárquico baseado em CoNiFe-LDH derivado de ZIF-67 cultivado em nanofios de prata, cujo preparo foi realizado via método solvotérmico utilizando etanol como solvente. A estrutura oca do LDH e o substrato de Ag utilizado como condutor maximizaram a exposição dos sítios ativos e condicionaram uma transferência de elétrons eficiente, resultando em alta densidade de potência e excelente estabilidade de ciclos. O material produzido forneceu novas possibilidades para projeção de estruturas hierárquicas baseadas em LDHs com foco na aplicação como cátodo em baterias de Zn-ar. Ainda, a aquisição de nanoestruturas ocas de LDHs empregando o ZIF-67 como modelo de sacrifício demonstrou versatilidade, uma vez que o LDH obtido exibiu a morfologia poliédrica oriunda do seu precursor, com ressalva para a atividade eletroquímica melhorada em comparação ao ZIF-67 puro. Cabe ainda mencionar, que a introdução dos íons metálicos na estrutura do ZIF-67 propicia o ajuste da composição química e maior disponibilidade de sítios redox nos LDHs sintetizados, fato que torna a metodologia extremamente interessante na otimização dos processos de obtenção de materiais com foco no armazenamento e conversão de energia.

No trabalho publicado por Sheng et al. [150] foram descritos os processos de sínteses de nanoestruturas ocas de LDHs baseados em NiCoM (NiCoM-LDH/C),

derivadas de estruturas bimetálicas de imidazolato zeolítico-67 (CoM-ZIF-67, onde $M = \text{Mn}, \text{Cu} \text{ e } \text{Zn}$). Como resultado, os materiais de NiCoM-LDH/C exibiram desempenho eletroquímico significativamente melhorado, com ênfase para o eletrodo de NiCoMn-LDH/C, cuja capacidade específica foi de $888,3 \text{ C g}^{-1}$ em $1,0 \text{ A g}^{-1}$. Além disso, o dispositivo HSC de NiCoMn-LDH/C//AC forneceu densidade de energia de $46,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ e densidade de potência de $792,5 \text{ W kg}^{-1}$, com retenção de capacidade de 92,05% após 5.000 ciclos de GCD. Desse modo, em virtude dos excelentes resultados apresentados evidencia-se que a abordagem sugerida foi viável e eficiente, propiciando a utilização do LDH ternário produzido como possível material de eletrodo positivo de HSC de alto desempenho.

1.5. Otimização dos Processos de Sínteses

A otimização nos processos de sínteses dos materiais eletroativos utilizados como eletrodos nos dispositivos de armazenamento de energia pode propiciar a obtenção de compostos com propriedades notórias, agregando maior desempenho e contribuindo substancialmente com os propósitos preconizados pelo setor energético, tais como o desenvolvimento tecnológico e econômico, agregado ao contínuo e eficiente fornecimento de energia. Ainda, o aperfeiçoamento da estrutura desses materiais pode minimizar a excessiva e constante exploração das matérias-primas empregadas na composição dos eletrodos, além de auxiliar na busca de soluções que diminuam a utilização dos combustíveis fósseis, promovendo assim alternativas mais sustentáveis [61,151].

Na composição dos eletrodos empregados nos sistemas avançados de armazenamento de energia almeja-se eminentemente ter materiais que entreguem alta densidade de potência, elevada densidade de energia e longa vida útil de ciclos. Para tanto, tais materiais devem exibir atividade eletroquímica aprimorada, atribuída a alta condutividade elétrica, resistência a corrosão, estabilidade térmica e química, agregada a disponibilidade dos recursos materiais e baixo custo de produção. Entretanto, a integração de todas essas características em um único material depende de vários fatores individuais atuando em uma configuração geral e que viabilizam o funcionamento sinérgico do sistema [64,152].

Posto isto, fatores relacionados a estrutura e morfologia dos materiais influenciam significativamente nas suas propriedades eletroquímicas, condições estas

que justificam as alternativas de sínteses sugeridas e aplicadas nos processos de obtenção dos materiais produzidos neste trabalho. Nesse sentido, em conformidade com os relatos da literatura, o emprego dos MOFs como precursores de materiais eletroativos [153–156] em conjunto com a obtenção de estruturas core@shell [157–159] com foco em armazenamento de energia se mostra altamente eficiente.

A projeção de um arranjo estrutural bem definido e com múltiplos locais de sítios eletroativos pode facilitar a penetração do eletrólito e possibilitar maior fluidez e agilidade no transporte de elétrons e íons [160]. Diante disso, a proposta de inserção do íon metálico Mn na formação da estrutura cristalina do ZIF-67, produzindo o ZIF bimetalico de CoMn (Mn-ZIF-67), possui potencialidades para incorporar vantagens significativas no novo composto produzido. Em complemento, a estrutura de Mn-ZIF-67 pode ser ainda, empregada como precursora na obtenção do LDH trimetalico de CoMnNi-LDH, cujas propriedades de desempenho eletroquímico podem mostrar-se aprimoradas. A presença de íons Mn no composto atrelada ao arranjo estrutural herdado da estrutura do ZIF-67 pode provocar a expansão de sítios ativos, indução de porosidade e aumento de área superficial, levando consequentemente a uma melhora na estabilidade de ciclos e maior capacidade específica [126,130].

Os avanços nas pesquisas assinalam várias metodologias empregadas na obtenção de estruturas core@shell, apontando possibilidades para sua utilização como componentes de eletrodos em sistemas de armazenamento de energia. Contudo, muitas delas se tornam complexas, uma vez que apesar de estimarem altos valores de capacitância específica e retenção de carga elevados, os processos de produção dos materiais ocasionam desperdício significativo dos compostos e controle insuficiente sobre a quantidade precisa de material depositado no eletrodo, agregado a isso, os vários reagentes utilizados nos processos de sínteses tornam a obtenção dos novos produtos desfavorável [33]. Nesse quesito, buscar alternativas dinâmicas e menos onerosas podem propiciar ganhos em termos de tempo, custo, facilidade e eficiência.

1.6. Estruturas Hierárquicas Core@shell

O aperfeiçoamento na área de armazenamento de energia vem ao longo dos anos acompanhando as tendências de desenvolvimento da nanotecnologia, onde o

design de nanomateriais versáteis colaboram substancialmente na obtenção de um material com um desempenho eletroquímico superior. As nanoestruturas projetadas são empregadas como materiais eletroativos em eletrodos de dispositivos supercapacitores, propiciando um armazenamento de energia mais eficiente e contribuindo com as práticas preconizadas em termos de recursos energéticos robustos e mais sustentáveis. As morfologias e composições químicas variadas advindas das diferentes metodologias praticadas tem propiciado a síntese de materiais diversificados e com propriedades distintas. Para tanto, o emprego de materiais de eletrodos baseados em estruturas únicas (compostos puros) abriu espaço para a ampla utilização de compósitos, uma vez que foi constatado que a combinação efetiva de dois ou mais materiais provoca um grande impacto nas propriedades exibidas pelos novos materiais projetados [161,162].

Nesse contexto, estruturas hierárquicas core@shell ganharam popularidade em razão de sua capacidade inovadora de fornecer funcionalidades adicionais que vão além das capacidades específicas dos materiais tradicionalmente empregados. A combinação de diferentes materiais em uma configuração core@shell (núcleo-casca) possibilita o ajuste de suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas [33], cuja aplicabilidade abrange desde a biomedicina [163] até as áreas de armazenamento de energia [164], catálise [165], microeletrônica [166], entre outras.

As estruturas tipo core@shell integram uma classe de materiais cuja projeção estrutural combinam dois compostos com propriedades intrínsecas distintas, onde o material do núcleo é circundado por um segundo tipo de material que fornece a casca [167]. A seleção e definição da composição das estruturas que serão projetadas está intimamente relacionada a aplicação pretendida. Portanto, é extremamente importante que se tenha conhecimento sobre as principais propriedades exibidas por cada material que será utilizado [33].

Analisando as estruturas core@shell, o papel fundamental do material interno (núcleo) é fornecer suporte morfológico, aumentar a eficiência das transferências de carga (condutividade elétrica) e contribuir para a capacitância estimada. Já o material externo (casca) influencia consideravelmente nas propriedades químicas e físicas exibidas pela estrutura core@shell, fornecendo estabilidade ao material, atuando como meio facilitador nas reações redox, expondo sítios eletroativos e aumentando a difusão de íons, propiciando assim um maior acúmulo de cargas. Os diferentes

arranjos e composições dos materiais core@shell os categorizam como estruturas inorgânicas, orgânicas e inorgânicas-orgânicas, cujos compostos utilizados baseiam-se em metais, óxidos metálicos, sais metálicos, polímeros, grafeno, nanotubos de carbono, entre outros. Materiais metálicos e compostos de carbono são amplamente utilizados como núcleo em estruturas core@shell. Em contrapartida, óxidos, hidróxidos e sulfetos metálicos, além de polímeros condutores e materiais baseados em carbono são comumente empregados na composição da casca das estruturas core@shell [161,168].

Conforme descrito por Das et al. [169], considerando as morfologias exibidas pelos diferentes materiais, os termos “nanomateriais core@shell” e “estruturas encapsuladas” são considerados sinônimos. Nessa perspectiva, a **Figura 1.13** evidencia as diferentes estruturas e morfologias exibidas por esses compostos, onde estes podem ser classificados como estruturas core@shell (core@shell e multi-core@shell), gema-casca ou ocas (gema@casca e multi-core@oca), estruturas sanduíche (sanduíche core@shell e estrutura embutida (incorporada no material suporte)) e estrutura core@mesoporos.

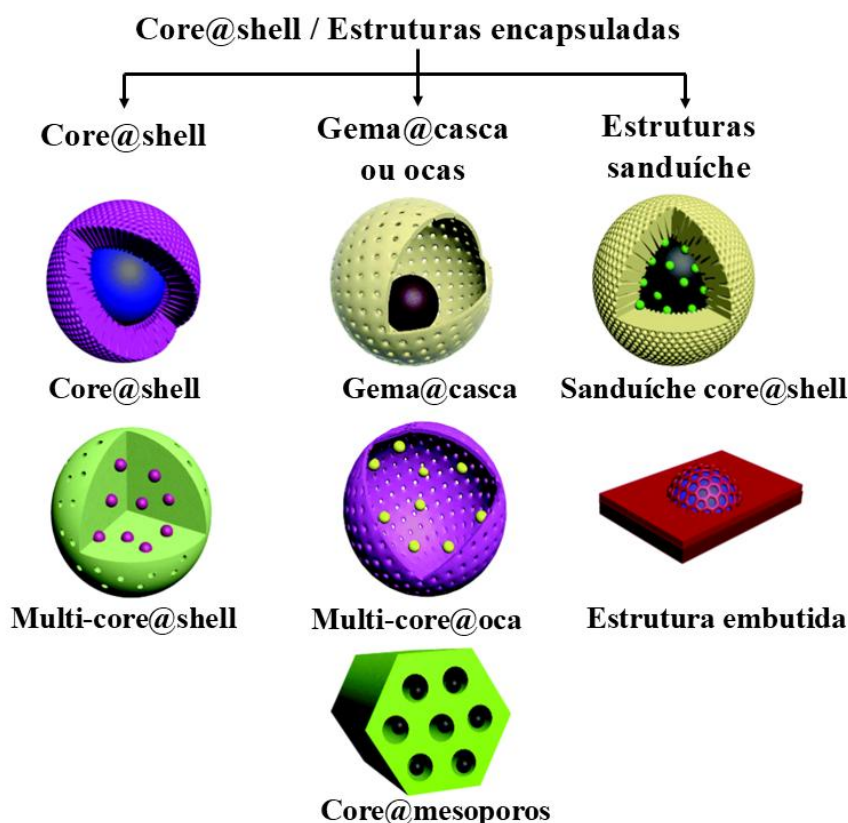


Figura 1.13: Representação dos tipos de estruturas core@shell com base na morfologia. Adaptado de Das et al. Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂. Chemical Society Reviews, 49 (2020) 2937-3004, Copyright 2025, permitido sob os termos da Licença Creative Commons [169].

Nos sistemas de armazenamento de energia as propriedades de alta condutividade elétrica e elevada capacitância/atividade eletroquímica são amplamente desejadas, visto que estas características influenciam sobremaneira na eficácia do dispositivo projetado. Nesse contexto, a morfologia desempenha um papel fundamental podendo auxiliar na ampliação da área superficial condicionando uma maior exposição dos sítios redox e melhora na difusão dos íons [167]. A projeção de estruturas core@shell na forma de nanotubos-nanofolhas [170] e nanofios-nanofolhas [171] têm se destacado entre as pesquisas nos últimos anos, devido aos efeitos sinérgicos associados as morfologias dos materiais obtidos. A otimização e personalização das estruturas core@shell projetadas possibilitam alcançar propriedades significativas, condicionando a aplicação desses nanomateriais como componentes emergentes de dispositivos de armazenamento de energia.

De fato, Wu et al. [172] relataram a obtenção bem sucedida do arranjo hierárquico core@shell de CoO@Ni(OH)₂, onde nanofios de CoO suportados em

espumas de Ni e obtidos via método hidrotermal serviram como núcleo interno para a deposição eletroquímica de nanofolhas de Ni(OH)_2 . Como resultado do estudo, o material core@shell de CoO@Ni(OH)_2 no tempo de deposição de 400 s (CoO@Ni(OH)_2 -400 s) forneceu uma capacitância específica de $1.418,2 \text{ F g}^{-1}$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$ e retenção de capacitância de 93,7% após 5.000 ciclos de GCD. Ao comparar o resultado obtido com os estimados para os materiais puros de CoO ($99,2 \text{ F g}^{-1}$) e Ni(OH)_2 ($206,6 \text{ F g}^{-1}$) em $1,0 \text{ A g}^{-1}$ é perceptível a alta eficiência no desempenho eletroquímico do material core@shell de CoO@Ni(OH)_2 -400 s, onde os efeitos sinérgicos da estrutura hierárquica core@shell projetada foram atribuídos aos nanofios de CoO que propiciaram uma boa condutividade elétrica e as nanofolhas de Ni(OH)_2 que contribuíram para o aumento dos sítios eletroativos, rápida transferência de carga e melhora na estabilidade estrutural do composto. Para avaliar a aplicação prática do material de CoO@Ni(OH)_2 -400 s, a estrutura hierárquica projetada foi empregada como componente do supercapacitor híbrido denominado CoO@Ni(OH)_2 -400//AC que exibiu uma densidade de energia de $92,47 \text{ Wh kg}^{-1}$ e densidade de potência de 800 W kg^{-1} .

Ainda, Chen et al. [173] descreveram a obtenção da estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{@CoFe-LDH}$, onde nanofios de NiCo_2O_4 ancorados em espumas de Ni atuaram como guia para a deposição de nanoflocos de CoFe-LDH sintetizados via processo hidrotermal. Analisando os efeitos sinérgicos atribuídos a ação conjunta dos dois componentes na estrutura core@shell, evidencia-se que estes propiciaram maior disponibilidade de sítios eletroativos, bem como facilitaram os processos redox. A estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{@CoFe-LDH}$ exibiu desempenho eletroquímico aprimorado com alta capacitância específica ($1.557,5 \text{ F g}^{-1}$ a $1,0 \text{ A g}^{-1}$). O dispositivo híbrido $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{@CoFe-LDH}$ //AC fabricado forneceu densidade de energia de $28,94 \text{ Wh kg}^{-1}$ e densidade de potência de 950 W kg^{-1} , evidenciando o promissor potencial do material de $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{@CoFe-LDH}$ como componente de eletrodos em sistemas de armazenamento de energia.

No trabalho de pesquisa de Zhou et al. [174] foram relatados a obtenção de um arranjo tipo core@shell empregando placas de Co_3O_4 como núcleo e nanofolhas de CoNi-LDH como casca para projeção da estrutura de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@CoNi-LDH}$ ancorada em espuma de Ni. Em razão da arquitetura obtida, o desempenho eletroquímico do material core@shell fabricado foi superior em relação aos seus

componentes puros, sendo os efeitos sinérgicos atribuídos as placas de Co_3O_4 que facilitaram as transferências eletrônicas e as nanofolhas de CoNi-LDH que propiciaram maior exposição dos sítios eletroativos. Assim, o material core@shell resultante exibiu alta capacitância específica ($2.676,9 \text{ F g}^{-1}$ a $0,5 \text{ A g}^{-1}$), além de retenção de capacitância de 67,7% a $30,0 \text{ A g}^{-1}$ após 10.000 ciclos de GCD. O dispositivo supercapacitor empregando o material core@shell de $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ como eletrodo positivo e carvão ativado como eletrodo negativo ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$) exibiu densidade de energia máxima de $61,23 \text{ Wh kg}^{-1}$ e densidade de potência de 750 W kg^{-1} , enfatizando que o arranjo core@shell projetado possui potencialidades para aplicações práticas.

Nessa perspectiva, conforme as abordagens mencionadas, fica explícito as vantagens atribuídas a estruturação de materiais na forma de arranjos tipo core@shell como componentes de eletrodos em sistemas de armazenamento de energia. Arelado a isso, toda essa versatilidade pode ser ainda mais vantajosa quando este tipo de estruturação é associado a materiais advindos de TMOs e estruturas MOFs como precursores na aquisição de materiais altamente condutores e de elevada área superficial, condicionando a construção de dispositivos supercapacitores de alta eficiência.

Capítulo 2 - Objetivos

2. OBJETIVOS**2.1. Objetivos Gerais**

Desenvolver novos materiais baseados em estruturas hierárquicas do tipo core@shell formadas por óxido metálico binário associado a hidróxidos duplos lamelares derivados de estruturas metal-orgânicas, visando sua aplicação como material de eletrodo positivo em dispositivos de armazenamento de energia.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o óxido metálico binário, via método hidrotérmico e deposição in-situ em espumas de níquel (NFs), material nomeado NiCo_2O_4 .
- Sintetizar os materiais de ZIF-67 e Mn-ZIF-67.
- Sintetizar hidróxidos duplos lamelares, derivados de ZIF-67 e Mn-ZIF-67, adicionando sal metálico de níquel, dando origem a CoNi-LDH e CoMnNi-LDH.
- Obter estruturas hierárquicas core@shell empregando NiCo_2O_4 e os diferentes LDHs sintetizados, originando os materiais denominados $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$.
- Caracterizar morfológica e estruturalmente os materiais sintetizados através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM e HRTEM) e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED).
- Caracterizar e avaliar o comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados através de Voltametria Cíclica (CV), Carga e Descarga Galvanostática (GCD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).
- Montar dispositivos supercapacitores híbridos empregando as estruturas core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ como eletrodos positivos.

Capítulo 3 – Procedimento Experimental

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais sintetizados foram obtidos a partir de reagentes de grau analítico isentos de tratamento prévio de purificação. O nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2-metilimidazol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$) e butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O metanol (CH_3OH), glicerina anidra ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$), sulfato de manganês monohidratado ($\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de potássio (KOH) foram adquiridos da LabSynth. O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e ácido clorídrico (HCl) foram adquiridos da Neon. A ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) foi adquirida da Vetec. A água deionizada ultrapura empregada foi obtida pelo sistema Milli-Q Milipore (água DI, $p \geq 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

Neste trabalho substratos de espuma de níquel com área de 1 cm^2 foram empregados como coletor de corrente. Para tanto, as espumas de Ni foram previamente tratadas em solução de HCl 5% durante 30min, utilizando ultrassom para remoção da camada de óxido em sua estrutura. Posteriormente, as espumas de Ni foram lavadas sucessivamente em água deionizada e etanol absoluto por 30min sob sonicação, e então submetidas a tratamento térmico em estufa a 80°C [173].

3.1. Síntese do Óxido Metálico Binário

O óxido metálico binário foi obtido via método hidrotérmico e depositado *in-situ* em espumas de Ni. Inicialmente, 1 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,67 mmol de ureia foram solubilizados em 20 mL de água deionizada, sob agitação constante durante 30 minutos. A mistura reacional e as espumas de Ni foram transferidas para um reator de aço inoxidável revestido com teflon com capacidade de 50 mL e aquecidas a 120°C por 10 horas. Posteriormente, o material foi resfriado a temperatura ambiente, lavado em água deionizada e seco em estufa a 60°C por 24 horas. Ainda, o material foi tratado termicamente a 300°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} , sendo obtido a cobaltita de níquel, cuja fórmula molecular NiCo_2O_4 foi empregada nas denominações desse material ao longo do trabalho [10].

Por fim, após a calcinação, o material de NiCo_2O_4 ancorado nas espumas de Ni foi sonicado em água deionizada por 30 min a fim de remover o material mal aderido ao substrato e garantir melhor controle de massa, sendo posteriormente submetido a tratamento térmico a 60°C por 24 h. Após resfriamento, o material foi

pesado, sendo a carga de massa estimada na superfície dos substratos de espuma de Ni de $\approx 0,50 \pm 0,05$ mg.

O material de NiCo_2O_4 foi obtido também na forma de pó, sendo seguidas praticamente todas as etapas descritas anteriormente, com exceção que no processo reacional não foram inseridas espumas de Ni no reator revestido com teflon. A cobaltita de níquel sintetizada foi empregada posteriormente nas caracterizações morfológicas e estruturais. Ainda, os substratos de espuma de Ni modificados com NiCo_2O_4 foram empregados nas análises eletroquímicas, além de ser parte integrante das estruturas hierárquicas do tipo core@shell obtidas a partir dos diferentes materiais sintetizados nesse trabalho.

3.2. Sínteses de Hidróxidos Duplos Lamelares Derivados de MOF

Os hidróxidos duplos lamelares, denominados CoNi-LDH e CoMnNi-LDH, tiveram como precursores estruturas metal-orgânicas baseadas respectivamente em ZIF-67 e Mn-ZIF-67. Para tanto, na obtenção do ZIF-67, empregando uma metodologia típica reportada na literatura [117], foram utilizados 2,5 mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 10 mmol de 2-metilimidazol, ambos solubilizados separadamente em 25 mL de metanol em um procedimento de agitação contínua por 30 minutos à temperatura ambiente. Após a dissolução do sal, a solução de 2-metilimidazol foi vertida sobre a solução de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e deixadas em agitação contínua à temperatura ambiente durante o período de 12 horas. Em seguida, o precursor ZIF-67 formado foi centrifugado a 4000 rpm por 5 minutos e lavado em metanol três vezes consecutivas. Posteriormente, o material de ZIF-67 foi tratado termicamente em estufa a 60 °C por um período de 24 horas, sendo o pó obtido empregado nos processos de síntese do LDH pretendido.

Para tal propósito, 0,3 mmol de ZIF-67 e 0,6 mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em 30 mL de etanol, transferidos para uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon e aquecido a 80 °C por 5 horas. Posteriormente, o material formado foi resfriado a temperatura ambiente, centrifugado a 4000 rpm por 5 minutos e lavado em etanol três vezes consecutivas, sendo em seguida submetido a tratamento térmico a 60 °C por 24 horas [175]. Assim, foi obtido o material na forma de pó denominado CoNi-LDH que foi empregado como componente na formação das estruturas core@shell produzidas neste trabalho.

A síntese do Mn-ZIF-67 se deu a partir da mistura de sais metálicos de cobalto e manganês, sendo o procedimento semelhante ao processo de síntese do ZIF-67 descrito anteriormente. Assim, 1,25 mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 1,25 mmol de $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em 25 mL de metanol durante 30 minutos sob agitação contínua à temperatura ambiente. Para o preparo da solução do composto orgânico foram empregados 10 mmol de 2-metilimidazol dispersos separadamente em 25 mL de metanol. Após a completa solubilização dos sais metálicos, a solução de 2-metilimidazol foi vertida sobre a mistura dos sais de cobalto e manganês, sendo esta deixada em agitação contínua durante 12 horas consecutivas à temperatura ambiente. Após esse período, o precursor Mn-ZIF-67 obtido foi lavado em metanol, centrifugado a 4000 rpm por 5 minutos durante três vezes consecutivas e seco a 60 °C por um período de 24 horas, sendo posteriormente empregado na síntese do LDH desejado [117].

Para tal finalidade, 0,3 mmol do precursor Mn-ZIF-67 e 0,6 mmol de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram solubilizados em 30 mL de etanol, transferidos para um reator de aço inoxidável revestido com teflon e aquecido a 80 °C por 5 horas. O material produzido foi resfriado a temperatura ambiente, coletado por centrifugação e lavado em etanol, e posteriormente seco a 60 °C pelo período de 24 horas [175,176]. Assim, foi obtido o material na forma de pó denominado CoMnNi-LDH que foi utilizado na obtenção de novas estruturas core@shell.

3.3. Obtenção das Estruturas Hierárquicas Core@shell

A obtenção de estruturas hierárquicas core@shell baseadas em $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ adotou o procedimento conforme relatado a seguir. Inicialmente, 10 mg de CoNi-LDH foram dispersos em 1 mL da mistura de glicerina/butanol, nas proporções dos solventes de 75:25. Em seguida, a mistura obtida foi submetida a um banho ultrassônico por cerca de 30 minutos, cuja finalidade foi garantir a total dispersão do material ativo nos solventes empregados. Cabe ressaltar que metodologia semelhante foi empregada na obtenção da dispersão do material ativo baseado em CoMnNi-LDH.

Estruturas core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ foram obtidas usando a técnica de drop-casting, onde 50 µL da dispersão de CoNi-LDH foi depositada em espumas de Ni previamente modificadas com NiCo_2O_4 . A temperatura de tratamento

térmico a qual os eletrodos de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ produzidos foram submetidos foi definida através de TGA, sendo 225 °C a temperatura máxima a ser empregada na aquisição de amostras contendo CoNi-LDH . Com finalidade de garantir segurança no procedimento, a temperatura aplicada nos processos térmicos para aquisição das amostras de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ foi de 220 °C por um período de 2 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O tratamento térmico utilizado teve como objetivo eliminar os solventes orgânicos usados na dispersão do CoNi-LDH . Ao final do processo térmico os materiais foram resfriados, sendo a carga de massa de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ aderida no eletrodo contabilizada em $\approx 0,80 \text{ mg cm}^{-2}$. Com base na massa inicial de NiCo_2O_4 aderida nas espumas de Ni, o material é composto de NiCo_2O_4 e CoNi-LDH em uma proporção de massa de 1:1. Para fins de comparação, os procedimentos citados anteriormente foram utilizados na obtenção de eletrodos de CoNi-LDH , onde espumas de Ni previamente tratadas foram modificadas com a dispersão do material ativo.

Ainda, eletrodos de espuma de Ni modificados com NiCo_2O_4 foram utilizados na produção de estruturas hierárquicas core@shell associando NiCo_2O_4 e CoMnNi-LDH formando o material denominado $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$. Empregando a mesma metodologia citada na obtenção das estruturas core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$, ao final dos processos reacionais a carga de massa do novo material core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ aderida no eletrodo de espuma de Ni foi estimada em $\approx 1,10 \text{ mg cm}^{-2}$, sendo a proporção de massa de NiCo_2O_4 e CoMnNi-LDH de 1:1. Para fins comparativos, a mesma metodologia descrita na aquisição de eletrodos de CoNi-LDH foi utilizada na obtenção dos eletrodos do material ativo de CoMnNi-LDH .

3.4. Métodos de Caracterização

3.4.1. Análise Termogravimétrica

As análises térmicas dos materiais foram executadas em um equipamento DTG 60/60H da Shimadzu com resultados termogravimétricos (TG) e análises térmicas diferenciais (DTA) simultâneos. As amostras do pó dos materiais de ZIF-67; CoNi-LDH ; Mn-ZIF-67 e CoMnNi-LDH foram analisadas na faixa de aquecimento de $\pm 25 \text{ °C}$ a 700 °C, em cadinho de alumina, gradiente de temperatura de 5 °C min⁻¹, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL min⁻¹. As medidas

foram realizadas na Central de Análises Multiusuários (CAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

3.4.2. Difratometria de Raios X

As caracterizações de XRD foram realizadas na Central de Análises Multiusuários (CAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, sendo feitas em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu utilizando radiação de Cu ($K\alpha$) (1,5418 Å, 40 kV e 30 mA), passo de 0,02° na faixa 2 θ de 5 – 80°. As análises foram realizadas para as amostras de NiCo₂O₄; ZIF-67; CoNi-LDH; Mn-ZIF-67 e CoMnNi-LDH na forma de pó e para as amostras de NiCo₂O₄@CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH na forma de filme.

Para obtenção do filme de NiCo₂O₄@CoNi-LDH foi utilizado amostras do pó de NiCo₂O₄ e de CoNi-LDH dispersos separadamente em glicerina/butanol, nas proporções dos solventes de 75:25, respectivamente. Em seguida, foi empregado cerca de 100 µL da dispersão de NiCo₂O₄ sobre lamínulas de vidro, posteriormente, aquecidas a 220 °C por 2 horas para remoção dos solventes orgânicos utilizados no processo e formação de filmes uniformes (Etapa 1). Após o resfriamento das amostras, foram usados 100 µL da dispersão de CoNi-LDH sobre os filmes formados com NiCo₂O₄, seguido de tratamento térmico a 220 °C por 2 horas (Etapa 2).

A aquisição de amostras na forma de filmes de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH em lamínulas de vidro se deu de maneira semelhante à descrita anteriormente, sendo a única diferença que na Etapa 2 foi empregado 100 µL de dispersão do pó de CoMnNi-LDH sobre os filmes formados com NiCo₂O₄, seguindo de tratamento térmico a 220 °C por 2 horas.

3.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos materiais sintetizados foi investigada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura realizadas pelo Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) vinculado a Universidade Federal de Goiás, sendo obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução por Emissão de Campo (SEM-FEG) da Jeol JSM7100F, com tensão de aceleração de elétrons de 3,5 kV no modo de detecção de elétrons secundários (SED). As análises composicionais foram realizadas por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) com um detector de raios-X Oxford Instruments XMax-

n 80 acoplado ao microscópio. As amostras empregadas na obtenção das imagens de SEM foram ancoradas em substratos de espuma de Ni, sendo estas baseadas em NiCo_2O_4 , CoNi-LDH , $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$, CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$.

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

As morfologias dos materiais sintetizados foram ainda investigadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de elétrons de área selecionada (SAED) realizadas pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, sendo obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão da Jeol JEM-2100 FEG[®], equipado com EDS, Thermo Scientific com tensão de aceleração de 200 kV. As amostras de NiCo_2O_4 , CoNi-LDH , $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$, CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ foram preparadas empregando cerca de 3 μL dos compostos de interesse previamente diluídos em água ou metanol.

3.4.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

As análises químicas de superfície dos materiais sintetizados foram realizadas por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X utilizando um Espectrômetro de Fotoelétrons de Raio-X K-Alpha (Thermo Fisher Scientific[®], UK) com analisador hemisférico de elétrons e fonte de radiação monocromática $\text{Al K}\alpha$ (1486,7 eV) com energia de passagem de 50 eV onde espectros de pesquisa (full-range) e de alta resolução foram obtidos para cobalto, níquel e manganês. Estas análises foram realizadas pelo Laboratório de XPS do Grupo de Pesquisa em Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC – USP). Os espectros foram obtidos através de amostras de NiCo_2O_4 ; CoNi-LDH e CoMnNi-LDH na forma de pó e para as amostras de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ na forma de filme sobre lamínulas de microscópio.

3.5. Medidas Eletroquímicas**3.5.1. Voltametria Cíclica**

A avaliação do comportamento eletroquímico dos eletrodos de espuma de Ni modificados com NiCo_2O_4 , CoNi-LDH , $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$, CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ foi realizada através da técnica de voltametria cíclica utilizando um Potenciostato/Galvanostato com módulo de impedância (AUTOLAB AUT84605). As medidas voltamétricas foram executadas empregando um sistema convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho substratos de espuma de Ni modificados com os diferentes materiais sintetizados neste trabalho, o eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl 1 mol L^{-1}) $E = 0,222 \text{ V vs EPH}$) e o eletrodo auxiliar de fio de platina. Os voltamogramas cíclicos (CVs) foram adquiridos na faixa de potencial de $-0,10 \text{ V}$ a $+0,60 \text{ V}$, em meio alcalino ($\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1}) a uma velocidade de varredura máxima de 50 mV s^{-1} .

3.5.2. Carga e Descarga Galvanostática

A capacidade específica dos materiais sintetizados foi avaliada através de curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) utilizando um Potenciostato/Galvanostato com módulo de impedância (AUTOLAB AUT84605). As curvas de carga e descarga foram registradas na faixa de potencial de $0,0 \text{ V}$ a $+0,46 \text{ V}$ empregando densidades de correntes específicas de $1,0 - 20,0 \text{ A g}^{-1}$, sendo estas densidades proporcionais as massas de material ativo ancoradas nos eletrodos analisados. Os testes de GCD foram realizados utilizando o mesmo sistema de três eletrodos empregado nos testes de voltametria cíclica, em meio alcalino de $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1} e temperatura ambiente.

Na validação dos resultados obtidos no estudo das diferentes densidades de corrente aplicadas foram realizados 2 ciclos de carga e descarga para todos os eletrodos de espuma de Ni modificados, sendo o resultado do último ciclo utilizado na determinação dos valores de capacidade específica dos materiais de NiCo_2O_4 , CoNi-LDH , $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$, CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$. Além disso, a simulação das condições de armazenamento de energia, análise da estabilidade cíclica e durabilidade dos eletrodos de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ foram testadas em 10.000 ciclos consecutivos de carga e descarga a uma densidade de corrente fixa de $20,0 \text{ A g}^{-1}$, onde inicialmente as

amostras foram submetidas a 50 ciclos voltamétricos a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , cuja finalidade foi promover a estabilização e ativação das reações redox nos materiais estudados.

3.5.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A condutividade e resistividade dos materiais de NiCo_2O_4 , CoNi-LDH , $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$, CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ depositados nas espumas de Ni foram mensuradas através da espectroscopia de impedância eletroquímica realizada em um Potenciostato/Galvanostato com módulo de impedância (AUTOLAB AUT84605). Inicialmente, os substratos de espumas de Ni modificados com os materiais de interesse foram submetidos a 50 ciclos voltamétricos consecutivos a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a fim de estabilizar os materiais de eletrodo testados. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e em meio alcalino ($\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1}) utilizando o mesmo sistema convencional de três eletrodos empregado nos testes de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática. Os espectros foram registrados na faixa de frequência de 0,01 a 10.000 Hz, com amplitude de $\pm 0,01 \text{ V}$ e um potencial de circuito aberto de $+0,46 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$). A simulação em termos de circuito equivalente dos espectros de impedância eletroquímica adquiridos experimentalmente foi realizada através do *Software Zview* e *Software Nova®*, versão 1.11 (Metrohm Autolab).

3.6. Montagem do Dispositivo Supercapacitor Híbrido

Um dispositivo supercapacitor híbrido ou pseudocapacitor do tipo bateria, denominado $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH//AC}$, foi montado empregando o material core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ ancorado em espumas de Ni de $1,0 \text{ cm}^2$ como eletrodo positivo (cátodo), sendo a carga de massa do eletrodo positivo correspondente a $\approx 1,0 \text{ mg}$. O eletrodo negativo (ânodo) foi preparado a partir de carvão ativado (AC), sendo utilizado 80% em peso de carvão ativado (Kuraray Co., Ltd), 10 % em peso de Black Pearls 2000 (Cabot) e 10% em peso de aglutinante de fluoreto de polivinildeno (Sigma-Aldrich, 99%) em 200 mL de solvente *1*-metil-2-pirrolidinona (Sigma-Aldrich, 99%). A mistura foi agitada por 24 horas para obter uma pasta viscosa que foi revestida com uma folha de alumínio de $15 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura. Os filmes foram cortados em eletrodos de 6 mm com carga de massa de

~ 0,65 mg. Os eletrodos secos (cátodo e ânodo) foram empregados na montagem do sistema eletroquímico híbrido. A montagem e os testes eletroquímicos do dispositivo híbrido foram realizados pela Divisão de Armazenamento Avançado de Energia vinculada ao Centro de Inovação em Novas Energias (CINE) da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação - Universidade de Campinas.

As propriedades eletroquímicas do dispositivo supercapacitor híbrido $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$ foram investigadas inicialmente em um sistema de três eletrodos (3E) para a determinação do balanço de massa-carga, sendo estimado a partir dessa análise uma razão de massa cátodo-ânodo de 1,53. Posteriormente, em um sistema eletroquímico baseado em dois eletrodos (2E), a operacionalidade prática do dispositivo híbrido de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$ foi testada a partir de células tipo moeda que foram montadas utilizando 80 μL de eletrólito de $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1} dispersos em um separador de fibra de vidro entre o cátodo e o ânodo, cuja finalidade foi prevenir curtos-circuitos.

As medidas eletroquímicas do dispositivo híbrido de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$ foram conduzidas empregando as técnicas de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, a fim de determinar a janela de tensão de trabalho ideal, capacitância específica, energia específica e potência máxima. Os testes de CV foram realizados em uma baixa velocidade de varredura (1 mV s^{-1}) dentro da janela de potencial de 0,4 a 1,4 V. Estudos de GCD usando corrente gravimétrica de 0,1 mA g^{-1} foram conduzidos em diferentes potenciais (0,4 a 1,2 V). Os experimentos de EIS foram conduzidos em diferentes tensões usando uma função de perturbação sinusoidal com uma amplitude de 10 mV (pico a pico) em uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz. O gráfico de Ragone foi obtido a partir da aplicação das equações para pseudocapacitores do tipo bateria conforme o método proposto por Da Silva et al. [177]:

$$E_{Bat} = \frac{1}{m} (IU_{\max} t) \times \gamma_{Bat} \quad (1)$$

$$P = \frac{E_{Bat}}{\Delta t} \quad (2)$$

onde, E corresponde a energia específica normalizada pela massa do eletrodo (Wh kg^{-1}), I é a corrente (A), $U_{\max}$ é a tensão máxima (V) em $t = 0$, t corresponde ao tempo (h) e o γ_{Bat} é o coeficiente de desvio adimensional experimental, sendo $\gamma_{Bat} \leq 1$. Cabe ressaltar que o parâmetro γ_{Bat} foi recentemente proposto por Da Silva et al. [177] como uma componente de correção de discrepância em equações elétricas, cujo objetivo é evitar especulações envolvendo a caracterização eletroquímica incorreta de baterias e supercapacitores. Além disso, P é o termo usado para expressar potência específica (W kg^{-1}) e Δt é o intervalo de tempo estimado no processo de descarga.

**Capítulo 4 – Estrutura
hierárquica core@shell de
NiCo₂O₄@CoNi-LDH**

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica do ZIF-67 e dos hidróxidos duplos lamelares sintetizados a partir da sua estrutura foi avaliada por análises termogravimétrica (TGA). Essa técnica acompanha as variações de massa em função da temperatura (T) ou tempo (t), sendo extremamente útil na determinação de parâmetros quantitativos e acompanhamento dos eventos térmicos. Na análise termogravimétrica derivada (DrTGA) a derivada da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) é descrita em função da temperatura ou tempo, sendo esta correspondente a primeira derivada da curva TGA. As curvas da DrTGA assinalam com exatidão as temperaturas condizentes ao início e o instante onde a velocidade da reação é máxima, permitindo uma distinção clara das reações através dos picos agudos vinculados ao momento de perda ou ganho de massa. O acompanhamento dos efeitos do calor associados as alterações físicas e químicas das amostras foi avaliado na análise térmica diferencial (DTA), técnica fundamentada na medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, conforme ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Tais medidas são diferenciais, pois evidencia-se a diferença entre a temperatura da referência (T_r) e da amostra (T_a), ou seja, ($\Delta T = T_r - T_a$), em função da temperatura ou tempo. Na DTA um pico exotérmico é evidenciado no sentido ascendente, enquanto um pico endotérmico é registrado no sentido oposto [178].

As análises termogravimétricas com inserção das curvas de DrTGA e DTA do ZIF-67 e do CoNi-LDH são exibidas na **Figura 4.1 A-B**, onde os processos de perda de massa ocorrem na faixa de temperatura de 25 a 700 °C. Na amostra de ZIF-67, conforme **Figura 4.1 A**, o primeiro evento de perda de massa ocorre na região de 25 a 285 °C, sendo este correspondente a uma perda de 3,49% de massa, atribuída à eliminação de H₂O e a saída dos compostos orgânicos provenientes da síntese, tais como metanol e ligantes 2-metilimidazol fracamente coordenados nos canais do MOF. Na região de 285 a 330 °C a perda de massa é consequência da decomposição do 2-metilimidazol (redução de 41,02%), sendo identificado um processo exotérmico em ~ 328 °C conforme observado no detalhe do gráfico da DTA exibido na **Figura 4.1 A**. A partir de 330 °C a perda de massa é ocasionada pela completa

decomposição da estrutura do material associada à formação de Co_3O_4 , cuja perda de massa foi estimada em 19,62% [179,180].

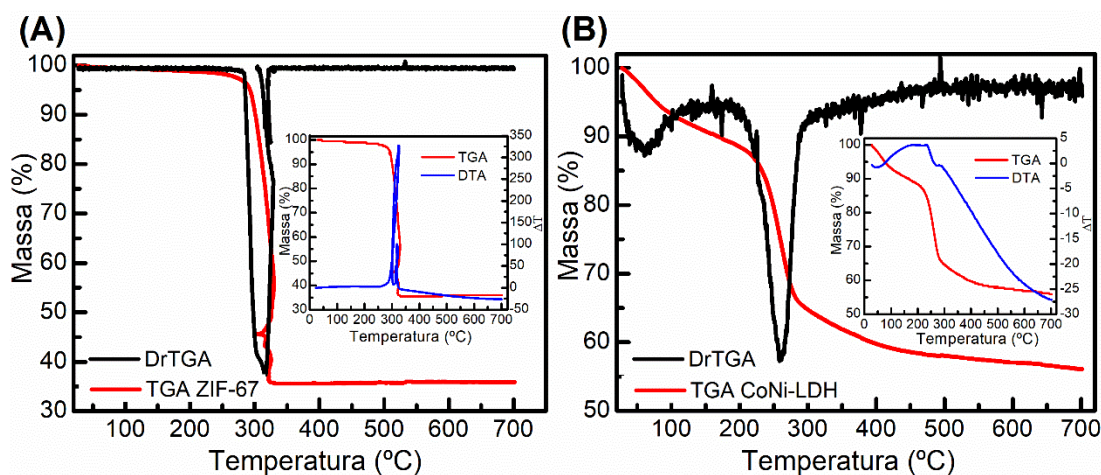


Figura 4.1: Curvas termogravimétricas com DrTGA do ZIF-67 (A) e CoNi-LDH (B) na forma de pó, obtidas na faixa de aquecimento de ± 25 a 700 °C em atmosfera de ar sintético. No detalhe: Curvas das TGAs do ZIF-67 (A) e CoNi-LDH (B) com a análise térmica diferencial (DTA).

Na **Figura 4.1 B** a análise termogravimétrica da amostra de CoNi-LDH exhibe dois estágios principais de perda de massa na faixa de 25 a 700 °C. O primeiro evento de perda de massa ocorre na região de 25 a 225 °C com perda estimada em 13,69%, sendo este atribuído à eliminação de H_2O e saída dos compostos orgânicos presentes no material. A perda de massa de 225 a 286 °C corresponde a 20,40% e advém da decomposição do 2-metilimidazol residual, oriundo do precursor ZIF-67, e da desidratação/desidroxilação do material, relacionado a formação de óxidos de cobalto e níquel, sendo este evento correspondente a um processo exotérmico em ~ 236 °C conforme observado no detalhe do gráfico da DTA exibido na **Figura 4.1 B**. Nesse processo ocorre uma diminuição gradativa da concentração dos grupos hidroxilas do material [181–183]. A partir de 286 °C a perda de massa é consequência da completa degradação da estrutura lamelar do composto, sendo esta correspondente a uma redução de 9,80% em massa [184].

Assim, conforme resultados das TGAs dos materiais sintetizados percebe-se a estabilidade térmica inferior do CoNi-LDH em relação ao precursor ZIF-67, sendo 225 °C a temperatura limite a ser empregada nos processos de tratamento térmico de amostras produzidas com este material. Tal evidência é de extrema relevância para os

processos de aquisição de eletrodos empregando o CoNi-LDH, conferindo segurança aos procedimentos adotados.

4.2. Difractometria de Raios X

A difração de raios X foi empregada nos estudos das propriedades estruturais dos materiais sintetizados neste trabalho. Esta técnica constitui uma importante ferramenta na determinação das fases cristalinas dos materiais devido a maioria dos sólidos, na forma de cristais, apresentarem átomos ordenados em planos cristalinos divididos entre si por distâncias de mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A análise se baseia em um feixe de raios X que incide em um cristal e interage com os átomos presentes provocando o fenômeno de difração [185,186].

Por este método o feixe de raios X incidido sobre o sólido vai de encontro a determinado plano cristalino onde uma fração é difratada ou se espalha continuando seu percurso até o próximo conjunto de planos. Desse modo, para haver uma interferência construtiva dos raios especularmente refletidos a diferença entre os caminhos ópticos deve ser expressa em função de um número inteiro de comprimento de onda. As intensidades dos picos de difração em função do ângulo são registradas no equipamento e servem como parâmetros comparativos para a determinação do tipo de material, onde nos sólidos cristalinos o perfil de difração exibido é único, condicionando assim a possibilidade de sua identificação [187–189].

A indexação dos picos basais nos difratogramas pode ser realizada por comparação com os padrões disponíveis em diferentes bancos de dados e através de materiais reportados na literatura. Os picos indexados são empregados na determinação das distâncias basais a partir da equação de Bragg.

A Lei de Bragg (**Equação 3**) determina uma relação direta entre o ângulo de difração e a distância entre os planos cristalinos que lhes deram origem (específicos para cada fase cristalina) [185].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos feixes de raios X que incidem no cristal, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração ou ângulo de Bragg.

O tamanho médio dos grãos constituintes do NiCo₂O₄ e dos LDHs sintetizados foram estimados através da equação de Debye-Sherrer (**Equação 4**):

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

onde t é o tamanho médio das partículas, λ é o comprimento de onda de raios X, β é a largura do pico a meia altura (FWHM) do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg. O valor de β foi calculado a partir de uma função gaussiana ajustando-se o pico basal (003) e (311) para determinação da largura do pico a meia altura [190].

Na **Figura 4.2** são exibidos os difratogramas de raios X do ZIF-67, CoNi-LDH e NiCo₂O₄ na forma de pó e da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH na forma de filme. O comparativo dos difratogramas de raios X do ZIF-67 e do CoNi-LDH demonstra que a síntese do LDH de cobalto/níquel empregando o ZIF-67 como precursor foi bem-sucedida. De fato, os picos de difração principais do precursor ZIF-67 foram encontrados nas regiões 2 θ em 7,32°, 10,34°, 12,68°, 14,62°, 16,38° e 17,92°, sendo estes indexados respectivamente aos planos (110), (200), (211), (220), (310) e (222), conforme reportado na literatura (cartão JCPDS nº 67-1073) (JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [191,192].

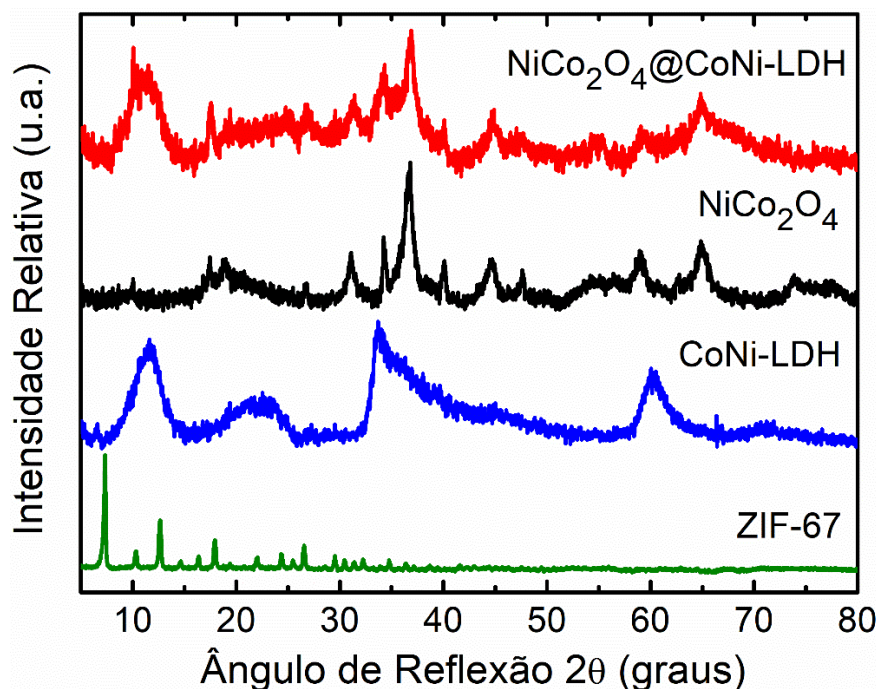


Figura 4.2: Difratogramas de raios X do ZIF-67, CoNi-LDH, NiCo₂O₄ na forma de pó e do NiCo₂O₄@CoNi-LDH na forma de filme.

A diferença de cristalinidade do CoNi-LDH, em relação ao seu precursor ZIF-67, pode ser evidenciada no difratograma pelo alargamento dos picos de difração, o que contribui de forma significativa para uma penetração de íons mais eficiente e ampliação das interações dos sítios eletroativos do material sintetizado [184,191]. No difratograma da amostra de CoNi-LDH na forma de pó (**Figura 4.2**), foram encontrados os picos de reflexão nas regiões 2θ em 11,62° (003), 22,54° (006), 34,02° (101), 35,52° (012), 44,78° (107) e 60,06° (110) relacionados a fase semelhante a hidrotalcita, conforme reportado na literatura (carta cristalográfica JCPDS nº 33-0429) [193–196]. Ainda, para o material de CoNi-LDH, as distâncias basais (d), dadas em angstroms (Å), foram determinadas através da equação de Bragg (**Equação 3**), sendo seus respectivos valores exibidos na **Tabela 4.1**. Para o pico de reflexão (003) o tamanho médio do grão calculado pela equação de Debye-Sherrer (**Equação 4**) evidenciou a existência de grãos de $\sim 2,42$ nm.

Tabela 4.1: Distâncias basais relacionadas aos planos de reflexão localizados em regiões 2θ dos difratogramas de raios X das amostras de CoNi-LDH, NiCo₂O₄ e NiCo₂O₄@CoNi-LDH.

Planos de reflexão	CoNi-LDH		NiCo ₂ O ₄		NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH		Dados teóricos
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	d (Å)*
003	11,62°	7,62	-	-	11,52°	7,68	7,64
006	22,54°	3,94	-	-	-	-	3,81
101	34,02°	2,63	-	-	-	-	2,61
012	35,52°	2,53	-	-	-	-	2,57
107	44,78°	2,02	-	-	-	-	2,05
110	60,06°	1,54	-	-	-	-	1,52
111	-	-	18,98°	4,68	18,92°	4,69	4,69
220	-	-	31,08°	2,88	31,42°	2,85	2,87
311	-	-	36,80°	2,44	36,88°	2,44	2,45
222	-	-	40,08°	2,25	40,08°	2,25	2,34
400	-	-	44,72°	2,03	44,88°	2,02	2,03
331	-	-	47,62°	1,91	47,76°	1,90	1,86
422	-	-	55,10°	1,67	55,32°	1,66	1,66
511	-	-	58,96°	1,57	59,08°	1,56	1,56
440	-	-	64,88°	1,44	64,82°	1,44	1,43
531	-	-	73,86°	1,28	-	-	1,37
533	-	-	77,96°	1,23	-	-	1,23

* Dados teóricos de d (Å) em conformidade com as cartas cristalográficas JCPDS nº 33-0429; JCPDS nº 20-0781 e JCPDS nº 73-1702 inseridas no Apêndice A (informações adicionais).

De acordo com os dados analisados a partir do difratograma do CoNi-LDH, podemos observar ligeiras variações entre o valor experimental e o teórico, referente as distâncias basais. Apesar disso, os valores experimentais obtidos estão condizentes com os dados reportados na literatura para este material (cartão JCPDS nº 33-0429) [30,194]. Ainda, ao se comparar os valores obtidos para o CoNi-LDH sintetizado neste trabalho com os dados descritos na literatura para materiais semelhantes evidencia-se proximidade nos resultados obtidos. De fato, Kokulnathan et al. [194], relataram em seu trabalho o difratograma de raios X para a estrutura cristalina do material de NiCo-LDH, onde picos de reflexão indexados aos planos (003), (006), (101), (012), (018), (110) e (113) foram localizados respectivamente, nas regiões 2 θ em 11,50°, 23,41°, 34,06°, 38,62°, 46,21°, 59,20° e 60,57°. Além disso, os autores descreveram que no plano (003) para o NiCo-LDH foi obtido uma distância interplanar de 7,7 Å.

Quanto a análise dos dados obtidos, é importante salientar que os fatores inerentes a intensidade, posição e perfil dos picos de difração podem sofrer influência dos efeitos físicos, instrumentais e das características intrínsecas aos materiais sintetizados, bem como de fatores relacionados ao método preparo das amostras no momento das análises. É notório que esses aspectos são relevantes nos resultados aferidos, uma vez que a largura e a forma dos picos difratados influenciam na estimativa do tamanho do grão, assim como os deslocamentos de posição dos picos de difração nas regiões 2 θ podem interferir na determinação correta dos espaçamentos interplanares [197]. Para tanto, as discrepâncias entre os valores experimentais e teóricos são previstas, uma vez que na prática experimental as observações estão sujeitas a variações [198]. É evidente que para se obter resultados quantitativos confiáveis faz-se necessário que os valores aferidos e comparados com a literatura estejam dentro de um intervalo aceitável. Nesse contexto, para os valores das distâncias basais dos materiais analisados nesse trabalho, as variações entre experimental (calculado) e teórico (estimado) podem ser consideradas adequadas uma vez que os valores encontrados são bem próximos.

O difratograma do NiCo₂O₄ na forma de pó exibido na **Figura 4.2**, evidenciou picos de difração nas regiões 2 θ em 18,98° (111), 31,08° (220), 36,80° (311), 40,08° (222), 44,72° (400), 47,62° (331), 55,10° (422), 58,96° (511), 64,88° (440), 73,86° (531) e 77,96° (533), relacionados a estrutura cristalina de espinélio do

NiCo₂O₄, conforme dados reportados na literatura (cartão JCPDS nº 20-0781) (JCPDS Card 73-1702) [199–201]. As distâncias basais para a amostra de NiCo₂O₄ calculadas empregando a **Equação 3** são exibidas na **Tabela 4.1**. Para o pico de reflexão (311) o tamanho médio do grão aferido pela **Equação 4** evidenciou grãos de ~ 7,85 nm. Nesse viés, conforme os valores das distâncias interplanares e o tamanho médio do grão estimado para a amostra de NiCo₂O₄ neste trabalho, salienta-se que os dados obtidos estão em conformidade com os reportados na literatura para este composto [201,202].

De fato, Lee et al. [200] apresentaram em seu trabalho o difratograma de raios X evidenciado em amostras de NiCo₂O₄, onde foram identificados picos de reflexão localizados nas regiões 2θ em 18,70° (111), 31,40° (220), 36,70° (311), 37,70° (222), 44,40° (400), 55,60° (422), 58,00° (511), 64,90° (440) e 77,30° (533) indexados conforme o cartão (JCPDS nº 20-0781). Ainda, Kaur et al. [201] em seus estudos identificaram nos difratogramas de NiCo₂O₄ picos de difração nas regiões 2θ em 18,70°, 31,10°, 36,50°, 54,30°, 59,30° e 65,20°, indexados respectivamente aos planos (111), (220), (311), (422), (511) e (440), conforme o cartão (JCPDS nº 73-1702). Na descrição do tamanho médio dos grãos estimado no plano (311) para este material os autores relataram grãos de ~ 7,26 nm.

No difratograma da amostra core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH, na forma de filme (**Figura 4.2**), foram identificados picos de reflexão advindos tanto do CoNi-LDH quanto do NiCo₂O₄, comprovando que a metodologia empregada na obtenção da estrutura foi efetiva. No NiCo₂O₄@CoNi-LDH, o pico de difração (003) na região 2θ em 11,52° advém do CoNi-LDH [194,203], enquanto os picos de reflexão relacionados a estrutura cristalina de espinélio de NiCo₂O₄ são indexados aos planos (111), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511) e (440), respectivamente nas regiões 2θ em 18,92°, 31,42°, 36,88°, 40,08°, 44,88°, 47,76°, 55,32°, 59,08° e 64,82°, estando estes de acordo com os dados reportados na literatura (cartão JCPDS nº 33-0429) (cartão JCPDS nº 20-0781) (cartão JCPDS nº 73-1702) [203–205].

As distâncias basais determinadas pela **Equação 3** para o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH são exibidas na **Tabela 4.1**. Assim, como observado nos materiais puros, os dados obtidos para as distâncias interplanares calculadas para o material core@shell estão condizentes com os descritos na literatura para materiais semelhantes [206]. O tamanho médio dos grãos constituintes da estrutura de

NiCo₂O₄@CoNi-LDH nos picos de reflexão (003) e (311) foram estimados em ~ 1,90 nm e ~ 8,38 nm, respectivamente. Cabe ressaltar que o tamanho dos grãos constituintes dos materiais tem uma relevância extrema nas propriedades de capacidade específica exibidas. Assim, a definição de uma metodologia assertiva e focada na constituição de uma estrutura nanométrica pode provocar os efeitos desejados em termos de desempenho eletroquímico. A observação dos parâmetros aplicados, em especial os relacionados as condições de temperatura utilizados, influenciam diretamente na formação dos grãos, sendo que uma baixa temperatura de recozimento resulta na formação de grãos menores que 100 nm. A obtenção do material em nanoescala agregada a estrutura porosa esperada para a constituição do material core@shell produzido pode promover maior estabilidade no composto e aumentar a disponibilidade de sítios eletroativos, fato que influencia sobremaneira nos resultados eletroquímicos exibidos pelo material [200,206].

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo da morfologia dos materiais sintetizados neste trabalho foi realizado empregando um conjunto de técnicas que condicionaram ao longo das análises o levantamento efetivo e detalhado de todas as características relevantes dos materiais, sendo a microscopia eletrônica de varredura (SEM) uma das ferramentas utilizadas nesse processo de caracterização.

O princípio de funcionamento da SEM consiste na varredura minuciosa da superfície da amostra a partir da incidência de um feixe de elétrons em uma câmara sob vácuo, seguido pela geração de imagens de alta profundidade de campo resultante da interação do feixe com a amostra, produzindo elétrons e fótons que são coletados por detectores. As imagens obtidas possibilitam a caracterização da microestrutura do material podendo empregar escalas de dimensões que variam de milímetros a frações nanométricas. Ainda, a depender do aparelho utilizado é possível obter várias imagens com diversas resoluções que fornecem informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos da amostra [207].

Na **Figura 4.3 A-F** são expostas as imagens de SEM das amostras de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH.

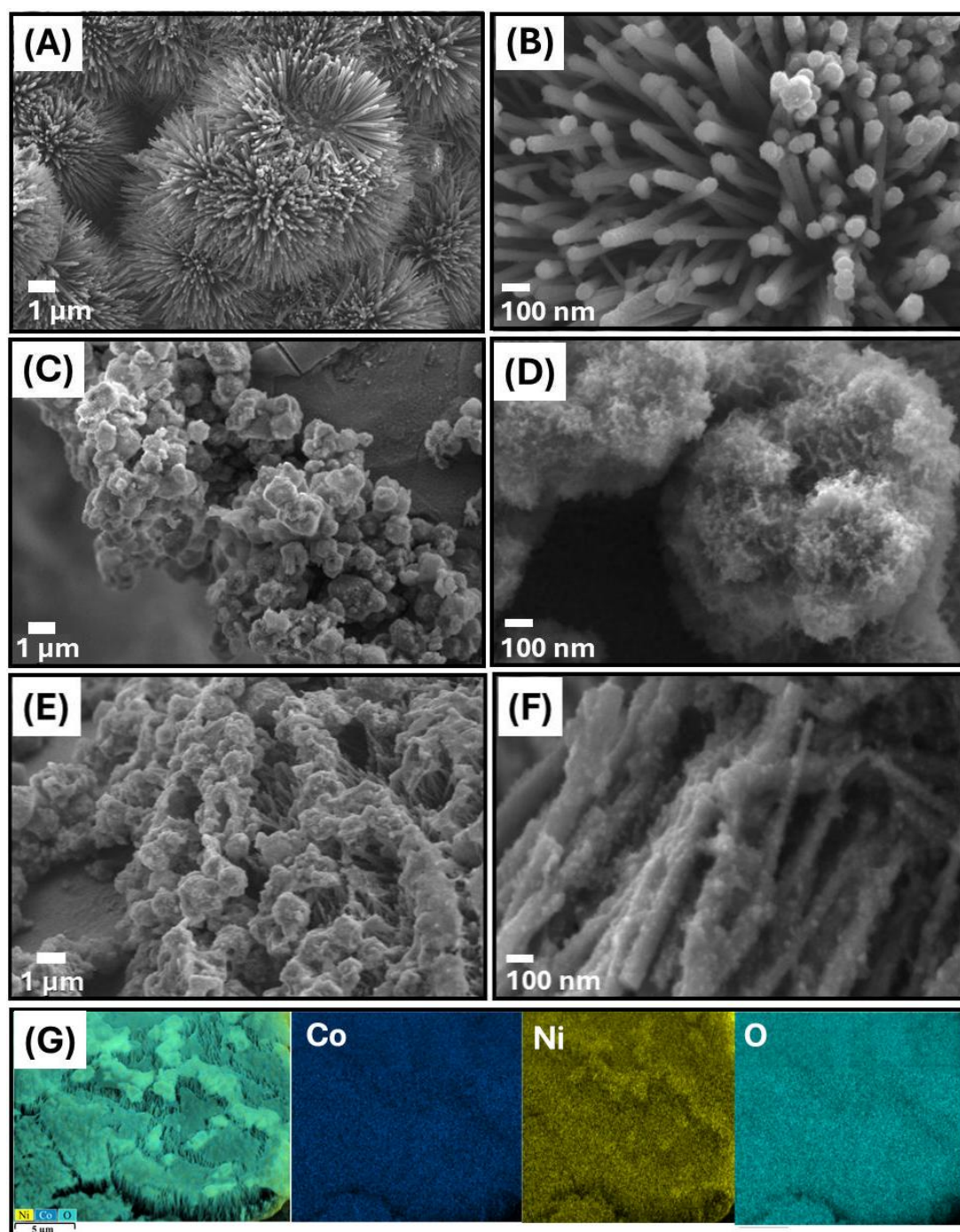
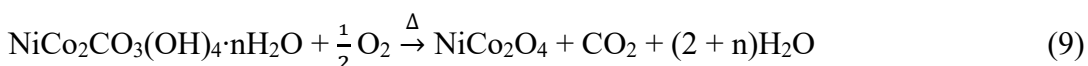


Figura 4.3: Imagens SEM das amostras de NiCo_2O_4 (A-B); CoNi-LDH (C-D) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (E-F) em diferentes graus de magnificação (faixa de 5.000x a 60.000x) apresentadas nas escalas de 1 μm e 100 nm. Em (G) imagem de mapeamento elementar por EDS da amostra core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$.

A **Figura 4.3 A-B** exibe as imagens do NiCo_2O_4 em diferentes graus de magnificação, sendo perceptível que o material assumiu a forma semelhante a um ouriço-do-mar, com a presença de inúmeros nanofios, cujos diâmetros e

comprimentos são variados. Além disso, fica evidente um recobrimento bem uniforme e distribuído de nanofios de NiCo₂O₄ sobre o substrato de espuma de Ni, onde estes são cultivados em grande parte da extensão do coletor de corrente, conforme pode ser visualizado na **Figura A 1 A-B** (Apêndice A). A morfologia obtida nesse material é oriunda da metodologia utilizada no processo de síntese, sendo a forma assumida extremamente benéfica para a atividade eletroquímica do NiCo₂O₄, uma vez que propicia a penetração eficiente do eletrólito no material, aumentando o acesso aos sítios eletroativos nas reações redox [208].

O mecanismo de formação do NiCo₂O₄ pode ser explicado pela decomposição e hidrólise da ureia, liberando íons OH⁻ e CO₃²⁻ que reagem com os íons metálicos, resultando na formação do precipitado de hidróxido de carbonato metálico, sendo este posteriormente decomposto em óxidos metálicos, CO₂ e H₂O [209,210]. Esse processo de síntese hidrotérmica pode ser expresso pelas seguintes reações:



A morfologia do NiCo₂O₄ semelhante ao ouriço-do-mar tem sido constantemente reportada em diversos trabalhos na literatura. Nesse contexto, nos estudos de Parveen et al. [211] foi relatado a síntese bem sucedida de NiCo₂O₄@NF com morfologia semelhante ao ouriço, cuja alta capacitância específica do cátodo foi atribuída a morfologia que propiciou a disponibilidade de sítios eletroativos na superfície do material. Ainda, Yin et al. [212] descreveram a síntese hidrotérmica do NiCo₂O₄ e do P-NiCo₂O₄ advindo da dopagem da estrutura do NiCo₂O₄ com NaH₂PO₄ em atmosfera de N₂, cuja morfologia observada foi semelhante ao ouriço-do-mar. O alto desempenho eletroquímico observado no P-NiCo₂O₄ foi atribuído em grande parte à sua morfologia. A estrutura multicamadas do material forneceu uma

grande área de superfície, propiciou sua estabilidade e promoveu o contato efetivo do eletrólito com a superfície do eletrodo, fatos que comprovam a influência da morfologia na obtenção de resultados satisfatórios no estudo sugerido.

As imagens de SEM do CoNi-LDH (**Figura 4.3 C-D**) exibiram uma estrutura na forma de nanogaiolas, advinda do precursor ZIF-67, cuja geometria com tendência poliédrica e tamanhos de nanopartículas uniformes podem ser observados. Além disso, é evidente a estrutura porosa e com múltiplas nanofolhas ultrafinas aderidas umas sobre as outras para a formação das nanopartículas na superfície do substrato de espuma de Ni. As múltiplas nanofolhas observadas possibilitam a construção de uma matriz conectada que facilita a migração dos elétrons e aumentam a estabilidade da estrutura [213–215].

Na literatura são citadas metodologias semelhantes para obtenção de LDHs de níquel/cobalto empregando ZIF-67 como precursor, onde a morfologia do material apresenta nanopartículas ocas constituídas por nanofolhas ultrafinas. Conforme relatado por Xia et al. [216] a síntese do NiCo-LDH derivado de ZIF-67 apresentou uma estrutura de nanogaiolas ocas e nanofolhas ultrafinas que serviram como meio para inserção de selênio e obtenção do material de NiSe₂-CoSe₂ que foi empregado na área de catálise. Ainda, de acordo com o trabalho descrito por Zhao et al. [217] nanofolhas de NiCo-LDH derivadas de ZIF-67 foram sintetizadas *in-situ* na superfície de carbonos nanoporosos exibindo ampla área superficial e abundância em locais de reações redox. A partir da análise das imagens do material percebe-se a eficiência do método utilizado, onde a estrutura de nanogaiolas formadas por nanofolhas de NiCo-LDH herdaram a morfologia do ZIF-67, fato que direciona o crescimento ordenado e evita a aglomeração de nanofolhas tornando o material mais efetivo em termos de desempenho eletroquímico.

Na **Figura 4.3 E-F** são exibidas as imagens de SEM do NiCo₂O₄@CoNi-LDH, sendo perceptível que as estruturas das nanofolhas ultrafinas de CoNi-LDH ficaram ancoradas na superfície dos nanofios de NiCo₂O₄ formando estruturas hierárquicas do tipo core@shell, comprovando que a metodologia proposta neste estudo foi apropriada. A efetiva cobertura da superfície do material usado como núcleo promove interações sinérgicas entre os nanofios da estrutura do NiCo₂O₄ e as nanofolhas de CoNi-LDH, enriquecendo as reações redox e aumentando a condutividade elétrica e a cinética de reação na estrutura core@shell de

NiCo₂O₄@CoNi-LDH [149]. Nesse sentido, a combinação dos diferentes materiais na composição da estrutura core@shell pode propiciar resultados interessantes em termos de desempenho eletroquímico, gerando opções de materiais eletroativos aplicados a área de armazenamento de energia.

Ainda, na **Figura 4.3 G** é exibido o mapeamento elementar obtido por EDS para a amostra core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH, onde analisando o mapa composicional dos elementos é possível comprovar a existência e distribuição uniforme dos elementos Co, Ni e O sobre a superfície do substrato de espuma de Ni, sendo os resultados obtidos condizentes com os reportados na literatura para materiais semelhantes [206,218].

4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi empregada neste estudo com a finalidade de agregar maiores detalhes a respeito das características morfológicas das amostras, abrangendo a identificação das partículas e as distâncias interplanares mensuradas nos materiais sintetizados. Essa técnica está fundamentada na aplicação de um feixe de elétrons gerados sob alta tensão, emitidos por uma coluna de elétrons através da amostra e que produzem diferentes tipos de radiação, sendo os resultados dessa interação combinados através da lente objetiva expressando as informações internas do material de estudo. As demais lentes que constituem esse instrumento de análise têm por finalidade a ampliação da imagem e obtenção das informações computacionais. Nesse sentido, os detalhes das características microestruturais dos diferentes materiais são acessíveis à observação e passíveis de estudo [219,220].

A **Figura 4.4 A-C** exibe imagens de TEM dos materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH com escala de 500 nm. Na imagem do NiCo₂O₄ (**Figura 4.4 A**) é possível identificar a formação dos nanofios, sendo estes de tamanhos e espessuras variadas. Ainda, observa-se que a morfologia de ouriço-do-mar identificada nas imagens de SEM não é visualizada na imagem de TEM, fato este que provavelmente está relacionado ao método de preparo da amostra para a aquisição das imagens de TEM. Para a amostra de CoNi-LDH (**Figura 4.4 B**) evidencia-se na imagem a formação de inúmeras nanofolhas ultrafinas (conforme detalhe) que se aglomeram para formação das nanopartículas ocas. A evidencia de

formação da nanoestrutura oca no CoNi-LDH pode ser confirmada através da incidência de uma borda escura e um centro significativamente mais claro na nanopartícula analisada [124].

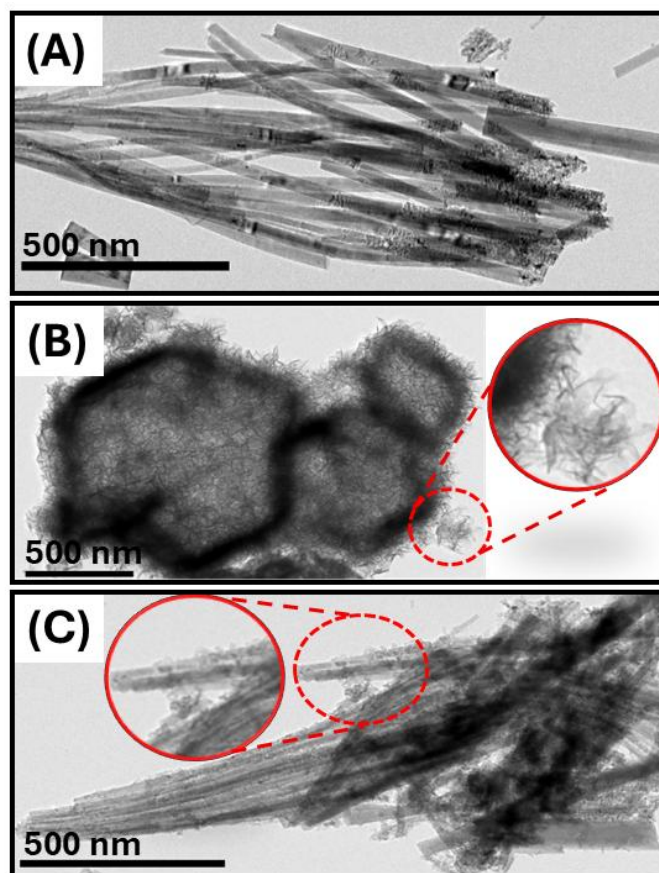


Figura 4.4: Imagens TEM do NiCo_2O_4 (A); CoNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (C).

A **Figura 4.4 C** demonstra a cobertura eficiente dos múltiplos nanofios de NiCo_2O_4 pelas nanofolhas de CoNi-LDH levando a formação da estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$, corroborando com as análises de SEM apresentadas anteriormente. Em razão desse resultado evidencia-se que as etapas empregadas na obtenção do material foram satisfatórias no cumprimento do objetivo de produzir estruturas hierárquicas tipo core@shell. Nesse contexto, o novo material produzido pode agregar de maneira eficiente nos resultados eletroquímicos esperados, promovendo os efeitos sinérgicos necessários para garantir um melhor desempenho quando este é comparado aos materiais empregados de maneira isolada.

Na **Figura 4.5 A-F** são exibidas imagens de TEM na escala de 200 nm e de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) dos nanomateriais de NiCo_2O_4 , CoNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$.

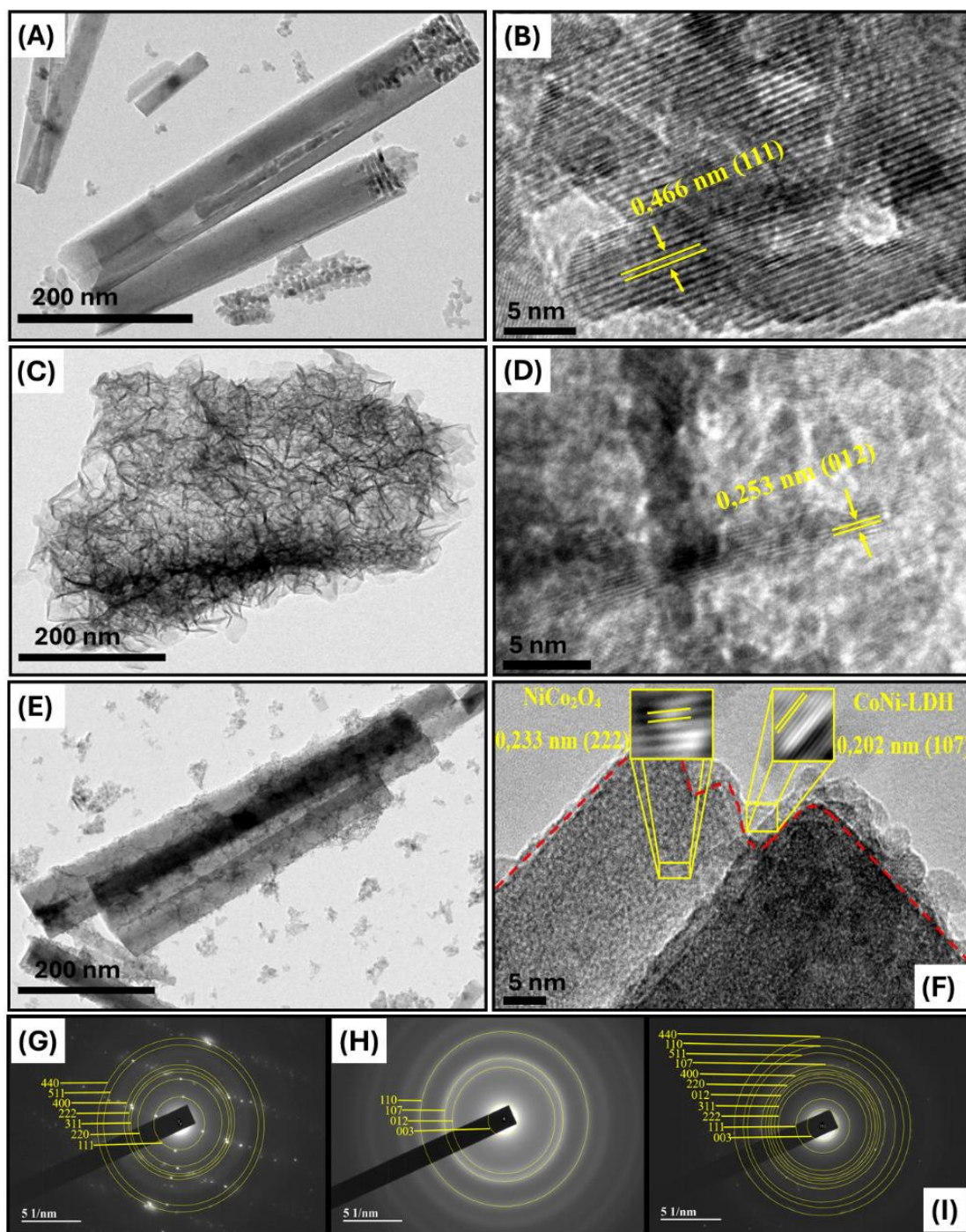


Figura 4.5: Imagens TEM das amostras de NiCo_2O_4 (A); CoNi-LDH (C) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (E). Imagens HRTEM do NiCo_2O_4 (B); CoNi-LDH (D) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (F). SAED para NiCo_2O_4 (G); CoNi-LDH (H) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (I).

A imagem de TEM do NiCo_2O_4 (**Figura 4.5 A**) reforça a incidência de formação de nanofios bem definidos, conforme já exibido nas imagens de SEM. As franjas de interferência relacionadas aos planos de difração dos materiais podem ser nitidamente visualizadas através do tratamento das imagens de HRTEM, cuja

ampliação revela e permite estimar os planos cristalinos entre as franjas. Assim, na imagem HRTEM exibida na **Figura 4.5 B** é possível identificar o fragmento de nanopartícula de NiCo₂O₄ onde franjas de rede de $\sim 0,466$ nm condizentes com o plano (111) da estrutura cúbica do NiCo₂O₄ podem ser visualizadas [202,218,221]. Cabe ressaltar, que a distância interplanar estimada por HRTEM no pico de reflexão (111) do NiCo₂O₄ é muito próxima ao valor calculado para esse mesmo pico de reflexão a partir dos dados de XRD usando a **Equação 3** ($\sim 0,468$ nm), fato que agrega confiança em relação aos resultados obtidos nas técnicas de caracterização empregadas neste estudo.

Ainda, a distância interplanar obtida na imagem de HRTEM para o material de NiCo₂O₄ está em concordância com os resultados descritos na literatura. No trabalho de Huang et al. [202], imagens de HRTEM demonstraram a evidencia de franjas de rede bem definidas e com espaçamento interplanar estimado em 0,46 nm correspondendo ao plano (111) identificado em nanofios de NiCo₂O₄. Ainda, Acharya et al. [218] descreveram a obtenção de um material core@shell empregando NiCo₂O₄ como núcleo, onde imagens de HRTEM mostraram franjas de rede com distância interplanar de 0,46 nm atribuídas ao plano (111) da estrutura cristalina de espinélio do NiCo₂O₄. Por fim, Liu et. al [221] relataram em imagens de HRTEM a incidência de franjas de rede com espaçamento interplanar de 0,47 nm correspondente ao plano cristalino (111) da estrutura de NiCo₂O₄.

A imagem TEM da **Figura 4.5 C** exhibe a nanopartícula formada pela aglomeração das nanofolhas de CoNi-LDH, corroborando com as análises descritas nas imagens de SEM e com a imagem de TEM na escala de 500 nm (**Figura 4.4 B**). Na **Figura 4.5 D** a imagem de HRTEM do CoNi-LDH demonstra a distância interplanar estimada em $\sim 0,253$ nm, estando está indexada ao plano cristalino (012) da estrutura do LDH. Vale destacar que as observações relacionadas a morfologia e a distância interplanar do CoNi-LDH sintetizado neste trabalho estão de acordo com as descrições reportadas na literatura para este tipo de material [31,199,218].

A exemplo, no estudo de Zhao et al. [217] foram descritas a obtenção de nanofolhas de NiCo-LDH derivadas de ZIF-67, onde o espaçamento interplanar resultante da análise de imagens de HRTEM, indexado ao plano de reflexão (012), foi estimado em 0,258 nm. Ainda, Wang et al. [124] relataram a obtenção de nanogaiolas de NiCo-LDH derivadas de ZIF-67, cujas franjas de rede em imagens de

HRTEM atribuídas ao plano cristalino (012) denotaram espaçamento interplanar de 0,259 nm.

A formação da estrutura hierárquica core@shell no NiCo₂O₄@CoNi-LDH pode ser evidenciada com maiores detalhes na imagem de TEM na escala de 200 nm da **Figura 4.5 E**, onde é possível visualizar a presença de nanofolhas de CoNi-LDH aderidas na superfície do nanofio de NiCo₂O₄. Em concordância com as imagens de SEM exibidas na **Figura 4.3 A-F** e conforme comparativo com a imagem do material de NiCo₂O₄ puro (**Figura 4.5 A**), é perceptível que o processo de recobrimento dos nanofios de NiCo₂O₄ a partir da metodologia proposta foi eficiente.

Na formação da estrutura hierárquica core@shell os nanofios de NiCo₂O₄ serviram como núcleo interno para ancorar nanofolhas ultrafinas de CoNi-LDH, minimizando a agregação e direcionando a formação da estrutura do material. Na **Figura 4.5 F** é exibida a imagem de HRTEM da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH onde as distâncias interplanares aferidas nesse material são denotadas em ~ 0,233 nm relacionada ao plano de reflexão (222) da estrutura cúbica do NiCo₂O₄ e ~ 0,202 nm atribuída ao plano cristalino (107) da estrutura do cristalina do LDH, sendo essas medidas condizentes com as reportadas na literatura para materiais semelhantes [199,218,222].

Por fim, a difração de elétrons de área selecionada (SAED) foi empregada com a finalidade de complementar e ampliar as discussões. O SAED é uma técnica geralmente associada a TEM e usada na análise da estrutura cristalina dos materiais, cujos resultados podem corroborar com as análises de XRD. Assim, nas imagens de SAED as informações cristalográficas, frequentemente, analisadas pela indexação das posições e intensidades dos pontos ou anéis de difração, são coletadas e empregadas no mapeamento e identificação da estrutura cristalina. Dependendo do tipo de amostra, as imagens de SAED podem apresentar perfil com incidência de pontos nítidos e ordenação periódica (monocristais), anéis concêntricos nítidos e exibindo pequenos pontos indicativos da presença de múltiplos grãos (materiais policristalinos) ou anéis difusos característicos de compostos amorfos [223–225].

Na **Figura 4.5 G-I** são apresentadas as análises de SAED obtidas para os materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH. Conforme os resultados, analisando os anéis de difração das imagens de SAED evidencia-se a natureza policristalina dos nanomateriais, bem como a formação de anéis concêntricos bem

definidos com a incidência dos planos de reflexão (111), (220), (311), (222), (400), (511) e (440) correlacionados ao NiCo₂O₄ (**Figura 4.5 G**) e os planos (003), (012), (107) e (110) atribuídos a estrutura do CoNi-LDH (**Figura 4.5 H**), sendo estes mesmos planos localizados na análise SAED do material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH (**Figura 4.5 I**).

As distâncias interplanares estimadas a partir da análise do SAED para a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH correspondem a 7,63 Å (003), 2,59 Å (012), 1,99 Å (107), 1,45 Å (110), 4,66 Å (111), 2,85 Å (220), 2,43 Å (311), 2,29 Å (222), 2,12 Å (400), 1,54 Å (511) e 1,43 Å (440), sendo importante mencionar que os valores calculados apresentaram boa concordância com os dados teóricos descritos na literatura (cartas cristalográficas JCPDS n° 33-0429; JCPDS n° 20-0781 e JCPDS n° 73-1702) [203–205]. Nesse sentido, os resultados obtidos estão em consonância com as análises de XRD e corroboram ainda mais para as constatações acerca dos processos de sínteses bem-sucedidos dos nanomateriais produzidos neste trabalho, atestando a formação eficiente da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH [201,218].

4.5. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

As análises químicas de superfície dos materiais sintetizados neste trabalho foram avaliadas através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS). Essa técnica baseia-se no efeito fotoelétrico que consiste no bombardeio de Raios X monoenergéticos nas superfícies e análise das energias dos elétrons emitidos das camadas mais internas [226,227]. A análise elementar é realizada graças à energia dos fotoelétrons que é única para cada elemento da tabela periódica. Assim, cada elemento produz um conjunto característico de picos nos espectros de XPS relacionados as energias de ligações específicas que são mensuradas em elétrons-volts (eV). A posição e intensidade dos picos nos espectros de XPS podem fornecer informações a respeito da composição elementar, fórmula empírica, estado eletrônico e estado de oxidação dos elementos da amostra [228–230].

Na **Figura 4.6** é exibido o diagrama representativo do processo de fotoemissão do elétron no interior do átomo. A fotoemissão ocorre quando a energia do fóton ($h\nu$) é suficientemente alta para ejetar o fotoelétron para a superfície da amostra. Desse modo, a partir da irradiação do feixe de Raios X na superfície da

amostra a energia do fóton incidente é absorvida por um elétron da camada mais interna, levando a excitação do átomo e emissão de fotoelétron [219,226].

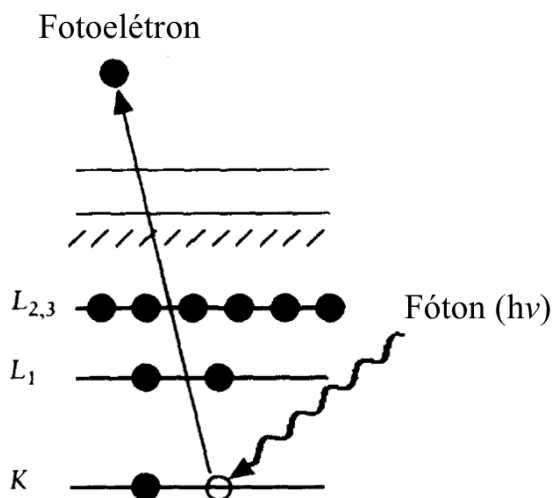


Figura 4.6: Diagrama representativo do processo de fotoemissão de elétron: absorção de um fóton (fotoionização) e emissão de um fotoelétron. Adaptado de Watts JF, Wolstenholme J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley Books, 2ª Edition. England (2019). Copyright 2025, permitido por John Wiley and Sons [231].

A energia cinética (E_k) do fotoelétron emitido pode ser mensurada, sendo a conservação da energia dada de acordo com a **Equação 10**:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (10)$$

onde, (E_k) é a energia cinética do fotoelétron emitido, ($h\nu$) é a energia do fóton incidente, (E_b) é a energia de ligação do elétron no átomo e (Φ) é a função trabalho na amostra [226]. Nesse pressuposto, a identificação dos elementos existentes na superfície é realizada, sendo que a intensidade dos picos é proporcional à quantidade de átomos inclusos no volume detectado [47]. A partir dos dados oriundos dos espectros de XPS e fundamentado na literatura é possível fazer as devidas interpretações e utilizar os resultados obtidos como fonte argumentativa para sustentar as discussões acerca dos materiais produzidos.

Nesse sentido, a composição química e os estados de valência dos elementos presentes nos materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH foram determinados através do XPS, cujos resultados obtidos são apresentados nas próximas figuras. Conforme **Figura 4.7**, os espectros de pesquisa de XPS confirmam a existência dos elementos Ni, Co, O e C em todos os materiais analisados.

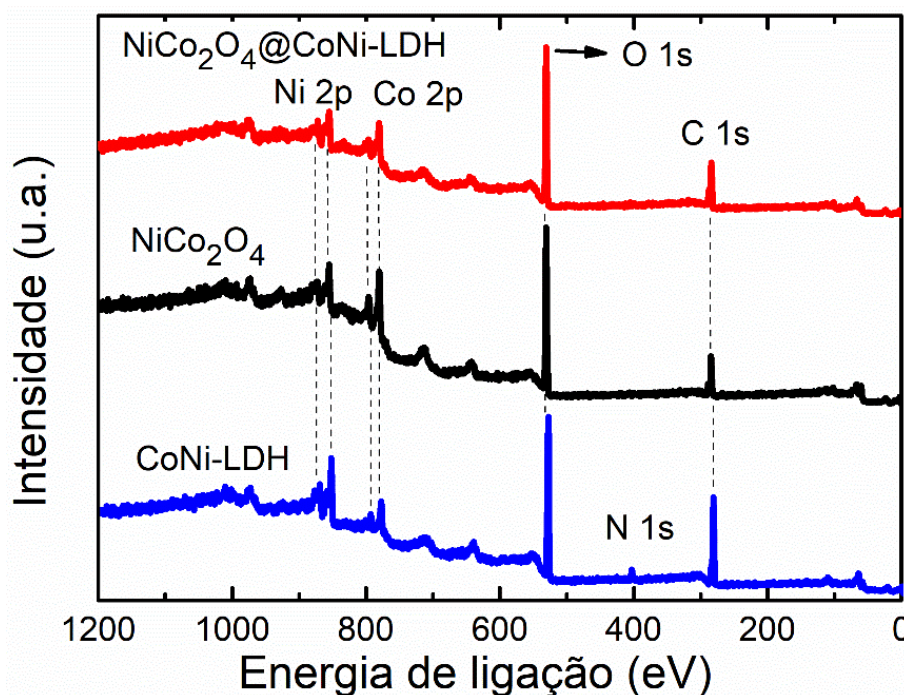


Figura 4.7: Espectros de pesquisa de XPS das amostras de CoNi-LDH e NiCo_2O_4 na forma de pó e do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ na forma de filme.

De acordo com a **Figura 4.7**, para todas as amostras, as energias de ligação nas regiões dos espectros de XPS nas faixas de aproximadamente (874–854 eV) e (797–780 eV) são atribuídas, respectivamente, a presença de Ni 2p e Co 2p. Além disso, observa-se a presença de O 1s nas regiões dos espectros em ($\sim 532\text{--}529$ eV). Ainda, é evidenciado nas regiões de ($\sim 289\text{--}284$ eV) a presença de C 1s em todas as amostras, sendo este atribuído ao material orgânico empregado nos processos de síntese dos materiais [26,213]. Além disso, na amostra de CoNi-LDH um pico em 406 eV indica a presença de N 1s, associado ao elemento N oriundo da estrutura do 2-metilimidazol residual utilizado na síntese do precursor ZIF-67 [232,233].

Os espectros de XPS de alta resolução nas regiões do Ni 2p e Co 2p com suas respectivas deconvoluções de picos para as amostras de NiCo_2O_4 , CoNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ são apresentados na **Figura 4.8 A-F**.

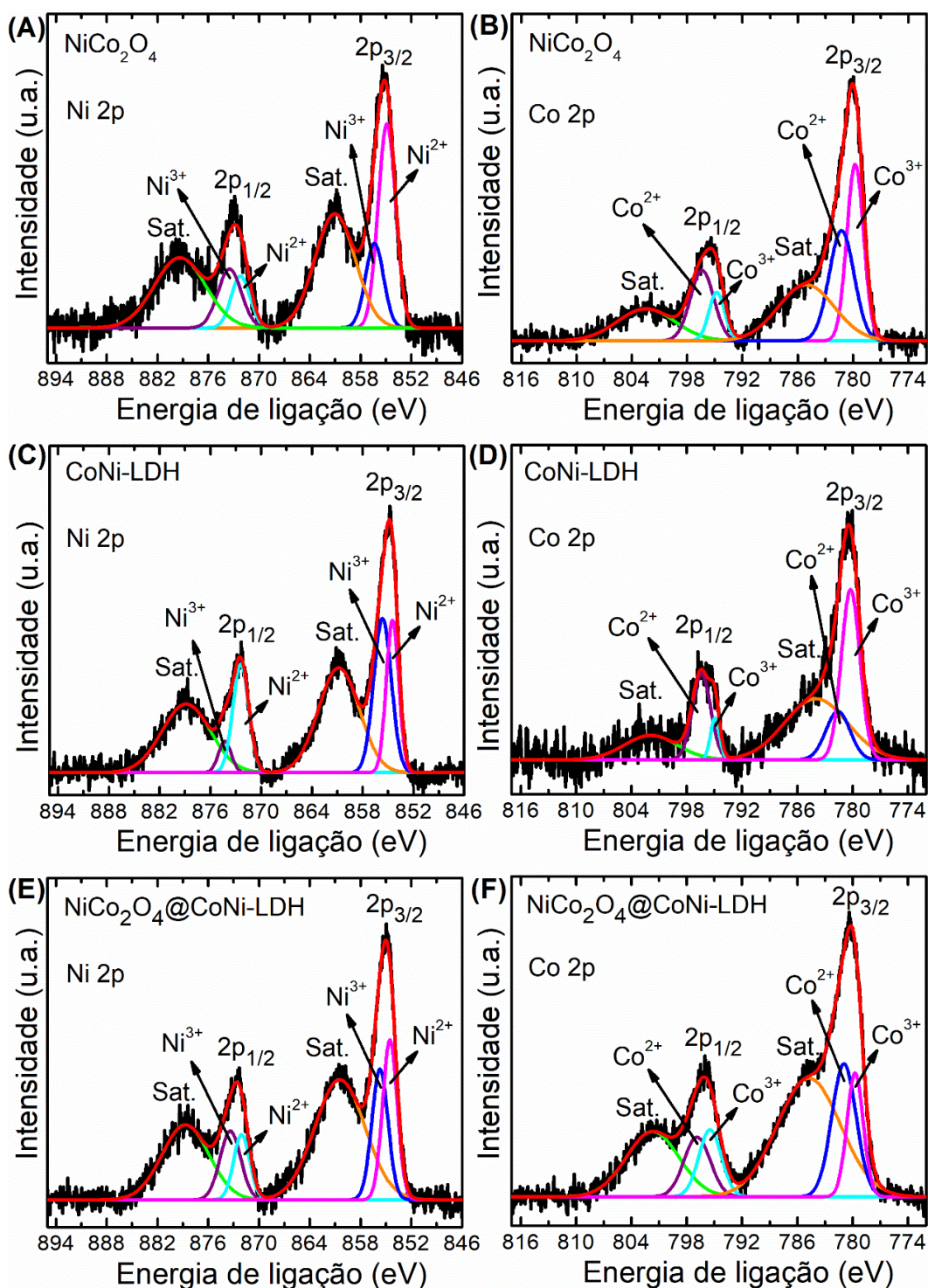


Figura 4.8: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões do Ni 2p e Co 2p para amostras de NiCo_2O_4 (A-B) e CoNi-LDH (C-D) na forma de pó e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (E-F) na forma de filme.

A partir dos resultados obtidos nas análises das deconvoluções de picos nas regiões do Ni e Co da **Figura 4.8 A-F**, a **Tabela 4.2** exibe os valores aferidos, sendo estes detalhados e discutidos nos próximos parágrafos.

Tabela 4.2: Energias de ligação dos espectros XPS de alta resolução das amostras de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH nas regiões do Ni 2p e Co 2p.

Materiais	NiCo₂O₄ (eV)	CoNi-LDH (eV)	NiCo₂O₄@CoNi-LDH (eV)
Satélite Ni 2p	879,33	878,84	878,68
	861,02	860,81	860,44
Ni³⁺	873,47	874,28	873,38
	856,34	855,66	855,70
Ni²⁺	872,18	872,40	872,05
	854,88	854,47	854,53
Satélite Co 2p	802,43	801,88	801,70
	785,05	783,97	784,74
Co²⁺	796,37	796,40	796,87
	781,23	781,59	780,93
Co³⁺	794,78	794,93	795,47
	779,76	780,22	779,73

As análises dos espectros na região do Ni 2p e suas respectivas deconvoluções de picos para o NiCo₂O₄ (**Figura 4.8 A**), CoNi-LDH (**Figura 4.8 C**) e NiCo₂O₄@CoNi-LDH (**Figura 4.8 E**) evidenciam a presença de dois picos principais relacionados aos dupletos spin-órbita Ni 2p_{1/2} e Ni 2p_{3/2}, acompanhados por duas bandas satélites (nomeadas nos gráficos como “Sat.”). As energias de ligação próximas a 873,47 eV e 856,34 eV (NiCo₂O₄), 874,28 eV e 855,66 eV (CoNi-LDH) e 873,38 eV e 855,70 eV (NiCo₂O₄@CoNi-LDH) são atribuídas ao Ni³⁺, enquanto as energias de ligação nas regiões de 872,18 eV e 854,88 eV (NiCo₂O₄), 872,40 eV e 854,47 eV (CoNi-LDH) e 872,05 eV e 854,53 eV (NiCo₂O₄@CoNi-LDH) são atribuídas a presença de íons Ni²⁺. As duas bandas satélites estão localizadas nas regiões de 879,33 eV e 861,02 eV (NiCo₂O₄), 878,84 eV e 860,81 eV (CoNi-LDH) e 878,68 eV e 860,44 eV (NiCo₂O₄@CoNi-LDH). Cabe ressaltar que os valores estimados nas análises dos espectros na região do Ni 2p estão de acordo com os reportados na literatura [28,199].

Os espectros XPS de alta resolução na região de Co 2p e suas respectivas deconvoluções de picos para o NiCo₂O₄ (**Figura 4.8 B**), CoNi-LDH (**Figura 4.8 D**)

e NiCo₂O₄@CoNi-LDH (**Figura 4.8 F**) exibem dois dupletos spin-órbita Co 2p_{1/2} e Co 2p_{3/2}, juntamente com duas bandas satélites. As bandas satélites estão situadas nas regiões de 802,43 eV e 785,05 eV (NiCo₂O₄), 801,88 eV e 783,97 eV (CoNi-LDH) e em 801,70 eV e 784,74 eV (NiCo₂O₄@CoNi-LDH). As energias de ligação identificadas nas regiões de 796,37 eV e 781,23 eV (NiCo₂O₄), 796,40 eV e 781,59 eV (CoNi-LDH) e 796,87 eV e 780,93 eV (NiCo₂O₄@CoNi-LDH) são atribuídas a existência de íons Co²⁺, enquanto as deconvoluções de picos nas regiões de 794,78 eV e 779,76 eV (NiCo₂O₄), 794,93 eV e 780,22 eV (CoNi-LDH) e 795,47 eV e 779,73 eV (NiCo₂O₄@CoNi-LDH) são atribuídas ao Co³⁺ [234,235].

Com base nas análises dos espectros de alta resolução apresentados anteriormente a ocorrência do Ni e Co em diferentes estados de valência pode interferir de maneira significativa no desempenho eletroquímico dos materiais, onde as reações redox do Ni^{II/III} e Co^{II/III} podem promover os processos de transferências de elétrons, aumentando assim a condutividade eletrônica dos materiais eletroativos [158,235].

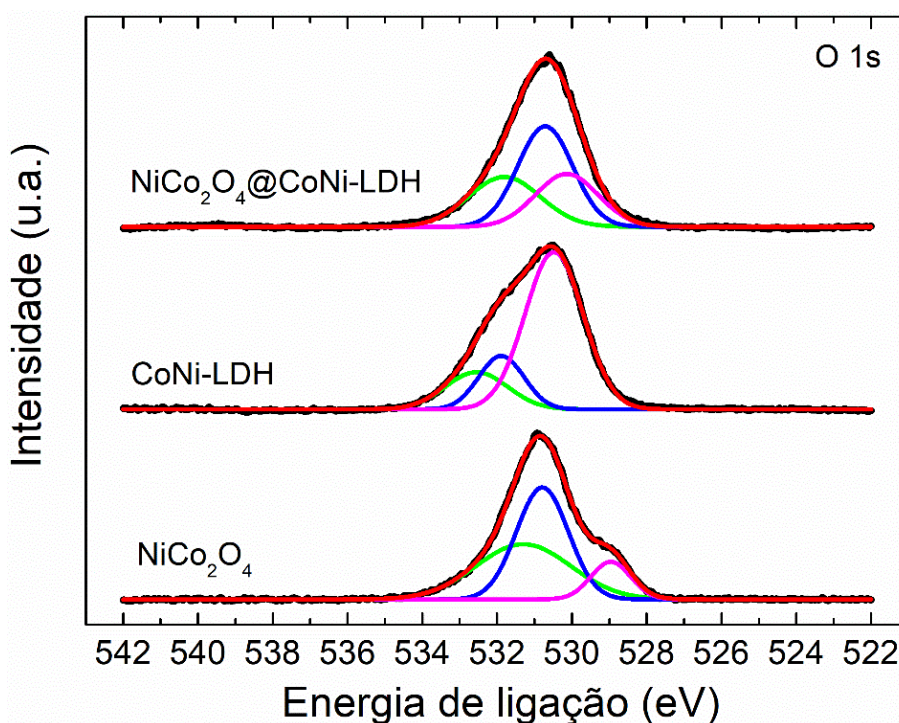


Figura 4.9: Espectros de XPS de alta resolução para as transições de O1s das amostras de NiCo₂O₄ e CoNi-LDH na forma de pó e do NiCo₂O₄@CoNi-LDH na forma de filme.

Na **Figura 4.9** são exibidos os espectros de XPS de alta resolução para o O 1s nas amostras de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH, onde as

deconvoluções de picos indicam a existência de três incidências marcantes nos espectros. Os picos deconvoluídos nas regiões de 531,30 eV, 530,79 eV e 528,96 eV (NiCo₂O₄); 532,55 eV, 531,89 eV e 530,48 eV (CoNi-LDH) e 531,81 eV, 530,71 eV e 530,14 eV (NiCo₂O₄@CoNi-LDH) são atribuídos, respectivamente, as moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície dos materiais, grupos hidroxila e óxidos metálicos (Ni-O, Co-O), estando estes resultados em concordância com os estimados e reportados na literatura [16,125,236].

Em suma, os dados obtidos nas análises de XPS confirmam a forte interação eletrônica na heteroestrutura de NiCo₂O₄@CoNi-LDH ocasionada pela sinergia do material do núcleo (NiCo₂O₄) e a casca (CoNi-LDH), onde deslocamentos de energia de ligação das espécies iônicas envolvidas foram constatados. Como exemplo, a energia de ligação para o Co²⁺ no NiCo₂O₄@CoNi-LDH (796,87 eV e 780,93 eV) é distintamente diferente das obtidas para o NiCo₂O₄ (796,37 eV e 781,23 eV) e CoNi-LDH (796,40 eV e 781,59 eV), sugerindo um fenômeno de carga complexo na interface. Além disso, os espectros de O1s evidenciaram que a energia de ligação metal-oxigênio na heteroestrutura de NiCo₂O₄@CoNi-LDH (530,14 eV) é muito próxima ao valor estimado para o CoNi-LDH (530,48 eV), e consideravelmente diferente do valor encontrado para o NiCo₂O₄ (528,96 eV). Tal observação demonstra a formação eficiente da estrutura tipo core@shell, onde a química de superfície constata que a casca é composta pelo material LDH.

Nesse sentido, a forte interação sugerida pelos deslocamentos de energia do cobalto combinada com a arquitetura core@shell, propiciam uma interface eletronicamente sinérgica, capaz de facilitar o transporte de elétrons e melhorar a acessibilidade e a reversibilidade dos pares redox. Consequentemente, a heteroestrutura pode apresentar alta capacidade específica e durabilidade de ciclos superior, visto que a forte estrutura interfacial diminui efetivamente a degradação estrutural durante longos ciclos de carga e descarga [237].

4.6. Medidas Eletroquímicas

4.6.1. Estudos Voltamétricos

Os estudos voltamétricos foram conduzidos com a finalidade de obter informações relacionadas as reações redox observadas nos sistemas analisados, onde a relação entre corrente, potencial e tempo é primordial no entendimento dos

processos reacionais. As respostas advindas do eletrodo são decorrentes da perturbação do sistema através da variação do potencial, que é uma variante dependente do tempo a uma velocidade de varredura constante [238,239]. A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada na investigação qualitativa dos processos redox de espécies moleculares, promovendo informações relacionadas a cinética de transferência de elétrons, reversibilidade das reações, processos de adsorção, termodinâmica das reações redox e reações catalíticas [240].

Diante da versatilidade de informações que podem ser obtidas através das análises dos voltamogramas, a voltametria cíclica foi empregada como uma ferramenta de análise eletroquímica essencial para o estabelecimento de parâmetros relevantes no estudo dos materiais sintetizados neste trabalho. Nesse sentido, as informações relacionadas a janela de potencial de trabalho, intensidades de correntes de pico anódica e catódica, estabilidade cíclica dos materiais, cinética eletroquímica dos eletrodos, bem como distinção dos mecanismos de armazenamento de carga foram avaliados através dos estudos de CV. As análises voltamétricas foram executadas empregando um sistema convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho (espumas de Ni modificadas com os materiais sintetizados), o eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl 1 mol L⁻¹) E = +0,222 V vs EPH) e o eletrodo auxiliar de fio de platina.

A avaliação do comportamento eletroquímico dos materiais baseados em NiCo₂O₄, CoNi-LDH e a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH foi conduzida ao longo de 50 ciclos voltamétricos consecutivos em uma janela de potencial de -0,10 V a +0,60 V, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, empregando KOH_(aq) 1 mol L⁻¹ como eletrólito. A **Figura 4.10** exibe os resultados dos voltamogramas obtidos para os substratos de espumas de Ni modificados com NiCo₂O₄, CoNi-LDH e o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH.

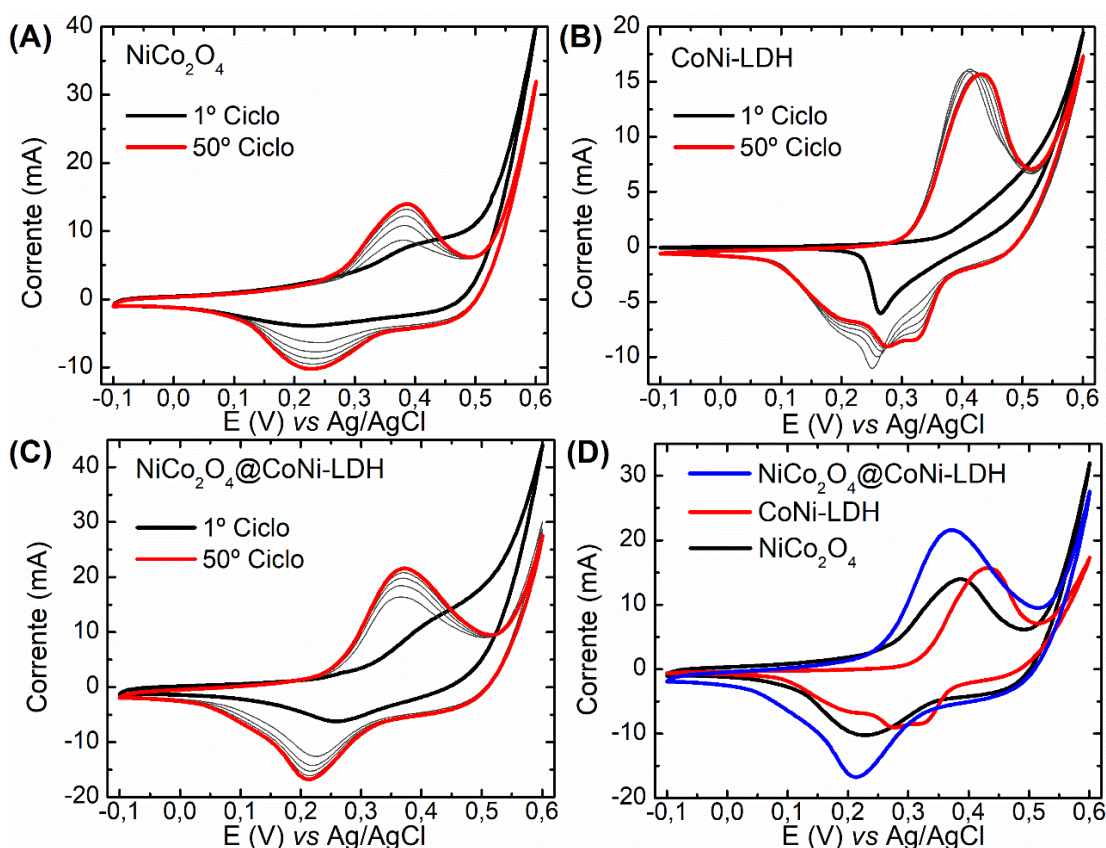


Figura 4.10: Voltamogramas cíclicos para NiCo_2O_4 (A), CoNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (C), obtidos a 20 mV s^{-1} em $\text{KOH}_{(\text{aq})} 1 \text{ mol L}^{-1}$. Em (D) comparativo dos perfis voltamétricos do 50º Ciclo dos materiais analisados.

Conforme a **Figura 4.10 A-C** o perfil voltamétrico dos diferentes materiais no 1º ciclo de varredura não demonstra definição clara para os picos redox correspondentes aos potenciais de pico anódico (E_{pa}) e pico catódico (E_{pc}). Contudo, conforme os íons presentes no eletrólito são continuamente inseridos e expulsos do interior dos materiais, a partir do aumento do número de ciclos de varredura, ocorre a acomodação das espécies eletroativas, levando consequentemente ao aumento das intensidades das correntes de pico anódico (i_{pa}) e pico catódico (i_{pc}), tornando assim os processos redox de estado sólido correspondentes ao $\text{Ni}^{\text{II/III}}$, $\text{Co}^{\text{II/III}}$ e $\text{Co}^{\text{III/IV}}$ cada vez mais nítidos. A análise dos voltamogramas permite ainda identificar no 50º ciclo de varredura os $E_{\text{pa}}/E_{\text{pc}}$, sendo estes respectivamente correspondentes a $+0,39/+0,23 \text{ V}$ (NiCo_2O_4), $+0,43/+0,28 \text{ V}$ (CoNi-LDH) e $+0,37/+0,21 \text{ V}$ ($\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$). A variação de potencial (ΔE) foi estimada em 160 mV (NiCo_2O_4), 150 mV (CoNi-LDH) e 160 mV ($\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$). O material core@shell $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ apresentou uma i_{pa} de $21,57 \text{ mA}$, valor este que

representa aproximadamente 1,5 vezes maior que a corrente anódica estimada para NiCo₂O₄ (13,97 mA) e cerca de 1,4 vezes maior que o material CoNi-LDH (15,69 mA).

As reações redox reversíveis de estado sólido responsáveis pelo comportamento semelhante aos materiais típicos de bateria identificadas no material de NiCo₂O₄@CoNi-LDH podem ser expressas por [206]:



Na análise das curvas voltamétricas da **Figura 4.10 D**, evidencia-se uma maior área integrada no voltamograma do NiCo₂O₄@CoNi-LDH em relação aos seus precursores NiCo₂O₄ e CoNi-LDH. Além disso, a comparação dos resultados obtidos nas CVs demonstra que o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH possui excelente estabilidade cíclica. As evidências apresentadas indicam que as propriedades eletroquímicas exibidas pela estrutura hierárquica tipo core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH são promissoras no armazenamento de carga. Tais resultados comprovam o efeito sinérgico esperado para a estrutura hierárquica core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH, sendo esta capaz de promover uma forte interação e aumento na velocidade de transporte de carga na interface eletrodo/eletrólito, condicionada pelo maior acesso do eletrólito aos centros eletroativos oriunda da nanoestrutura porosa do material sintetizado [174].

4.6.2. Estudo da Velocidade de Varredura

A compreensão dos mecanismos que controlam os processos redox nas reações e as informações sobre a reversibilidade eletroquímica são fatores fundamentais na avaliação do comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados. Nesse contexto, a voltametria cíclica (CV) em diferentes velocidades de varredura é amplamente empregada na literatura como um instrumento capaz de evidenciar tais propriedades nos materiais estudados [241].

Os estudos de CVs em diferentes velocidades de varredura por si só não são suficientes para a definição absoluta do tipo de material estudado, entretanto, servem como fator de evidência para o levantamento dos mecanismos de armazenamento de carga. Para tanto, as análises voltamétricas dos eletrodos de espumas de Ni modificados com NiCo₂O₄, CoNi-LDH e o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH foram executadas em diferentes velocidades de varredura (5 – 50 mV s⁻¹) na faixa de potencial de -0,10 V a +0,60 V utilizando KOH_(aq) 1 mol L⁻¹ como eletrólito.

Inicialmente, para obtenção dos voltamogramas cíclicos, os eletrodos dos diferentes materiais testados foram submetidos a 50 ciclos voltamétricos utilizando velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ para ativação das reações redox e estabilização dos materiais. A **Figura 4.11 A-C** exibe os voltamogramas obtidos nos testes de velocidade de varredura, bem como demonstra no detalhe dos gráficos a relação entre o log da corrente de pico anódico e catódico (mA) em função do log das velocidades de varredura (mV s⁻¹) dos materiais baseados em NiCo₂O₄, CoNi-LDH e a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH.

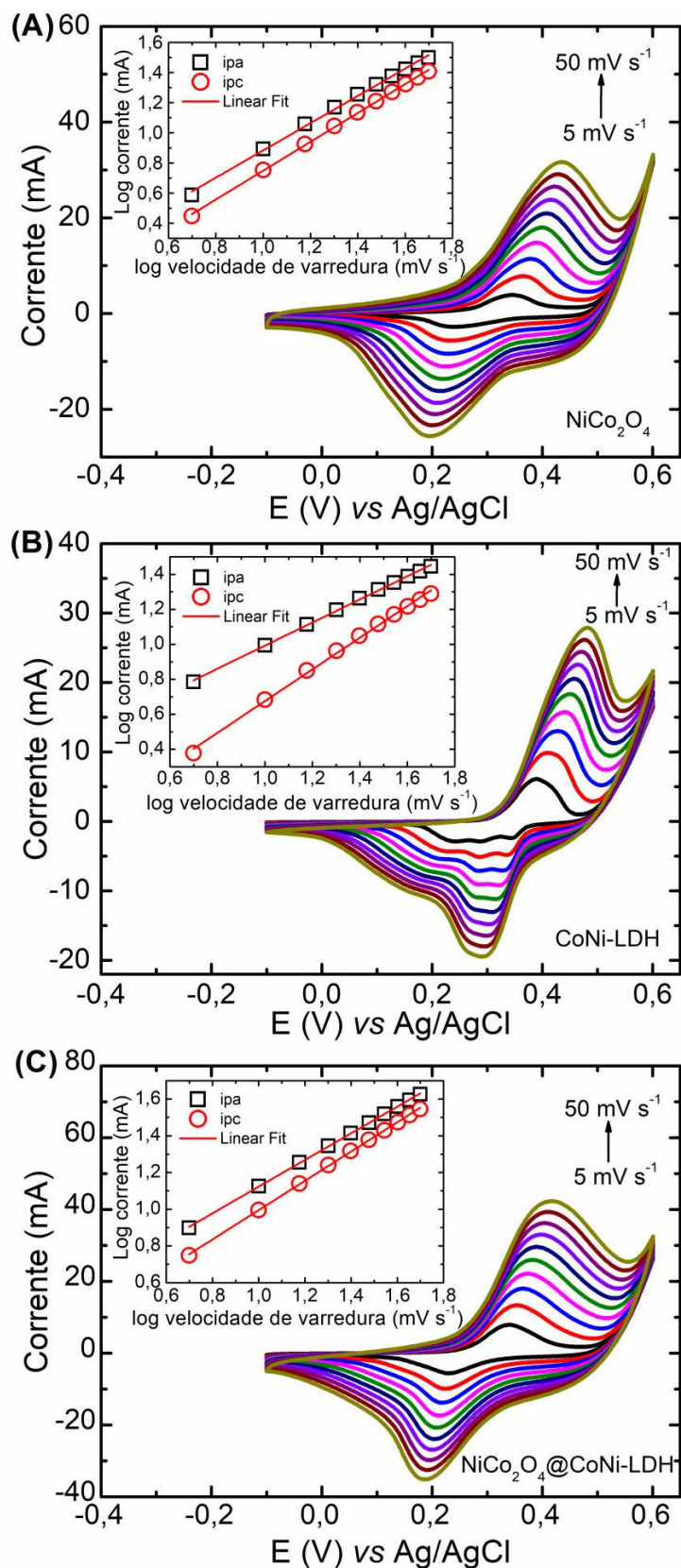


Figura 4.11: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de NiCo_2O_4 (A), CoNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (C) nas velocidades de varredura (5 - 50 mV s^{-1}) na janela de potencial -0,10 V a +0,60 V em $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ 1 mol L^{-1} . No detalhe dos gráficos: relação $\log(i)$ vs $\log(v)$.

De acordo com os voltamogramas exibidos na **Figura 4.11 A-C** observar-se que os perfis das curvas de CV dos materiais analisados não foram alterados com o aumento progressivo das velocidades de varredura, sendo evidenciado pares de picos redox nítidos e bem definidos. A respeito do perfil voltamétrico preconizado por materiais típicos de baterias, constata-se que as assinaturas eletroquímicas relacionadas aos voltamogramas exibidos pelos materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH denotam o comportamento dos materiais categorizados como bateria, cujos picos anódico e catódico são bem definidos e amplamente separados, sendo estes associados ao processo redox dos centros metálicos no armazenamento de carga [18,79,242].

Ainda, em consequência do aumento das velocidades de varredura, pequenas mudanças nos potenciais de pico anódico e catódico foram observadas em direção a potenciais mais positivos e negativos, respectivamente (**Figura 4.11 A-C**). Os deslocamentos de potenciais identificados podem estar relacionados a uma limitação na cinética de transferência de elétrons ocasionada pela difusão dos íons no interior do material. Além disso, o aumento progressivo das correntes de pico anódica e catódica com a gradativa elevação das velocidades de varredura sugere uma cinética rápida de transporte de íons, sendo está controlada predominantemente pela difusão na superfície do eletrodo [218,243].

Os mecanismos de armazenamento de carga dos materiais foram analisados através de CVs com a finalidade de elucidar o comportamento dos processos eletroquímicos controlado por difusão (reações eletroquímicas ocorridas no interior dos filmes) e os de domínio capacitivo (adsorção de íons e reações eletroquímicas de superfície) [244–246]. Nesse contexto, os estudos relacionados a natureza pseudocapacitiva pura (controlada pela migração) ou do tipo bateria (controlada pela difusão) foram pautadas na lei de potência fenomenológica aplicada as correntes de pico identificadas nas CVs. A compreensão dos mecanismos que envolvem o armazenamento de carga é extremamente importante no entendimento da cinética de transferência de carga e pode ser analisada através da relação logarítmica entre a corrente de pico anódica e catódica vs logaritmo das velocidades de varredura, onde a corrente depende da taxa de velocidade de varredura, de acordo com a **Equação 15** [247]:

$$i = av^b \quad (15)$$

$$\log(i) = b \times \log(v) + \log a \quad (16)$$

onde i é a corrente (mA), a e b são constantes e v é a taxa de velocidade de varredura (mV s⁻¹). Os valores de a e b são parâmetros ajustáveis, sendo b determinado a partir da inclinação do gráfico de $\log(i)$ vs $\log(v)$. A partir da aplicação da **Equação 16** o valor de b pode corresponder a 0,5 e 1,0. Os sistemas típicos de baterias (corrente de difusão semi-infinitas ou Randles-Sevcik) exibem valores de b iguais a 0,5 sendo nestes materiais os processos faradáicos controlados por difusão em razão da inserção/extração dos íons. Nesse sentido, para b igual a 0,5 a corrente é proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura. Em contrapartida, os processos oriundos de sistemas típicos de supercapacitores (correntes de migração de pseudocapacitor ou de estado sólido) apresentam b igual a 1,0 sendo nestes casos, os processos puramente capacitivos controlados na superfície do material, onde a corrente capacitiva é proporcional a velocidade de varredura [248,249].

Os valores de b intermediários equivalentes ao intervalo $0,5 < b < 1,0$ descrevem o chamado transporte de massa fractal ou não-Fickiano atrelado ou não ao fenômeno de dispersão de capacitância. Esse tipo de processo está relacionado a sistemas eletroquímicos mal definidos, ou seja, àqueles influenciados pelo transporte de massa iônica anômalo de estado sólido acoplado ao chamado comportamento CPE que representa a pseudocapacitância não ideal no domínio de tempo, sendo essa questão amplamente discutida por diferentes autores [72,74,177].

Dentro desse contexto, considerando as inúmeras informações e discussões acerca dos materiais comumente empregados no armazenamento de energia, observa-se que é extremamente comum na literatura encontrarmos valores de b intermediários sendo atribuídos ao comportamento pseudocapacitivo [201,250]. Para tanto, é necessário cautela nessa classificação, uma vez que o conceito de pseudocapacitância está atrelado a capacitância inerente a definida para materiais do tipo EDLCs, cujas assinaturas eletroquímicas denotam CVs quase retangulares e curvas GCD quase triangulares [85,177].

Conforme mencionado por Da Silva et al. [251] a capacitância e pseudocapacitância são fenômenos indistinguíveis, sendo essa constatação comprovada através da aplicação de um modelo eletroquímico genérico

condicionado ao estudo de pseudocapacitores bem comportados, onde o chamado comportamento semelhante a bateria está ausente. Nesse estudo, a equivalência físico-química entre capacitância e pseudocapacitância é demonstrada para eletrodos de óxidos metálicos de transição bem-comportados.

Os parâmetros dos valores de b determinados para os materiais dos eletrodos (**Inserção, Figura 4.11 A-C**) correspondem a 0,91, 0,66 e 0,73 para NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH, respectivamente. Diante desses resultados, é possível inferir que o comportamento anômalo associado à dispersão de capacitância está presente para os diferentes materiais de eletrodos estudados. Ao mesmo tempo, NiCo₂O₄ e CoNi-LDH exibiram valores de b próximos de 1,0 e 0,5, respectivamente, indicando a tendência para sistemas eletroquímicos bem-comportados. Em contraste, o material do eletrodo core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH exibiu um valor de b intermediário, sugerindo de maneira mais abrangente a presença de anomalias, conforme explanado em discussões anteriores [72,95].

As contribuições pseudocapacitivas do NiCo₂O₄ e as contribuições controladas por difusão oriundas do CoNi-LDH, ambas presentes no material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH, certamente possuem potencialidades para melhorar seu desempenho eletroquímico em comparação com seus precursores individuais. Para tanto, tais evidências associadas as demais discussões pautadas nas análises das curvas CVs, dentre elas a estabilidade eletroquímica atestada, maior área integrada no voltamograma e deslocamento de potenciais para regiões de potenciais mais positivos destacam a eficácia da metodologia de síntese do material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH proposta neste estudo. Acerca disso, o efeito sinérgico da junção do NiCo₂O₄ e CoNi-LDH formando uma estrutura hierárquica única, promoveu a exposição das superfícies ativas nas reações redox, propiciando a transferência dos íons. Os nanofios de NiCo₂O₄ serviram como núcleo interno para a formação de nanofolhas finas de CoNi-LDH, que por sua vez propiciou a geração de canais mesoporosos que facilitaram o transporte de elétrons e íons, provocando uma rápida taxa de transferência de carga no material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH [252].

Por fim, cabe salientar nesse fragmento de discussões atreladas aos estudos dos diferentes mecanismos de armazenamento de carga através das curvas de CVs, a necessidade de se ponderar em relação a abrangência de afirmações a respeito dos

materiais pautadas em apenas um tipo de análise. A confusão e o conflito de informações a respeito dos mecanismos de armazenamento levam a interpretações errôneas sobre o tipo de material sintetizado, ocasionando cálculos de “capacitância” indevida, bem como valores supra estimados para tal capacitância.

Conforme enfatizado na literatura por Brousse et al. [73] e Simon et al. [79], além da análise padrão de curvas CVs, estudos adicionais usando a técnica de GCD e EIS podem ser bastante úteis para fornecer um critério adicional na distinção entre os comportamentos “típicos de bateria” e “pseudocapacitor”. Apesar disso, conforme observado nos resultados exibidos para o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH, um comportamento intermediário associado a anomalias e dispersão de capacitância pode ser verificado e, portanto, uma distinção clara entre os diferentes casos pode se tornar confuso. Nesse contexto, a análise minuciosa dos resultados obtidos nas diferentes técnicas eletroquímicas empregadas em conjunto pode propiciar uma interpretação e definição mais coesa, bem como promover a determinação de valores de capacidade de carga coerentes com o tipo de material produzido.

4.6.3. Carga e Descarga Galvanostática

A cronopotenciometria ou Carga e descarga galvanostática (GCD) é uma técnica eletroquímica amplamente empregada na análise de resultados quantitativos relacionados as reações globais complexas que ocorrem no eletrodo [253]. Nesse tipo medida uma corrente positiva ou negativa será imposta ao eletrodo de trabalho, em um intervalo de tempo estipulado, onde no decorrer desse intervalo será obtido o sinal de potencial em função do tempo. Ao longo da análise a concentração das espécies eletroativas do material pode diminuir ou aumentar na superfície do eletrodo, sendo de extrema importância que as medidas mensuradas sejam realizadas na ausência completa de qualquer tipo de agitação e de convecção, e que o eletrólito suporte seja muito mais concentrado em relação as espécies presentes no eletrodo de trabalho [253–255].

Nessa conjuntura, conforme as medidas da eletrólise avançam, a concentração das espécies adjacentes ao eletrodo diminui, sendo que este processo ocorre de maneira lenta e faz com que o potencial do eletrodo de trabalho mude na mesma proporção. Diante do exposto, a técnica de GCD consiste em um método altamente

eficiente na determinação do coeficiente de difusão das espécies eletroativas, onde o potencial do eletrodo de trabalho depende substancialmente da razão da concentração das espécies na sua superfície [256,257].

Testes de GCD são comumente empregados em materiais destinados ao armazenamento de energia, onde a análise envolve a aplicação de uma corrente constante no eletrodo e o monitoramento do tempo de descarga. Nesse processo, a corrente aplicada aciona as reações eletroquímicas no material do eletrodo, sendo este carregado. Conforme o carregamento acontece, o registro do potencial aumenta até que um limite de voltagem instituída seja atingido. Ao completar a etapa de carga, o material é descarregado a uma corrente constante oposta e a voltagem no eletrodo diminui até o limite determinado [258].

Em relação aos testes de GCD em diferentes densidades, o comportamento dos materiais ativos nos eletrodos presume a dependência da capacidade específica em relação à variação das densidades de corrente. Em termos gerais, a aplicação de altas densidades de corrente propicia uma diminuição gradativa das capacidades específicas dos materiais, devido às reações serem apenas nas superfícies ativas externas, ocasionadas pela redução do tempo de difusão [258,259]. Desse modo, a análise em diferentes escalas de densidade de corrente pode oferecer melhores parâmetros e auxiliar na determinação das condições de estudo mais adequadas.

Nesse sentido, as medidas de GCD possibilitam a ampliação dos estudos eletroquímicos e agregam informações pertinentes a respeito do comportamento dos materiais eletroativos sintetizados, viabilizando assim, comparativos e definições relevantes a respeito dos perfis eletroquímicos apresentados pelos diferentes materiais. Posto isto, conforme exposto na **Figura 4.12 A-D**, medidas de carga e descarga galvanostáticas foram realizadas para NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH em uma janela de potencial de 0,0 V a +0,46 V, empregando diferentes densidades de corrente (1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 12,0; 15,0 e 20,0 A g⁻¹). Em todos os procedimentos de GCD as amostras foram inicialmente submetidas a 50 ciclos voltamétricos a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, a fim de estabilizar os eletrodos analisados.

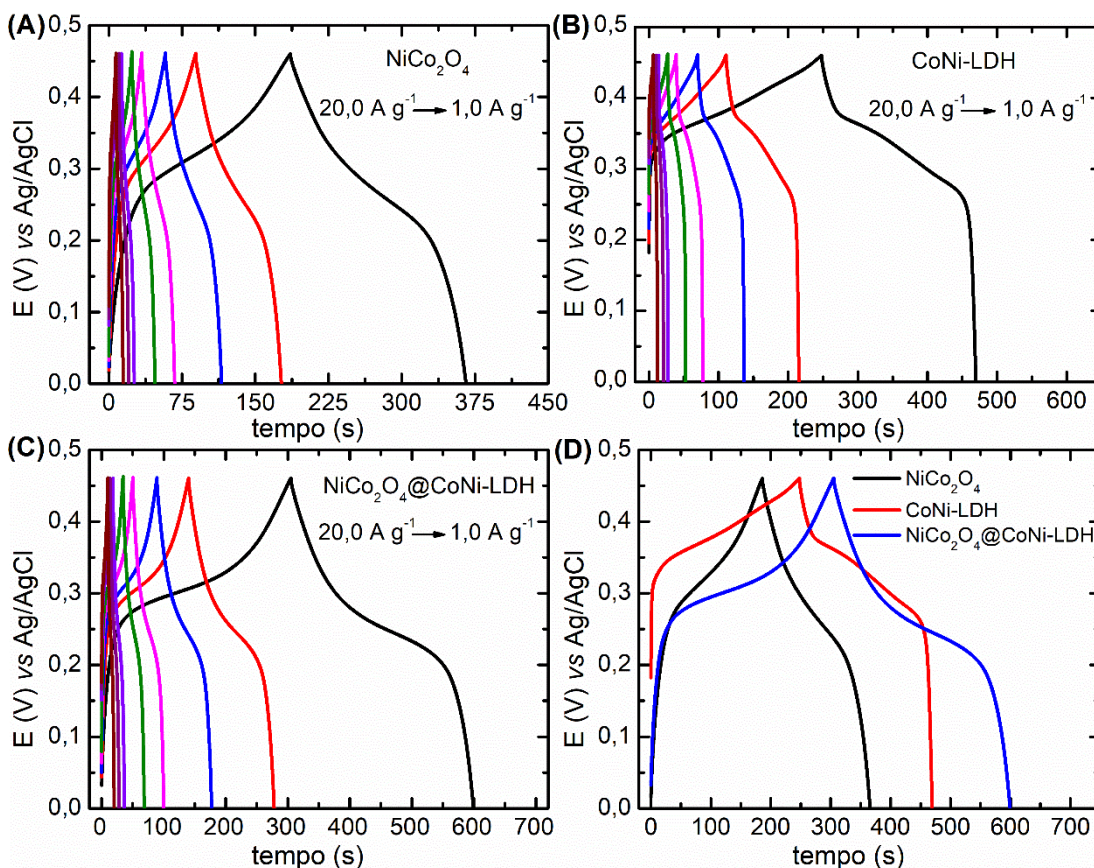


Figura 4.12: Curvas de carga e descarga galvanostática dos materiais de NiCo₂O₄ (A), CoNi-LDH (B) e NiCo₂O₄@CoNi-LDH (C) obtidas através da variação das densidades de corrente de 1,0 a 20,0 A g⁻¹ na janela de potencial de 0,0 V a +0,46 V. Comparação das curvas de carga e descarga dos materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH a 1,0 A g⁻¹ (D).

Na **Figura 4.12 A-C** as curvas de GCD dos materiais analisados deixam explícito que as assinaturas eletroquímicas assumidas pelas amostras remetem ao perfil eletroquímico semelhante aos evidenciados nos materiais típicos de bateria, cuja incidência de um “platô” nas curvas demonstram o potencial praticamente constante durante o processo faradáico. Ainda, é possível constatar que os materiais dos eletrodos baseados em NiCo₂O₄ e CoNi-LDH apresentaram menor tempo de carga e descarga nas densidades de correntes testadas. Os tempos de carga e descarga obtidos em 1,0 A g⁻¹ e 20,0 A g⁻¹ foram, respectivamente, 366 s e 14,64 s (NiCo₂O₄); 469,60 s e 12,64 s (CoNi-LDH) e 599,55 s e 20,13 s (NiCo₂O₄@CoNi-LDH).

Essas descobertas, comumente encontradas nos chamados sistemas do tipo bateria, devem considerar a substituição do conceito de pseudocapacitância pelo termo atribuído a capacidade específica ($q/\text{mA h g}^{-1}$) que representa os sistemas de bateria. Além disso, os gráficos do tipo platô verificados na **Figura 4.12 A-C**

descartaram a presença de supercapacitores bem-comportados, ou seja, como regra, os supercapacitores devem exibir perfis CVs retangulares quase simétricos associados à curva de descarga quase linear nos experimentos GCD, bem como uma linha reta quase vertical nos gráficos de Nyquist em regiões de baixas frequências. Essas questões cruciais têm sido amplamente discutidas na literatura [177].

O comparativo dos perfis das curvas de GCD dos materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH quando estes são submetidos a densidade de corrente de 1,0 A g⁻¹ é exibido na **Figura 4.12 D**. De acordo com os resultados analisados, a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH apresentou um amplo tempo decorrido para o processo de carga-descarga em comparação com os materiais de eletrodo puro baseados em NiCo₂O₄ e em CoNi-LDH. Assim, o material de NiCo₂O₄@CoNi-LDH mostrou um tempo de descarga de 294,55 s, enquanto para os materiais de NiCo₂O₄ e CoNi-LDH, foi obtido valores de 180,10 s e 221,75 s, respectivamente. Portanto, em razão dos resultados observados nas curvas de GCD, as descobertas experimentais indicam que o material da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH é bastante promissor para as propriedades de armazenamento de energia e carga em dispositivos avançados de armazenamento de energia.

Conforme já mencionado anteriormente, os materiais convencionais de eletrodo classificados como bateria apresentam distinções em relação aos eletrodos típicos de pseudocapacitância em termos de processos redox observados nas curvas de CV e nos processos de carga e descarga, onde o potencial permanece constante no decorrer do processo faradáico. Para estes materiais é correto calcular a capacidade específica (mAh g⁻¹) ou carga específica (C g⁻¹) a partir dos dados obtidos nas CVs e curvas de GCD. A capacitância específica (F g⁻¹) deve ser calculada e correlacionada apenas aos materiais que apresentem mecanismos de controle capacitivos [59,67]. Dado o perfil das assinaturas eletroquímicas nas análises das curvas de GCD dos diferentes materiais sintetizados, os valores em termos de capacidade específica podem ser obtidos utilizando os dados das curvas de descarga a partir da **Equação 17** [260]:

$$Cs = \frac{i \Delta t}{m} \cdot \frac{(1000)}{(3600)} \quad (17)$$

onde Cs é a capacidade específica (mAh g⁻¹), i representa a corrente de descarga (A), Δt é o tempo de descarga (s) e m é a massa de material ativo do eletrodo (g).

A partir do valor de capacidade específica (Cs , dada em mAh g⁻¹) é possível obter a capacitância específica (C , em F g⁻¹) conforme **Equação 18** [67]:

$$C = \frac{Cs}{\Delta V} \cdot \frac{(3600)}{(1000)} \quad (18)$$

onde Cs é a capacidade específica (mAh g⁻¹) e ΔV é a variação da janela do potencial aplicado nos estudos de GCD.

Nas análises dos resultados obtidos por GCD, para fins de cálculo de capacidade específica do material de estudo, apenas os dados oriundos das curvas de descarga são empregados. Tal circunstância está relacionada aos eventos paralelos que podem ocorrer durante o processo de carregamento do material, fato que pode ocasionar perdas de energia no eletrodo [47]. Nesse sentido, os tempos obtidos nas curvas de descarga dos materiais sintetizados foram utilizados na estimativa dos valores de capacidade específica, calculada através da aplicação da **Equação 17**, sendo os resultados exibidos na **Figura 4.13**.

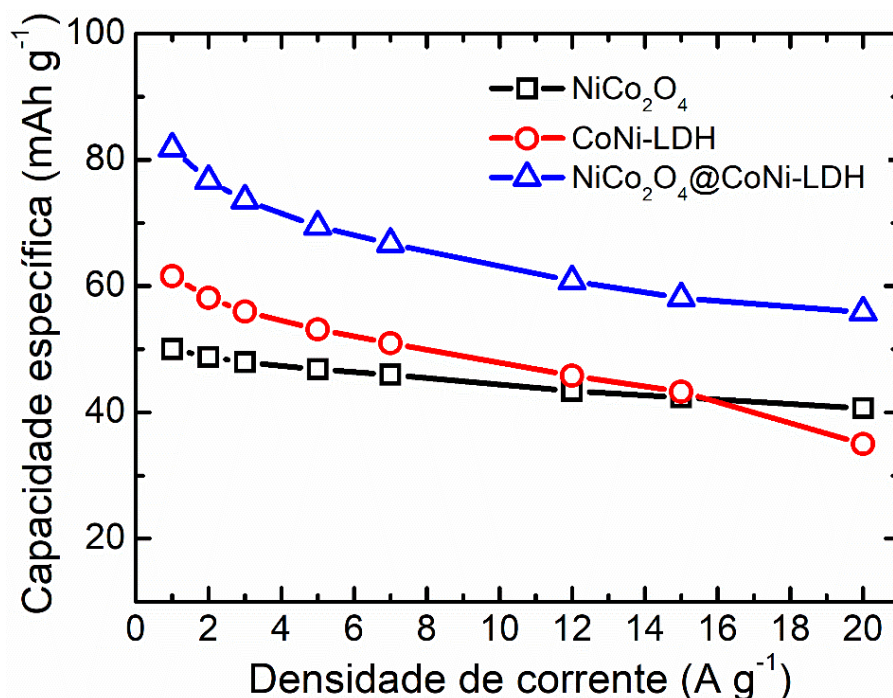


Figura 4.13: Capacidade específica (mAh g^{-1}) dos materiais de NiCo_2O_4 , CoNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ em função das densidades de corrente (A g^{-1}) aplicadas.

De acordo com o gráfico da **Figura 4.13**, para os materiais dos eletrodos de NiCo_2O_4 e CoNi-LDH foram estimadas, respectivamente, as capacidades específicas de $50,03 \text{ mAh g}^{-1}$ e $61,60 \text{ mAh g}^{-1}$ quando aplicado a densidade de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$. Na densidade de corrente de $20,0 \text{ A g}^{-1}$ foram evidenciadas capacidades específicas de $40,63 \text{ mAh g}^{-1}$ (NiCo_2O_4) e $34,97 \text{ mAh g}^{-1}$ (CoNi-LDH). Em contrapartida, o eletrodo baseado no material da estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ atingiu capacidade específica significativamente mais elevada quando comparada aos seus precursores puros, sendo evidenciado $81,82 \text{ mAh g}^{-1}$ e $55,87 \text{ mAh g}^{-1}$ quando aplicadas as densidades de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$ e $20,0 \text{ A g}^{-1}$, respectivamente. Esse resultado, destaca o desempenho superior do material da estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$, evidenciando suas maiores potencialidades de armazenamento de carga em relação aos demais materiais sintetizados. Além disso, os resultados observados corroboram com as constatações apontadas através das análises dos voltamogramas cíclicos e evidências ressaltadas na literatura para materiais semelhantes.

Cabe ressaltar que em todas as amostras analisadas foram observadas perdas de capacidade específica devido ao aumento das densidades de corrente testadas. Assim, na densidade de corrente de $1,0 \text{ A g}^{-1}$ em relação a $20,0 \text{ A g}^{-1}$ foi estimada

perda de capacidade específica total de 18,78% (NiCo₂O₄), 43,23% (CoNi-LDH) e 31,72% (NiCo₂O₄@CoNi-LDH). Contudo, observa-se que mesmo diante do aumento de 20 vezes na densidade de corrente final aplicada todos os materiais apresentaram boa resposta de retenção de capacidade, com destaque para o NiCo₂O₄ cuja retenção de carga foi de 81,22%. Além disso, a otimização do processo de síntese para obtenção da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH condicionou a possibilidade de uma retenção de capacidade específica de 68,28% nesse material.

Ainda, em relação as perdas de capacidade específica salientadas anteriormente, estas são previstas e atribuídas às reações limitadas à superfície do material, onde grande parte dos sítios eletroquimicamente ativos não são acessados em altas densidades. Ao aplicar uma determinada densidade de corrente no eletrodo ocorre o carregamento da dupla camada elétrica, onde nos casos em que a densidade de corrente seja pequena haverá tempo suficiente para que os íons OH⁻ presentes no eletrólito se difundam pelo interior do material. Caso as densidades de corrente sejam muito elevadas às reações ocorrerão superficialmente, devido a redução do tempo de difusão e reação do eletrólito, sendo registrados nessas condições platôs nas curvas de carga e descarga galvanostática quase indistinguíveis [261,262].

Para simulação das condições de armazenamento de energia e análise da estabilidade cíclica do eletrodo, a amostra da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH, que se destacou entre os demais materiais por exibir maior capacidade específica e boa retenção de capacidade, foi submetida a 10.000 ciclos consecutivos de carga e descarga a uma densidade de corrente fixa de 20,0 A g⁻¹. Para este estudo foram aplicadas as mesmas condições empregadas nos testes realizados nas diferentes densidades de corrente. A **Figura 4.14** exibe os resultados de capacidade específica e retenção de capacidade de carga do eletrodo testado ao longo dos 10.000 ciclos de GCD.

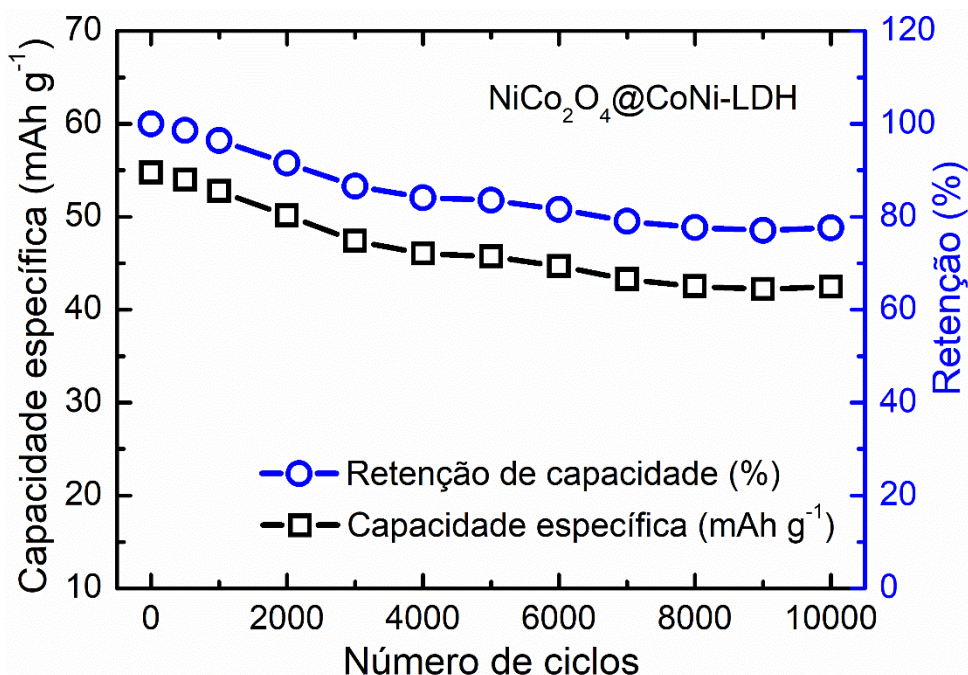


Figura 4.14: Teste de durabilidade de ciclos contendo o resultado da capacidade específica e retenção de capacidade do material da estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ ao longo de 10.000 ciclos de GCD a $20,0 \text{ A g}^{-1}$ em $\text{KOH}_{(\text{aq})} 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados exibidos na **Figura 4.14** demonstram uma excelente estabilidade cíclica para o material core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ ao longo dos 10.000 ciclos de GCD, sendo a capacidade específica no 1º ciclo estimada em $54,73 \text{ mAh g}^{-1}$ e $42,47 \text{ mAh g}^{-1}$ ao final de 10.000 ciclos. Diante do resultado obtido, evidencia-se que mesmo após 10.000 ciclos de carga/descarga o material core@shell apresentou a incrível retenção de capacidade de 77,6%. Em decorrência disso, fica claro as potencialidades e funcionalidades no armazenamento de carga exibidas por esse material, onde tais constatações podem ser atribuídas ao efeito sinérgico entre o NiCo_2O_4 e CoNi-LDH , que forma uma estrutura hierárquica única que aumenta a exposição da área de superfície ativa para aprimorar as reações redox reversíveis de estado sólido envolvendo a inserção/extração das espécies iônicas OH^- .

Portanto, infere-se que na estrutura core@shell formada os nanofios de NiCo_2O_4 atuam como um núcleo interno suportando as nanofolhas de CoNi-LDH finamente distribuídas sobre as superfícies dos nanofios. Ao mesmo tempo, as nanofolhas de CoNi-LDH se comportam como um condutor misto, promovendo o rápido transporte de cargas eletrônicas e iônicas na interface eletrodo/solução [252]. Juntas, essas vantagens estruturais e composicionais aumentam significativamente o

desempenho eletroquímico geral exibido pelo material de NiCo₂O₄@CoNi-LDH para o armazenamento de carga.

Adicionalmente, vale destacar que a estabilidade cíclica da heteroestrutura pode ser atribuída ao método de deposição utilizado para obter o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH. De fato, o uso da mistura de solventes (glicerina/butanol) para dispersão do CoNi-LDH e deposição por drop-casting, seguida de tratamento térmico, foi essencial para a formação de uma camada robusta e firmemente aderida sobre os nanofios de NiCo₂O₄. Tal processo promoveu uma ligação interfacial mais forte entre a casca de CoNi-LDH e o núcleo de NiCo₂O₄, conforme atestado pelas análises de XPS, criando uma heteroestrutura integrada e mecanicamente estável. Consequentemente, a arquitetura obtida minimiza os problemas comuns de desprendimento de material do eletrodo durante ciclos de longa duração, especialmente sob tensão mecânica severa provocada pela aplicação da alta corrente específica (20,0 A g⁻¹) utilizada durante os processos de carga e descarga.

Com o intuito de demonstrar a capacidade colaborativa do material desenvolvido neste trabalho com a área de armazenamento de energia, o desempenho eletroquímico do material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH foi comparado a outros materiais de eletrodo baseados em NiCo₂O₄ e CoNi-LDH reportados na literatura, conforme mostrado na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3: Comparativo dos desempenhos eletroquímicos de materiais de eletrodo à base de NiCo₂O₄ ou CoNi-LDH descritos na literatura.

Material Eletrodo	Eletrólito	Capacidade	Retenção (%)	Ciclos (Corrente)	Ref.
NC-LDH@NCO/SS M	KOH (6 mol L ⁻¹)	216,03 mAh g ⁻¹ (10 mA cm ⁻²)	94,0%	2.500 (50 mA cm ⁻²)	[252]
NiCo ₂ O ₄ @NiCo-LDH	KOH (6 mol L ⁻¹)	209,11 mAh g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	83,9%	5.000 (30 mA cm ⁻²)	[206]
Ni ₃ S ₂ @NiCo-LDH	KOH (3 mol L ⁻¹)	202,52 mAh g ⁻¹ (5 mA cm ⁻²)	79,3%	5.000 (8 mA cm ⁻²)	[28]
NiCo ₂ O ₄ @NiFe LDHs	KOH (2 mol L ⁻¹)	128,88 mAh g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	79,0%	1.000 (15 A g ⁻¹)	[263]
NiCo ₂ O ₄ @CoNi-LDH	KOH (1 mol L ⁻¹)	81,82 mAh g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	77,6%	10.000 (20 A g ⁻¹)	Este Trabalho

De acordo com os dados apresentados na **Tabela 4.3**, embora a capacidade específica atribuída ao material da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH (81,82 mAh g⁻¹) pareça moderada quando comparada a alguns relatos da literatura, é essencial considerar os diferentes parâmetros empregados para avaliar completamente seu desempenho. Nesse sentido, vale destacar que as altas capacidades específicas (> 200 mAh g⁻¹) registradas por outros autores foram alcançadas utilizando altas concentrações de eletrólito (KOH 3-6 mol L⁻¹), onde a atividade vinculada aos íons OH⁻ é aprimorada, aumentando significativamente a cinética e a capacidade redox. Entretanto, uma alta concentração do eletrólito pode ocasionar a rápida degradação do material do eletrodo, fato este que explica o motivo pelo qual os testes de estabilidade cíclica dos materiais citados na **Tabela 4.3** não excederam 5.000 ciclos consecutivos de carga-descarga. Em contrapartida, os testes de durabilidade cíclica para o material de NiCo₂O₄@CoNi-LDH, empregando eletrólito de KOH 1 mol L⁻¹, demonstrou durabilidade excepcional (77,6% de retenção de carga em 10.000 ciclos GCD).

De maneira mais detalhada, cabe ainda mencionar que o material NC-LDH@NCO/SSM descrito por Ullis et al. [252] exibiu capacidade específica relevante, entretanto, este foi submetido a uma densidade de corrente 100 vezes menor em relação a empregada neste trabalho (1,0 A g⁻¹). Além disso, o material foi submetido a apenas 2.500 ciclos de GCD nos testes de ciclagem, o que corresponde a 4 vezes menor que o empregado neste estudo. O material de NiCo₂O₄@NiCo-LDH reportado por Li et al. [206] também apresentou capacidade específica melhorada em comparação ao material de NiCo₂O₄@CoNi-LDH a 1,0 A g⁻¹. Contudo, nos testes de ciclagem os autores apresentaram resultados baseados em apenas 5.000 ciclos de carga e descarga, resultando em 83,9% de retenção de carga.

Ainda, nos estudos do Ni₃S₂@NiCo-LDH relatado por Hu et al. [28] foi utilizado uma densidade de corrente 200 vezes menor em relação a empregada nos estudos do material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH apresentado neste trabalho. Ademais, nos testes de ciclagem os autores descreveram uma retenção de carga de 79,3% em 5.000 ciclos de carga e descarga, sendo este valor de retenção equivalente ao que foi estimado para o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH em 10.000 ciclos de GCD (77,6%). Assim, é perceptível que nos testes de ciclagem o material

estudado neste trabalho suportou o dobro de ciclos de carga/descarga entregando no final uma retenção comparativa a exibida pelos autores em apenas 5.000 ciclos.

Por fim, para o material de NiCo₂O₄@NiFe LDHs, descrito por Luo et al. [263] foi registrada capacidade específica de 128,88 mAh g⁻¹ a 1,0 A g⁻¹. Contudo, os testes de durabilidade desse material foram realizados em apenas 1.000 ciclos de GCD, entregando retenção de carga de 79,0%. Nesse sentido, diante dos resultados descritos pelos autores verifica-se que o material de NiCo₂O₄@NiFe LDHs foi submetido a um número de ciclos muito inferior ao apresentado neste trabalho, o que remete a uma estabilidade cíclica ligeiramente inferior desse material em comparação ao material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH.

4.6.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) fornece dados cinéticos de vários sistemas eletroquímicos, sendo amplamente empregada nos estudos relacionados a corrosão, conversão e armazenamento de energia, semicondutores, sensoramento e biossensores químicos, entre outros, atendendo de maneira eficaz os estudos correlatos as áreas de ciências e engenharia de materiais [264]. Esse tipo de caracterização apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas utilizadas, dentre elas o fato de ser uma técnica não destrutiva. Ainda, os dados de polarização, resistências e capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinados em uma mesma medida, condicionando a associação de inúmeras propriedades físicas importantes em um único estudo [265].

As respostas de sistemas compostos por resistências, capacitâncias e indutâncias podem ser obtidas através da utilização da EIS, onde por meio das medidas de impedância e ângulo de fase é possível avaliar processos relacionados ao transporte de carga, capacitância da dupla camada elétrica e redox, coeficientes de difusão de portadores de carga, condutividade dos materiais, entre outros exemplos. Nesse sentido, a utilização da EIS não se limita apenas a avaliação de desempenho, sendo empregada no desenvolvimento de circuitos equivalentes, compreensão de reações eletroquímicas, determinação das contribuições dos processos elétricos individualizados oriundos da interação eletrodo/solução e estimativa de parâmetros dinâmicos, fornecendo percepções sob as propriedades eletroquímicas e as variações de desempenho atreladas aos diferentes sistemas analisados [266].

A técnica de EIS consiste na perturbação de um sistema eletroquímico em equilíbrio ou em estado estacionário por meio da imposição de uma perturbação senoidal de pequena amplitude realizada em vários potenciais e em uma ampla faixa de frequências, onde a resposta obtida do eletrodo é uma corrente, também de natureza senoidal. A perturbação inicial do sistema está relacionada ao potencial e a condição de pequena amplitude de perturbação imposta em um estado estacionário é um requisito para a realização das medidas, pois assegura que as informações serão obtidas de uma resposta pseudo-linear em relação à perturbação [265,267,268].

A interpretação das medidas de EIS normalmente é realizada através dos diagramas de Nyquist, cuja descrição se dá em um plano complexo de coordenadas cartesianas onde o eixo das abcissas corresponde a parte real (Z'), descrevendo os termos resistivos e o eixo das ordenadas representa a parte imaginária (Z''), correspondente aos termos capacitivos ou indutivos. A compreensão da indutância, capacitância e os componentes resistivos dos eletrodos pode ser realizada através da modelagem de um circuito elétrico equivalente capaz de descrever e determinar valores numéricos atribuídos aos processos físicos presentes nos sistemas em investigação [239,266].

A depender do tipo de material estudado, os espectros de EIS podem apresentar perfis distintos. Nesse contexto, para os materiais característicos de sistemas semelhantes as baterias, no diagrama de Nyquist é esperado a identificação de três regiões distintas, sendo a primeira atribuída ao ponto de interceptação no eixo real (Z') e a segunda a exibição de um semicírculo, ambas localizadas nas regiões de alta frequência. Ainda, é esperada a incidência de um terceiro evento nas regiões de baixas frequências que tem como ocorrência a exibição de uma parte linear de inclinação de 45° [244,269].

Em se tratando das componentes oriundas das simulações do circuito elétrico relacionadas aos fenômenos observados nos diferentes materiais reportados na literatura pode-se observar inúmeras variantes sendo empregadas. Assim, a componente denominada resistência da solução corresponde ao ponto de interceptação no eixo real (Z'), localizada na região de alta frequência, que inclui a resistência de contato nas interfaces do eletrodo/coletor de corrente e a resistência intrínseca do eletrodo e da solução eletrolítica. O termo de capacitância no circuito equivalente descreve a capacitância da camada dupla elétrica formada na interface

eletrodo/eletrolito. A resistência a transferência de carga é caracterizada por um semicírculo localizado em regiões de altas frequências, enquanto, a linha reta com inclinação de $\sim 45^\circ$, localizada em regiões de baixas frequências, indica a incidência de um processo controlado por difusão, denominado impedância Warburg [191,270–272].

A impedância Warburg é um elemento complexo que representa a transferência de massa de espécies redox para a superfície do eletrodo. Essa componente do processo difusional pode abranger diferentes vertentes a depender das reações de difusão observadas. Assim, para construir um modelo preciso da interface eletroquímica que se ajuste aos dados experimentais dos diversos materiais representando a difusão, diferentes elementos de circuito elétrico podem ser empregados, incluindo o Warburg (W ou Z_W) que representa a difusão semi-infinita e Warburg open (W_O), também representada por (T) ou (FSW) – do inglês, finite space Warburg) que está associado a difusão finita bloqueada que termina em uma fronteira reflectiva. Ainda, podemos encontrar a representação no circuito equivalente empregando o componente descrito como Warburg short (W_S), também representada por (O) ou (FLW) – do inglês, finite length Warburg) que descreve as reações de difusão finita que termina em uma fronteira transmissiva (permeável) [191,272–274].

Posto isto, devido a eficiência e versatilidade da impedância na interpretação de características relevantes nos diferentes materiais, as propriedades eletroquímicas dos eletrodos de espumas de Ni modificados com NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH foram melhor compreendidas através das análises dos espectros de EIS. Tais espectros foram obtidos a uma frequência de 0,01 a 10.000 Hz, com amplitude de $\pm 0,01$ V em um potencial de circuito aberto de +0,46 V e eletrólito de KOH_(aq) 1 mol L⁻¹. Cabe ressaltar que em todas as análises de EIS as amostras estudadas foram inicialmente submetidas a 50 ciclos voltamétricos a 20 mV s⁻¹, a fim de estabilizar os eletrodos analisados.

A **Figura 4.15 A-B** exibe os diagramas de Nyquist (**A**), bem como o circuito elétrico equivalente (**B**) simulado a partir dos dados de EIS para NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH. Assim, usando a notação de Boukamp's para os modelos de circuito equivalente foi possível obter a seguinte representação: $R_\Omega(C_{pc(externa)}/R_{pc(externa)})(C_{pc(interna)}/[R_{pc(interna)}W_S])$. Os componentes do circuito

podem ser descritos de acordo com a R_{Ω} que representa a resistência da solução ôhmica não compensada, $C_{pc(externa)}$ e $R_{pc(externa)}$ que são atribuídas respectivamente, a pseudocapacitância e a resistência a transferência de carga devido às reações redox de estado sólido (descritas pelas **Equações 11-14**), sendo estes eventos localizados nas regiões da superfície externa (a exemplo, grandes rachaduras, poros rasos, etc.) [251].

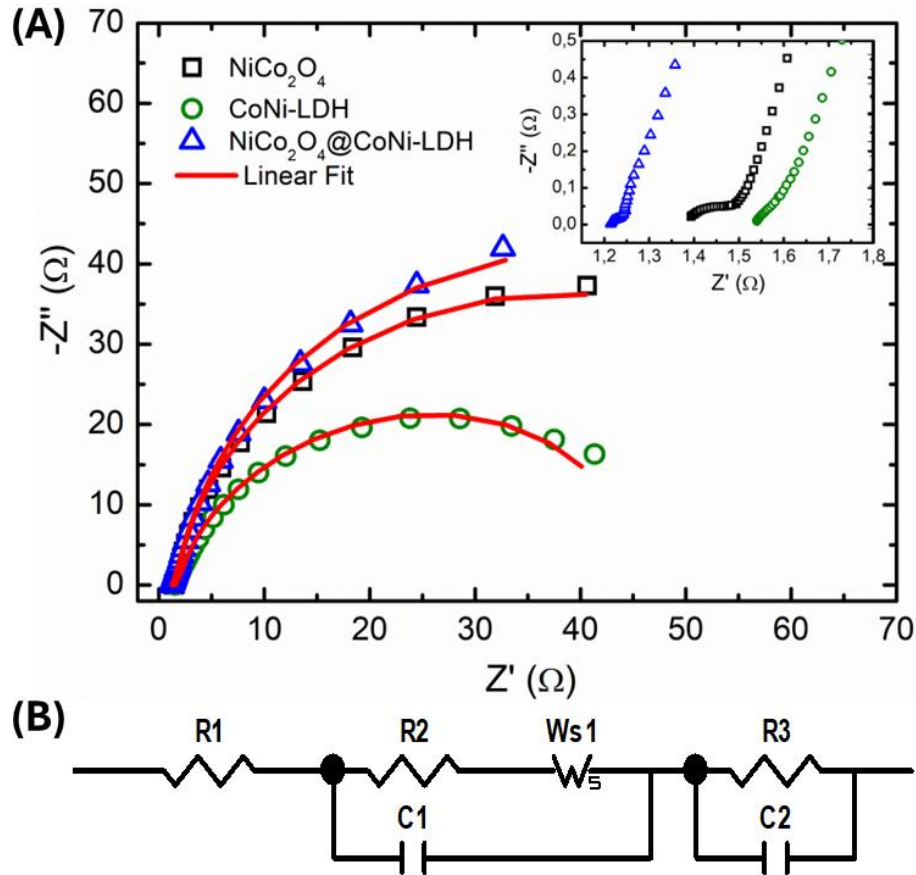


Figura 4.15: Diagrama de Nyquist (A) para NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH. Em (B) modelo de circuito elétrico equivalente simulado para os materiais de eletrodo. Inserção: Diagrama de Nyquist em altas frequências para NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH. Nota para as correspondências: R1 = resistência da solução (R_{Ω}); R2 = resistência a transferência de carga externa; R3 = resistência a transferência de carga interna; C1 e C2 = pseudocapacitância externa e interna, respectivamente; Ws1 = elemento Warburg short (W_s).

Em contraste, os eventos que ocorrem nas regiões da superfície interna (por exemplo, pequenas rachaduras, poros estreitos, etc.) são representados pela pseudocapacitância $C_{pc(interna)}$ em paralelo com a resistência à transferência de carga ($R_{pc(interna)}$) e o elemento Warburg short (W_s) de comprimento finito. Este último elemento representa o controle de transporte de massa nas regiões da superfície

interna envolvendo os íons hidroxila, o que é necessário para garantir a neutralidade local nos sítios redox-ativos [251].

Analisando os diagramas de Nyquist dos materiais estudados é possível observar nos espectros de impedância a presença de um pequeno e quase imperceptível semicírculo em regiões de alta frequência (inserção na **Figura 4.15 A**), sendo este relacionado às reações de transição redox reversíveis de estado sólido localizadas nas regiões de superfície externa. Neste caso, a resposta de impedância é caracterizada por uma constante de tempo pseudocapacitiva dada como $\tau_{pc} = R_{pc}C_{pc}$, representando os processos redox de estado sólido que ocorrem nas chamadas regiões de superfície externa. A ausência de um controle de transporte de massa neste caso pode ser explicada pelo fácil acesso dos íons hidroxila aos locais de superfície redox-ativos [177].

Em contrapartida, conforme a **Figura 4.15 A**, a resposta de impedância em baixas frequências mostrou um padrão diferente para as regiões de superfície interna, sendo detectado a presença do chamado comportamento Warburg de comprimento finito (Warburg short). Essa componente, conforme já mencionado em parágrafos anteriores, pode ser atribuída a uma estrutura de barreira transmissiva (ou permeável) para os diferentes portadores de carga presentes em condutores iônicos-eletrônicos mistos (ou estrutura de camada de gel), onde os íons hidroxila e elétrons são transportados durante as reações redox em estado sólido.

A ausência de uma linha reta quase vertical nas regiões de baixa frequência nos diagramas de Nyquist dos materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH (**Figura 4.15 A**) confirma a natureza de um comportamento semelhante aos materiais típicos de bateria, onde as capacitâncias de área aparentes (por exemplo, mF cm⁻²) devem ser expressas adequadamente em unidades de capacidade de área (por exemplo, mAh cm⁻²). Essa característica de impedância expressa a diferença eletroquímica entre pseudocapacitores bem-comportados (por exemplo, RuO₂ em soluções ácidas) e sistemas semelhantes a baterias (por exemplo, NiO em soluções alcalinas) [251,269].

De acordo com as simulações do modelo de circuito elétrico equivalente, ajustado conforme os dados de impedância eletroquímica obtidos experimentalmente e representado na **Figura 4.15 B**, foi possível obter os parâmetros numéricos advindos dos elementos constituintes dos sistemas, sendo os resultados simulados

assegurados pelo valor mínimo de chi-quadrado no ajuste das curvas [275]. Na região de mais alta frequência pode-se extrair os parâmetros do circuito simulado para a R_{Ω} , cujos dados denotam valores de 1,39 Ω (NiCo₂O₄), 1,55 Ω (CoNi-LDH) e 1,23 Ω (NiCo₂O₄@CoNi-LDH). É importante destacar que as diferenças nos valores obtidos para a R_{Ω} são previstas em razão de que este parâmetro compreende as resistências em série relacionadas a resistência da solução e a resistência de cabos e conectores. Desta forma, discrepâncias nos valores podem estar relacionadas aos efeitos desses fatores em conjunto [47].

Ainda, conforme as simulações do circuito elétrico equivalente (**Figura 4.15 B**), o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH exibiu menor valor de resistência a transferência de carga (região da superfície externa) quando comparada aos demais materiais estudados. De fato, o valor de $R_{pc(externa)}$ encontrado para NiCo₂O₄@CoNi-LDH foi de 9 m Ω , enquanto para o CoNi-LDH e NiCo₂O₄ foram de 30 m Ω e 90 m Ω , respectivamente. Essa redução significativa no valor de $R_{pc(externa)}$ para o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH indica suas características superiores na promoção de reações redox de estado sólido nas regiões da superfície externa em comparação com os demais materiais analisados.

No caso das regiões de média a baixa frequência dos espectros de impedância, valores mais altos para a resistência interna a transferência de carga ($R_{pc(interna)}$) foram verificados para os processos redox que ocorrem nas regiões mais internas. De fato, os valores de $R_{pc(interna)}$ foram estimados em 23,50 Ω (CoNi-LDH), 58,20 Ω (NiCo₂O₄) e 67,40 Ω (NiCo₂O₄@CoNi-LDH). Tais resultados aferidos para a componente de resistência interna a transferência de carga demonstram seguramente que o material do eletrodo core@shell baseado em NiCo₂O₄@CoNi-LDH exibe uma grande resistência à transferência de elétrons durante a inserção/extração de íons hidroxila nos sítios de superfície ativos [276].

Nesse contexto, diante das análises dos espectros de impedância e do modelo de circuito elétrico equivalente simulado, evidencia-se que os resultados obtidos estão em concordância com as estimativas e afirmações efetivadas através das análises de CVs e GCD, enfatizando as propriedades superiores demonstradas pelo material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH e ressaltando que a metodologia de síntese praticada foi bem-sucedida.

4.7. Desempenho Eletroquímico do Dispositivo Supercapacitor Híbrido de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}//\text{AC}$

Considerando que a área de armazenamento de energia desempenha um papel essencial no contexto tecnológico e de desenvolvimento econômico, a otimização dos processos de obtenção de dispositivos energéticos promove a evolução do seguimento e propicia a continua progressão do setor a serviço da sociedade. Assim, o aprimoramento das técnicas empregadas, bem como o desenvolvimento dos materiais eletroativos utilizados na constituição dos supercapacitores condiciona a obtenção de dispositivos mais estáveis e robustos.

Nesse sentido, a fim de avaliar as implicações práticas do eletrodo core@shell baseado em $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$, um dispositivo supercapacitor híbrido foi montado com o $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ atuando como eletrodo positivo (cátodo) e um eletrodo de carvão ativado (AC) altamente poroso servindo como polo negativo (ânodo). Os materiais supracitados foram empregados na composição do dispositivo supercapacitor híbrido ou pseudocapacitor do tipo bateria $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}//\text{AC}$ na forma de células tipo moeda. As características eletroquímicas do sistema híbrido são exibidas na **Figura 4.16 (A-F)**, sendo estas obtidas através da combinação das técnicas de voltametria cíclica (CV), carga-descarga galvanostática (GCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

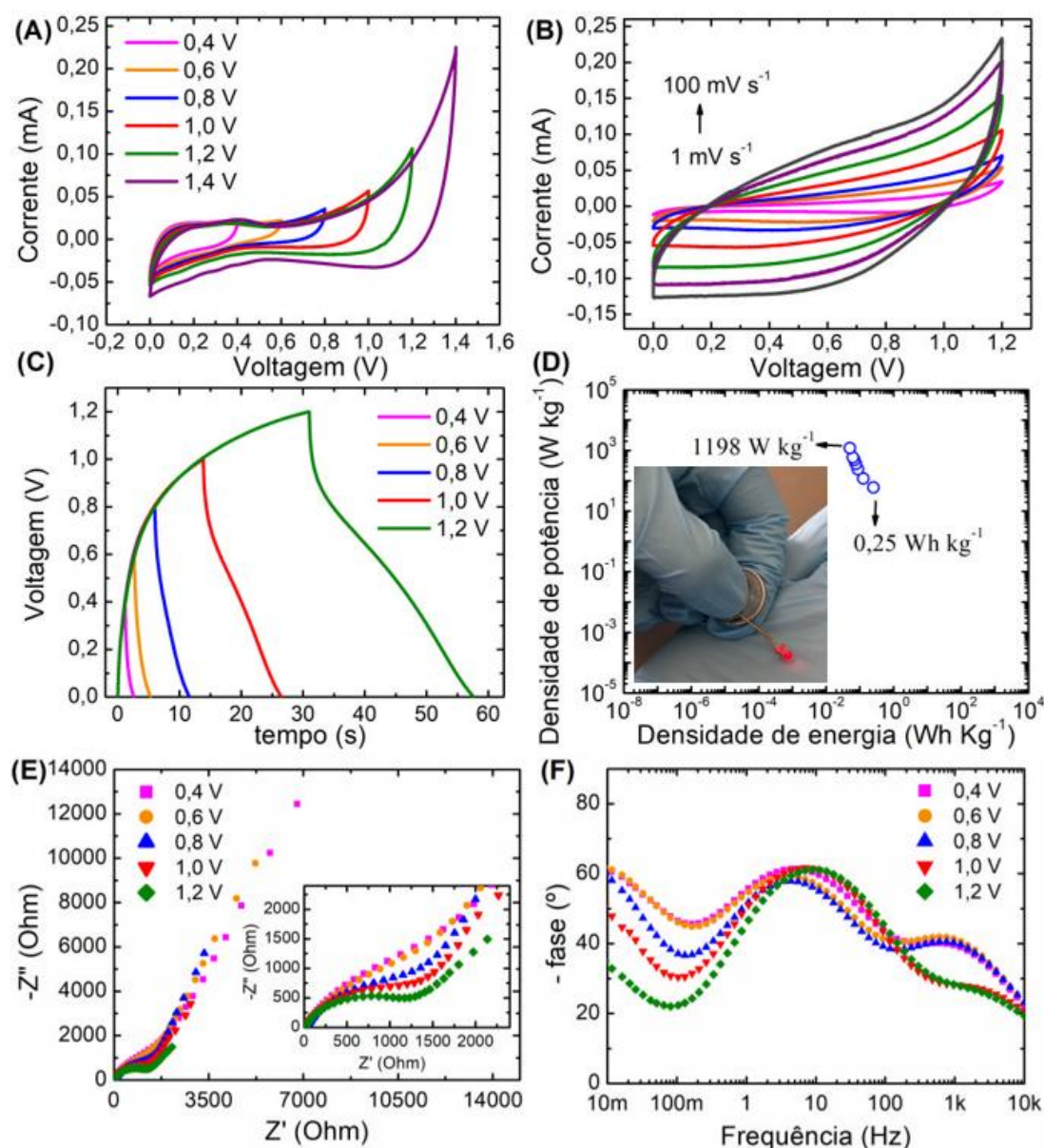


Figura 4.16: Estudos eletroquímicos do dispositivo híbrido de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$ em eletrólito aquoso de KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: Voltamogramas cíclicos a 1 mV s^{-1} variando a janela de potencial de $0,4$ a $1,4 \text{ V}$ (A). Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (1 a 100 mV s^{-1}) na janela de potencial de $1,2 \text{ V}$ (B). Curvas de carga-descarga galvanostática a $0,1 \text{ mA}$ na janela de potencial de $0,4$ a $1,2 \text{ V}$ (C). Diagrama de Ragone, com detalhe de LED vermelha acesa através do dispositivo híbrido $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$ (D). Espectros de EIS obtidos para o dispositivo híbrido $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$: Diagramas de Nyquist (E) e diagramas de Bode fase (F) no intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz .

As curvas voltamétricas adquiridas no intervalo da janela de potencial de $0,4$ a $1,4 \text{ V}$ (**Figura 4.16 A**), evidenciam que o dispositivo híbrido baseado em $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}/\text{AC}$ apresentou características semelhantes aos

supercapacitores no intervalo de tensão máxima de aproximadamente 1,2 V quando este foi submetido a velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Desse modo, nas curvas CVs obtidas para o sistema híbrido não foram registrados picos redox característicos de materiais com comportamento semelhante aos evidenciados nas baterias, conforme foi observado nos estudos individuais do material core@shell baseado em NiCo₂O₄@CoNi-LDH. Este último é consequência de grandes variações de tensão no material à base de carbono, enquanto a carga faradaica é constantemente drenada do cátodo à base de metal. Nesse contexto, o ânodo pode armazenar e liberar carga elétrica através do acúmulo de íons na interface eletrodo/eletrólito, onde o comportamento é puramente capacitivo [250,277].

Para tensões acima de 1,2 V a corrente voltamétrica anódica aumentou exponencialmente devido à presença do processo de divisão da água (decomposição eletrolítica). Durante a varredura linear do potencial, a reação de evolução de oxigênio (OER) ocorre, além da corrente pseudocapacitiva no eletrodo positivo, conforme ditado pelo modelo cinético de Butler-Volmer descrito a seguir [90,251,278]:

$$I = I_{pc} + I_F = C_{pc} \nu \left[1 - \exp \left(\frac{-\Delta U}{R_s C_{pc} \nu} \right) \right] + I_{0(OER)} \exp \left[\frac{\alpha_{(OER)} F (U - U_0)}{RT} \right] \quad (19)$$

onde I_{pc} e I_F são as correntes pseudocapacitiva e faradaica, respectivamente. O termo C_{pc} refere-se a capacitância, ν é a velocidade de varredura, ΔU está relacionada a variação de tensão (voltagem) e $I_{0(OER)}$ é a densidade de corrente de troca anódica. Além disso, $\alpha_{(OER)}$ é o coeficiente de transferência de carga anódica, R é a constante universal dos gases, U_0 é a tensão de equilíbrio e T é a temperatura absoluta. Os outros símbolos utilizados na equação têm seus significados usuais já definidos ao longo deste trabalho.

Nos termos da **Equação 19**, elevados valores de velocidade de varredura promovem um aumento considerável na corrente capacitiva em comparação a componente faradaica. Nesse sentido, nos voltamogramas a ocorrência de divisão da água pode ser mascarada, sendo a corrente parcialmente desperdiçada nesse evento. Além disso, pode haver um aumento da probabilidade de ocorrência de uma falha precoce na célula sem estimativa de ganho real no armazenamento de energia. Em virtude das observações relacionadas ao processo de divisão da água e ao impacto

deste evento nos estudos dos sistemas eletroquímicos, a análise e definição da janela de potencial ideal através dos experimentos baseados em CVs devem ser otimizados empregando testes com intervalos de potenciais relativamente baixos, a fim de garantir a estabilidade do sistema eletroquímico. Ainda, esse estudo deve ser realizado em baixas velocidades de varreduras, a exemplo da velocidade (1 mV s^{-1}) utilizada nas análises do sistema híbrido fabricado neste trabalho [278].

Na **Figura 4.16 B** são exibidas as curvas CVs em diferentes velocidades de varredura (1 a 100 mV s^{-1}) na janela de potencial máxima de $1,2 \text{ V}$ onde é possível observar que a assinatura eletroquímica essencial esperada para supercapacitores é preservada. Nos voltamogramas percebe-se que mesmo em altas taxas de varredura não houve deformação aparente da forma das curvas, fato que indica alta reversibilidade e o excelente funcionamento do dispositivo híbrido. Em relação aos resultados dos testes de GCD na corrente de $0,1 \text{ mA}$, no intervalo das janelas de potencial de $0,4$ a $1,2 \text{ V}$ obtidos como uma função do intervalo de tensão (**Figura 4.16 C**), as curvas de descarga apresentaram perfis quase lineares, como esperado para pseudocapacitores bem-comportados. Ainda, nesse estudo observa-se que curvas de descarga mantiveram formas semelhantes nos diferentes potenciais estudados [279].

Diante do exposto, com base nos resultados eletroquímicos de CV e GCD combinados, é possível concluir que o dispositivo híbrido opera regularmente dentro de um intervalo de potencial de $1,2 \text{ V}$ fato que é consistente com o uso de um eletrólito à base de água. Além disso, a incorporação de metais de transição nos materiais do eletrodo composto pode melhorar significativamente o desempenho geral do dispositivo.

O grau de desvio do dispositivo em relação ao caso supercapacitivo ideal foi quantificado usando o parâmetro de correção empírica, denominado coeficiente de desvio (γ), conforme **Equação 20**, proposto por Da Silva et al. [177].

$$\gamma_{Bat} = \frac{\int_0^t U(t)dt}{U_{max} \Delta t} \quad (20)$$

onde $\gamma_{Bat} \leq 1$. Valores de $\gamma_{Bat} = 1$ indicam a ausência de efeitos de dissipação interna. A componente U está relacionada a tensão (voltagem), t é o tempo, U_{max}

refere-se a voltagem máxima e Δt é o intervalo de tempo. Esse parâmetro de correção nas equações elétricas tem por objetivo determinar os desvios de idealidade previstos em sistemas elétricos, sendo fundamental para considerar os efeitos dissipativos internos causados pela presença de portadores de carga de tamanho finito transportados no meio eletrolítico e a presença de diferentes sobrepotenciais oriundos dos processos faradâicos e de transporte de massa. Nesse contexto, a classificação indevida de sistemas mal definidos (tipo bateria) como supercapacitores bem-comportados pode ser identificada na prática conforme o grau de desvio obtido. Além disso, o emprego desse parâmetro como componente de correção de discrepâncias das previsões elétricas clássicas nas equações, a exemplo da **Equação 1**, resulta em valores de energia e potência mais confiáveis. Tais procedimentos, aplicados em eletrodos altamente porosos, propiciam a obtenção de resultados otimizados e influenciam diretamente na construção de diagramas de Ragone coerentes [177].

Conforme reportado na literatura por Da Silva et al. [177] foram estimados os valores do coeficiente de desvio (γ) de 0,3 a 0,7 para dispositivos inerentes as baterias e de 0,8 a 1,0 para dispositivos supercapacitivos. Nos casos dos supercapacitores, coeficientes de desvio inferiores a 1,0 representam a dissipação de energia interna que inibe fortemente o transporte das espécies iônicas. Valores de coeficientes de desvio $\cong 1,0$ indicam supercapacitores bem-comportados, onde os canais porosos presentes nos materiais dos eletrodos possibilitam um rápido transporte das espécies iônicas, reduzindo o chamado “fenômeno distribuído” que envolve a capacitância, carga e resistência iônica nos poros [251].

Nesse sentido, tendo como base a fundamentação teórica relatada anteriormente, para o dispositivo eletroquímico híbrido de NiCo₂O₄@CoNi-LDH//AC foi obtido um valor de $\gamma = 0,82$ fato que confirma e corrobora com as afirmações elencadas a respeito das características supercapacitivas exibidas pelo dispositivo estudado baseado no sistema compósito de NiCo₂O₄@CoNi-LDH. Portanto, infere-se que o valor de coeficiente de desvio atribuído ao dispositivo híbrido de NiCo₂O₄@CoNi-LDH//AC demonstra sua pseudocapacitância, sendo o sistema híbrido também denominado dispositivo pseudocapacitor do tipo bateria.

O comportamento pseudocapacitivo do dispositivo híbrido foi avaliado através do gráfico de Ragone, conforme apresentado na **Figura 4.16 D**. Nesse tipo de

diagrama são evidenciadas as densidades de energia e potência do dispositivo estudado, sendo estas obtidas a partir da aplicação das **Equações 1 e 2**. Assim, de acordo com o diagrama de Ragone foram estimadas uma densidade máxima de energia de 0,25 Wh kg⁻¹ aliada a uma densidade de potência máxima de 1.198 W kg⁻¹ no dispositivo híbrido de NiCo₂O₄@CoNi-LDH//AC.

Cabe ressaltar que embora a densidade de energia obtida (0,25 Wh kg⁻¹) seja inferior a relatada na literatura para a maioria dos dispositivos, a exemplo do NiCo-LDH//AC (118 Wh kg⁻¹) [280] e Ni₃S₂@CoS//AC (28,24 Wh kg⁻¹) [281], a densidade de potência de 1.198 W kg⁻¹ é extremamente competitiva, sendo este valor comparável com a alta potência estimada no NiCo-LDH//AC (1.200 W kg⁻¹) [280] e Ni₃S₂@CoS//AC (1.075,52 W kg⁻¹) [281], demonstrando que o pseudocapacitor do tipo bateria NiCo₂O₄@CoNi-LDH//AC possui as características adequadas para aplicações em sistemas avançados de armazenamento de energia que requerem condições de alta potência. Além disso, foi demonstrado que o dispositivo eletroquímico forneceu uma saída de energia considerável, sendo capaz de manter um único LED vermelho aceso por mais de 5 minutos, conforme mostrado no detalhe inserido na **Figura 4.16 D**.

Por fim, a análise EIS foi conduzida para caracterizar o dispositivo híbrido nas mesmas tensões usadas nos testes de CVs e GCD, conforme ilustrado na **Figura 4.16 E-F**. O diagrama de Nyquist é exibido **Figura 4.16 E**, onde é possível visualizar um semicírculo na região de alta frequência e uma tendência linear na faixa de frequência média a baixa, conforme esperado para pseudocapacitores bem-comportados. À medida que a tensão aplicada aumenta, mudanças notáveis no espectro de impedância são observadas, principalmente nas regiões de média a baixa frequência, onde os espectros tendem a formar um semicírculo adicional em sentido as regiões de alta frequência. As mudanças observadas no espectro de impedância do dispositivo pseudocapacitor semelhante a bateria de NiCo₂O₄@CoNi-LDH//AC são atribuídas as modificações cinéticas envolvendo as reações redox reversíveis de estado sólido oriundas das espécies metálicas presentes no material do cátodo, onde, conforme previsto pelo modelo cinético de Butler-Volmer, a resistência à transferência de carga é um parâmetro dependente da tensão [177,282].

Ainda, por intermédio dos estudos da EIS para o dispositivo híbrido de NiCo₂O₄@CoNi-LDH//AC foi estimado no potencial de 1,2 V o valor de

aproximadamente 3 Ω referente a resistência em série equivalente (ESR), valor este que corrobora com os resultados do diagrama de Bode fase exibido na **Figura 4.16 F**. De acordo com o gráfico de Bode fase em regiões de média frequência houve um deslocamento do ângulo de fase para regiões de alta frequência com o aumento progressivo do potencial, além da diminuição significativa do ângulo de fase estimado nas regiões de alta frequência nos potenciais de 1,0 V e 1,2 V.

4.8. CONCLUSÃO

Fundamentado pela relevância da área de armazenamento de energia no contexto de desenvolvimento tecnológico e econômico da sociedade, e da constante preocupação com a escassez dos recursos não-renováveis e a natureza intermitente das fontes renováveis, este trabalho abre caminhos e promove direcionamentos para a obtenção de materiais eletroativos com propriedades notórias e aplicáveis aos dispositivos de armazenamento de energia.

Para tanto, espumas de Ni foram utilizadas como substratos para ancorar NiCo₂O₄, em um processo hidrotérmico *in-situ*, produzindo um material com morfologia semelhante a ouriço-do-mar com inúmeros nanofios que serviram como núcleo interno para ancorar nanofolhas de CoNi-LDH, derivadas da estrutura metal-orgânica de ZIF-67. Através de um processo de controle preciso de deposição empregando a técnica de drop-casting foi possível a obtenção da estrutura hierárquica core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH.

Através das técnicas de caracterização morfológicas e estruturais os materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH foram minuciosamente estudados, sendo suas particularidades descritas e empregadas nas discussões e levantamento de hipóteses pautadas na literatura que embasaram as definições e conclusões acerca dos materiais sintetizados. Nesse sentido, a análise de TGA do material de CoNi-LDH viabilizou a definição da temperatura adequada para o tratamento térmico dos eletrodos produzidos com este material, sendo está definida em no máximo 225 °C. Tal procedimento foi extremamente relevante nos processos de aquisição das amostras empregando CoNi-LDH, promovendo segurança e garantindo a estabilidade dos procedimentos adotados.

Ainda, as análises de XRD possibilitaram a identificação das amostras sintetizadas através das descrições e perfis dos picos basais associados a cada

material, sendo estes comparados com os materiais semelhantes descritos na literatura. Além disso, as análises de XRD propiciaram a estimativa das distâncias basais e o cálculo do tamanho médio dos grãos constituintes dos materiais. Esses mecanismos permitiram atestar a obtenção de materiais nanométricos, sendo esta condição benéfica na constituição da estrutura tipo core@shell otimizada neste trabalho.

Mediante o emprego das técnicas de SEM e TEM as morfologias admitidas pelos diferentes materiais sintetizados puderam ser visualizadas e suas principais características ressaltadas. Posto isto, as imagens de SEM revelaram que o material de NiCo₂O₄ exibiu a forma semelhante a um ouriço-do-mar, com incidência de nanofios de diâmetros e comprimentos variados. Além disso, foi observado o recobrimento eficiente do substrato de espuma de Ni usado para ancorar o material de NiCo₂O₄ *in-situ*. No CoNi-LDH, as imagens SEM evidenciaram uma estrutura de nanogaiolas poliédricas e de tamanhos uniformes, cujas características foram herdadas do precursor ZIF-67 empregado como molde na síntese do LDH. Ademais, nesse material foi constatado a existência de uma estrutura porosa, oca e formada por múltiplas nanofolhas ultrafinas aderidas umas sobre as outras, possibilitando a construção de uma matriz conectada capaz de facilitar a migração dos elétrons e promover maior estabilidade a estrutura do material.

Para a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH as imagens de SEM e TEM demonstraram seguramente a efetiva cobertura da superfície dos nanofios de NiCo₂O₄ pelas múltiplas nanofolhas de CoNi-LDH, fato que em conjunto pode provocar as interações sinérgicas necessárias na estrutura core@shell fabricada, desencadeando reações redox, aumentando a condutividade elétrica e a cinética de reação. Nesse sentido, cabe ressaltar que as constatações citadas evidenciam que as etapas empregadas na obtenção da estrutura hierárquica tipo core@shell foram satisfatórias e possuem os requisitos necessários para garantir um melhor desempenho eletroquímico desse material quando comparado aos seus constituintes empregados de maneira isolada.

A composição química e os estados de valência dos elementos constituintes dos materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH, analisadas através dos espectros de XPS, constataram a ocorrência de Ni, Co, O e C em todos os materiais analisados. Além disso, foi evidenciado N na amostra de CoNi-LDH

oriundo da estrutura do 2-metilimidazol residual utilizado na síntese do ZIF-67. Ainda, nos espectros de XPS em alta resolução foram detectados a ocorrência de Ni²⁺/Ni³⁺ e Co²⁺/Co³⁺, sendo que esses múltiplos estados redox certamente interferiram de maneira significativa no desempenho eletroquímico dos compostos, propiciando as transferências de elétrons e contribuindo no aumento da condutividade dos materiais.

As análises dos perfis voltamétricos, estabilidade cíclica e mecanismos de armazenamento de carga realizadas através dos estudos CVs revelaram propriedades distintas e expressivas para o material da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH em relação aos seus constituintes isolados. Nesse contexto, as características aprimoradas nesse material podem estar relacionadas as etapas empregadas no processo de síntese, que condicionaram um efeito sinérgico na nanoestrutura porosa produzida. Assim, a forte interação e o aumento na velocidade de transporte de carga, condicionada pelo maior acesso do eletrólito aos centros eletroativos, elevaram seu desempenho eletroquímico.

Cabe ainda ressaltar, que nos perfis voltamétricos e nas curvas de GCD, foram observados que os mecanismos de armazenamento de carga dos diferentes materiais são controlados por processos difusionais. Nesse sentido, as assinaturas eletroquímicas assumidas pelas amostras de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH remetem ao perfil eletroquímico semelhante aos evidenciados nos materiais típicos de bateria, cujos voltamogramas exibem picos anódico e catódico bem definidos e separados, associados ao processo redox dos centros metálicos no armazenamento de carga e a incidência de um “platô” nas curvas CGD demonstram o potencial praticamente constante durante o processo faradáico. Nesse quesito, a definição e atribuição correta desses mecanismos propiciam a coerência na interpretação dos resultados e no cálculo dos valores de capacidade específica conferida aos materiais analisados.

Em complemento, os estudos GCD mostraram que a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH exibiu um tempo de carga-descarga superior em comparação com os materiais de eletrodos baseados em NiCo₂O₄ e em CoNi-LDH. Posto isto, para o processo de descarga, o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH apresentou um tempo estimado em 294,55 segundos, fato que o condiciona a exibir a capacidade específica de 81,82 mAh g⁻¹ quando aplicado densidade de corrente de

1,0 A g⁻¹. Por conseguinte, na simulação das condições de armazenamento de energia e análise da estabilidade cíclica, esse material entregou uma excelente retenção de capacidade, sendo está estimada em 77,6% após 10.000 ciclos consecutivos de carga e descarga na densidade de corrente de 20,0 A g⁻¹.

Em virtude dos resultados apresentados fica evidente as potencialidades e funcionalidades no armazenamento de carga exibidas pelo material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH, sendo a estrutura hierárquica construída a responsável por aumentar a área de superfície ativa e aprimorar as reações redox reversíveis de estado sólido envolvendo a inserção/extração das espécies iônicas nesse material. As contribuições de transferência de carga e difusão do NiCo₂O₄@CoNi-LDH aliadas ao arranjo ordenado da estrutura core@shell resultaram em uma cooperação enérgica capaz de melhorar significativamente as características eletroquímicas gerais do material sintetizado para o armazenamento avançado de energia.

Os espectros de EIS confirmaram um comportamento semelhante aos materiais típicos de bateria nos diferentes compostos sintetizados, corroborando com as análises de CVs e GCD. As simulações do circuito elétrico equivalente, ajustado pelos dados de EIS, elencaram que o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH exibiu menor valor de resistência a transferência de carga nas regiões de alta frequência quando comparada aos demais materiais estudados, indicando suas características superiores na promoção de reações redox de estado sólido nas regiões da superfície externa. Nas regiões de média a baixa frequência, foram obtidos valores mais altos para a resistência a transferência de carga interna, sendo que essa componente demonstra que o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH exibiu uma grande resistência à transferência de elétrons durante a inserção/extração de íons hidroxila nos sítios de superfície ativos.

Por fim, a funcionalidade prática do eletrodo core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH foi testada em um sistema eletroquímico híbrido denominado NiCo₂O₄@CoNi-LDH//AC. Conforme esperado em sistemas operantes em eletrólitos aquosos, os resultados eletroquímicos demonstraram que o dispositivo supercapacitor híbrido opera regularmente dentro de um intervalo de potencial máximo de 1,2 V. Além disso, o dispositivo híbrido de NiCo₂O₄@CoNi-LDH//AC demonstrou um comportamento supercapacitivo atestado pelo parâmetro de correção empírica do grau de desvio $\gamma = 0,82$ que corrobora com as análises dos voltamogramas obtidos

para o sistema híbrido, onde não foram registrados picos redox característicos de materiais com comportamento semelhante aos evidenciados nas baterias. Ainda, nas curvas de descarga foram evidenciados perfis quase lineares, como esperado para pseudocapacitores bem-comportados.

O comportamento pseudocapacitivo do dispositivo híbrido de NiCo₂O₄@CoNi-LDH//AC avaliado através do diagrama de Ragone estimou uma densidade máxima de energia de 0,25 Wh kg⁻¹ aliada a uma densidade de potência máxima de 1.198 W kg⁻¹. Assim, o dispositivo eletroquímico pseudocapacitivo do tipo bateria forneceu uma saída de energia considerável, sendo capaz de manter um único LED aceso por mais de 5 minutos, fato que demonstra suas características eletroquímicas promissoras para aplicações práticas.

**Capítulo 5 – Estrutura
hierárquica core@shell de
NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH**

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Termogravimétrica

A análise da estabilidade térmica do Mn-ZIF-67 e do CoMnNi-LDH advindo da estrutura do ZIF bimetalico foi avaliada por TGAs. As curvas termogravimétricas com a inserção das análises de DrTGA e DTA dos materiais são exibidas na **Figura 5.1 A-B**, onde os processos de perda de massa ocorrem na faixa de temperatura de 25 a 700 °C.

Conforme **Figura 5.1 A**, para a amostra de Mn-ZIF-67 o primeiro evento de perda de massa ocorre na região de 25 a 115,5 °C, sendo este atribuído a eliminação de H₂O, cuja perda de massa corresponde a 5,89%. Na faixa de temperatura de 115,5 a 356 °C a perda de massa está relacionada a saída dos compostos orgânicos oriundos do processo de síntese, tais como metanol e ligantes 2-metilimidazol fracamente coordenados nos canais do MOF (redução de 23,22% de massa). Na faixa de temperatura de 356 a 388 °C a perda de massa corresponde a 13,20%, sendo esta consequência da decomposição do 2-metilimidazol residual, evento este correspondente a um processo exotérmico em ~ 385 °C conforme observado no detalhe do gráfico da DTA exibido na **Figura 5.1 A**. A partir de 388 °C a perda de massa é estimada em 26,52%, sendo esta resultado da decomposição da estrutura do material associada a formação de óxidos (Mn₃O₄ e Co₃O₄) [179,283,284].

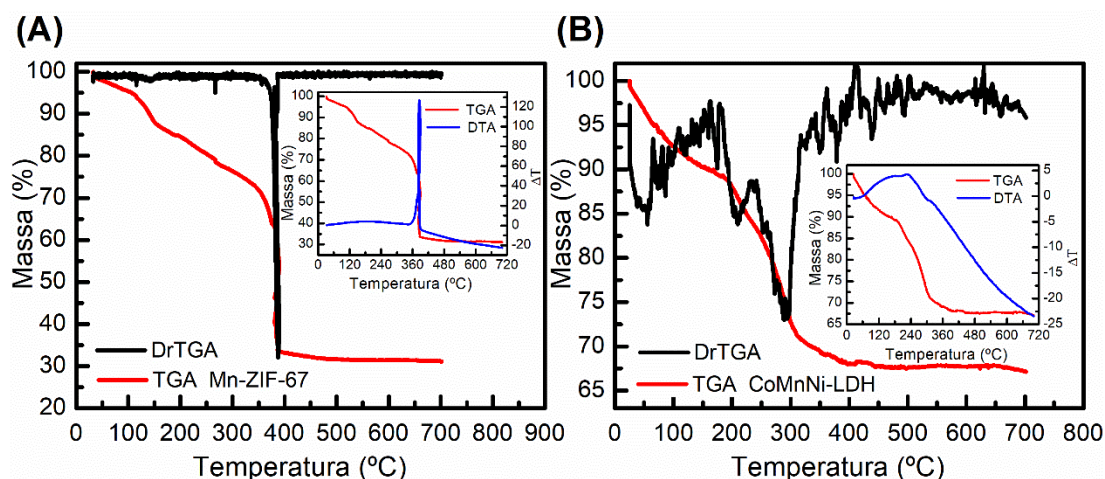


Figura 5.1: Curvas termogravimétricas com DrTGA dos materiais de Mn-ZIF-67 (A) e CoMnNi-LDH (B) na forma de pó, obtidas na faixa de aquecimento de ± 25 a 700 °C em atmosfera de ar sintético. No detalhe: Curvas das TGAs do Mn-ZIF-67 (A) e CoMnNi-LDH (B) com a análise térmica diferencial (DTA).

Na **Figura 5.1 B** é exibida a curva termogravimétrica da amostra de CoMnNi-LDH na faixa de temperatura de 25 a 700 °C, onde estágios de perda de massa podem ser evidenciados. Na região de 25 a 200 °C as perdas de massa correspondem a 12,01% e são atribuídas à eliminação de H₂O e saída dos compostos orgânicos presentes na estrutura do material. As perdas de massa na faixa de 200 a 289 °C representam um percentual de 12,72% e estão relacionadas a decomposição do 2-metilimidazol residual, advindo do precursor Mn-ZIF-67, e à desidratação/desidroxilação do material relacionado a formação de óxidos de cobalto, manganês e níquel, sendo evidenciado um processo exotérmico em ~ 230 °C conforme observado no detalhe do gráfico da DTA exibido na **Figura 5.1 B**. Nessa faixa de temperatura ocorre uma redução gradativa da concentração de grupos hidroxilas no material. A partir de 289 °C a perda de massa pode ser atribuída a completa degradação da estrutura lamelar do composto, sendo estimada uma redução de 8,08% de massa [126,285].

Diante dos resultados obtidos nas TGAs dos materiais sintetizados observa-se melhor estabilidade térmica para o precursor Mn-ZIF-67. Para o material de CoMnNi-LDH a temperatura de 230 °C é o valor limite estimado para os tratamentos térmicos de amostras produzidas com este material, sendo essa averiguação fundamental nos processos de aquisição de eletrodos empregando CoMnNi-LDH. Com a finalidade de garantir maior segurança nos procedimentos, as amostras produzidas com o CoMnNi-LDH foram submetidas a tratamentos térmicos empregando 220 °C, conforme metodologia praticada na aquisição das amostras contendo CoNi-LDH.

5.2. Difratometria de Raios X

A caracterização por difração de raios X foi empregada como instrumento de estudo das propriedades estruturais dos materiais, cujos resultados foram analisados e comparados com os reportados na literatura para materiais semelhantes. Assim, na **Figura 5.2** são exibidos os difratogramas de raios X do Mn-ZIF-67, CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄ na forma de pó e do NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH na forma de filme.

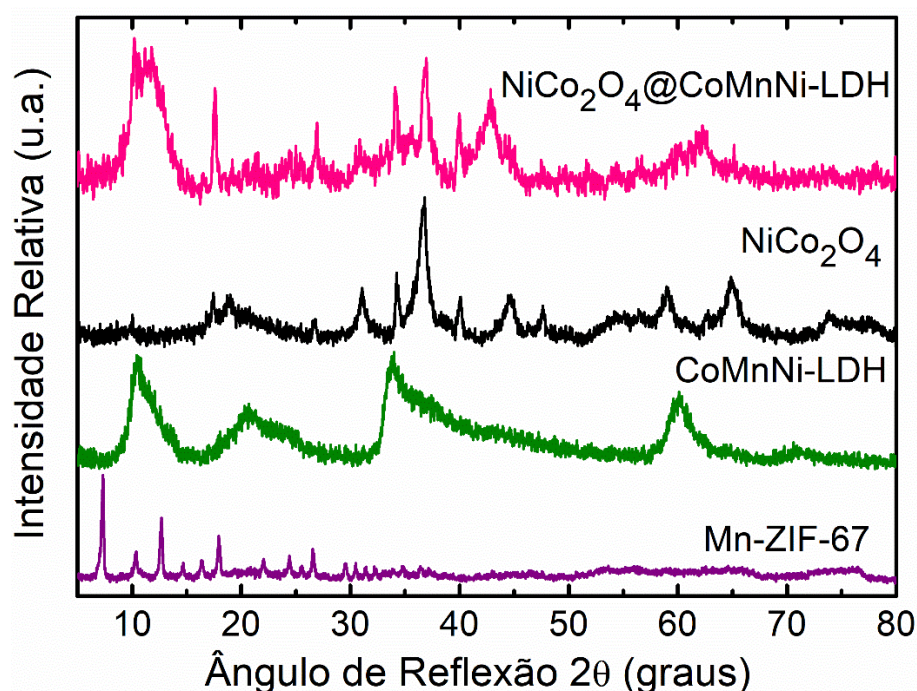


Figura 5.2: Difratogramas de raios X do Mn-ZIF-67, CoMnNi-LDH, NiCo_2O_4 na forma de pó e do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ na forma de filme.

Conforme observado na **Figura 5.2**, os picos de difração evidenciados na amostra de CoMnNi-LDH são completamente diferentes dos picos identificados para o material de Mn-ZIF-67 usado como precursor na síntese do hidróxido trimetálico, fato este que demonstra que a síntese proposta na obtenção do LDH foi bem-sucedida. Ainda, observa-se a diferença de cristalinidade do CoMnNi-LDH, em relação ao seu precursor Mn-ZIF-67, onde picos de difração mais largos podem ser evidenciados, condição que contribui de maneira significativa para a ampliação das interações dos sítios eletroativos do novo material sintetizado, favorecendo a penetração de íons e ocasionando o melhor desempenho eletroquímico devido a desordem da estrutura do material [184].

A natureza altamente cristalina no material de Mn-ZIF-67 pode ser confirmada através do perfil do difratograma, onde picos nítidos, finos e bem definidos são visualizados [191]. Os picos de difração principais do precursor Mn-ZIF-67 foram encontrados nas regiões 2θ em 7,34°, 10,38°, 12,70°, 14,70°, 16,40°, 17,94°, 22,04°, 24,42° e 26,54°, sendo estes indexados respectivamente aos planos (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233) e (134), conforme reportado na literatura. Ainda, cabe ressaltar que os picos de difração identificados são

consistentes com os evidenciados para o ZIF-67, onde a estrutura cristalina desses materiais demonstra semelhança (cartão JCPDS nº 67-1073) [284,286].

No difratograma da amostra de CoMnNi-LDH na forma de pó (**Figura 5.2**), foram encontrados os picos de reflexão nas regiões 2 θ em 11,03°, 21,45°, 33,82°, 35,79°, 38,73°, 42,11° e 60,27°, correspondendo respectivamente aos planos (003), (006), (101), (012), (015), (018) e (110), estando estes em conformidade com os dados reportados na literatura (carta cristalográfica JCPDS nº 38-0715) [285,287]. Ainda, para o material de CoMnNi-LDH, as distâncias basais (d), determinadas pela **Equação 3**, são exibidas na **Tabela 5.1**. Para o pico de reflexão (003) o tamanho médio do grão calculado pela **Equação 4** foi estimado em ~ 3,60 nm.

Tabela 5.1: Distâncias basais relacionadas aos planos de reflexão localizados em regiões 2 θ dos difratogramas de raios X das amostras de CoMnNi-LDH, NiCo₂O₄ e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH.

Planos de reflexão	CoMnNi-LDH		NiCo ₂ O ₄		NiCo ₂ O ₄ @CoMnNi-LDH		Dados teóricos
	2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)	2 θ	d (Å)	d (Å)*
003	11,03	8,02	-	-	11,40	7,76	7,79
006	21,45	4,14	-	-	-	-	3,91
101	33,82	2,65	-	-	-	-	2,68
012	35,79	2,51	-	-	-	-	2,60
015	38,73	2,32	-	-	-	-	2,32
018	42,11	2,14	-	-	42,84	2,11	1,97
110	60,27	1,54	-	-	60,24	1,54	1,54
111	-	-	18,98°	4,68	19,18	4,63	4,69
220	-	-	31,08°	2,88	30,84	2,90	2,87
311	-	-	36,80°	2,44	36,96	2,43	2,45
222	-	-	40,08°	2,25	39,98	2,26	2,34
400	-	-	44,72°	2,03	44,58	2,03	2,03
331	-	-	47,62°	1,91	47,48	1,91	1,86
422	-	-	55,10°	1,67	54,36	1,69	1,66
511	-	-	58,96°	1,57	59,46	1,55	1,56
440	-	-	64,88°	1,44	65,14	1,43	1,43
531	-	-	73,86°	1,28	74,24	1,28	1,37
533	-	-	77,96°	1,23	78,22	1,22	1,23

* Dados teóricos de d (Å) em conformidade com as cartas cristalográficas JCPDS nº 38-0715; JCPDS nº 20-0781 e JCPDS nº 73-1702 inseridas no Apêndice A (informações adicionais).

Conforme os valores das distâncias basais calculadas para o CoMnNi-LDH (**Tabela 5.1**), evidencia-se ligeiras variações entre o valor experimental e o teórico

exibido no cartão JCPDS nº 38-0715. Apesar disso, tais variações são previstas e demonstraram similaridade com os dados reportados na literatura para materiais semelhantes. A exemplo do trabalho de Dai et al. [288] cujos picos de difração evidenciados no difratograma de raios X do material de NiCoMn-LDH foram localizados na regiões 2θ em aproximadamente 11°, 23°, 33° e 60°, sendo estes atribuídos respectivamente aos planos cristalinos (003), (006), (012) e (110) típicos da estrutura do LDH (cartão JCPDS nº 40-0216). Ainda, no trabalho descrito por Xu et al. [237] picos de reflexão nas regiões 2θ em 11,0°, 23,3°, 35,0° e 47,2° foram atribuídos ao material de NiCoMn-LDH, conforme carta cristalográfica JCPDS nº 33-0429. Por fim, conforme relatado por Lu et al. [285] para o material de NiCoMn-LDH foram identificados os picos de difração nas regiões 2θ em 10,02°, 20,38°, 33,32°, 34,16°, 36,16°, 43,92°, 59,98° e 63,88°, correspondendo respectivamente aos planos cristalinos (003), (006), (101), (012), (015), (018), (110) e (113), de acordo com a carta cristalográfica JCPDS nº 38-0715.

Cabe ainda ressaltar que o valor da distância basal para o plano (003) no material de CoMnNi-LDH (8,02 Å) foi superior ao estimado para o hidróxido bimetálico de CoNi-LDH (7,62 Å) sintetizado neste trabalho. Assim, o deslocamento evidente do pico de difração para regiões de menor ângulo 2θ sugere a expansão da rede cristalina ocasionada pela inserção de íons Mn na estrutura do material. Tal constatação pode ser extremamente benéfica para a melhora da atividade eletroquímica, uma vez que um maior espaçamento basal facilita o transporte de íons do eletrólito e propicia melhor interação dos sítios eletroativos [289].

Em relação ao material de NiCo₂O₄ (**Figura 5.2**), a análise dos dados do difratograma de raios X foi discutida no capítulo 4. Assim, os valores obtidos para os picos de reflexão bem como as respectivas distâncias basais calculadas para esse material são apresentados na **Tabela 5.1** apenas para fins comparativos com os dados catalogados para o material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH.

Dessa maneira, conforme o difratograma da **Figura 5.2** para a amostra core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH na forma de filme foram identificados os picos de difração relacionados aos planos (003), (018) e (110), respectivamente nas regiões 2θ em 11,40°, 42,84° e 60,24°, sendo estes atribuídos ao CoMnNi-LDH (cartão JCPDS nº 38-0715) [290]. Ainda, é possível identificar os picos de reflexão relacionados a estrutura cristalina de espinélio de NiCo₂O₄ nas regiões 2θ em 19,18°

(111), 30,84° (220), 36,96° (311), 39,98° (222), 44,58° (400), 47,48° (331), 54,36° (422), 59,46° (511), 65,14° (440), 74,24° (531) e 78,22° (533), estando estes de acordo com os dados reportados na literatura (cartas cristalográficas JCPDS nº 20-0781 e JCPDS nº 73-1702) [204,291,292]. Posto isto, verifica-se que no material de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH foram identificados picos de difração advindos tanto do CoMnNi-LDH quanto do NiCo₂O₄, comprovando que a metodologia sugerida na obtenção do compósito foi satisfatória.

Ainda, o tamanho médio dos grãos constituintes da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH nos planos de reflexão (003) e (311) foram estimados respectivamente em $\sim 2,23$ nm e $\sim 7,30$ nm [206,291]. As distâncias basais determinadas pela **Equação 3** para o material de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH são exibidas na **Tabela 5.1**, e assim como observado nos materiais puros de NiCo₂O₄ e CoMnNi-LDH, os valores das distâncias interplanares calculadas para o material estão em concordância com os descritos na literatura para materiais semelhantes, sendo observadas ligeiras variações entre o valor experimental e o referencial exibido nas cartas cristalográficas utilizadas [109,290].

Por fim, comparando os valores dos ângulos de difração dos materiais puros de NiCo₂O₄ e CoMnNi-LDH com os dados obtidos no difratograma da estrutura de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (**Tabela 5.1**) observa-se pequenas variações em alguns planos de reflexão, podendo ser essas atribuídas ao método de preparo da amostra core@shell, cuja análise foi realizada na forma de filme sobre lamínulas de vidro. Conforme já mencionado, tais variações são esperadas e corriqueiras, uma vez que a intensidade, posição e perfil dos picos de difração podem sofrer influência dos efeitos físicos, instrumentais e de características inerentes aos materiais sintetizados, bem como de fatores relacionados ao método preparo das amostras no momento das análises [197].

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise da morfologia dos diferentes materiais sintetizados neste trabalho foi realizada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura, onde características relevantes e peculiares dos nanomateriais puderam ser avaliadas e demonstradas. Assim, a **Figura 5.3 A-F** exibe as imagens SEM dos materiais

baseados em NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ em diferentes graus de magnificação.

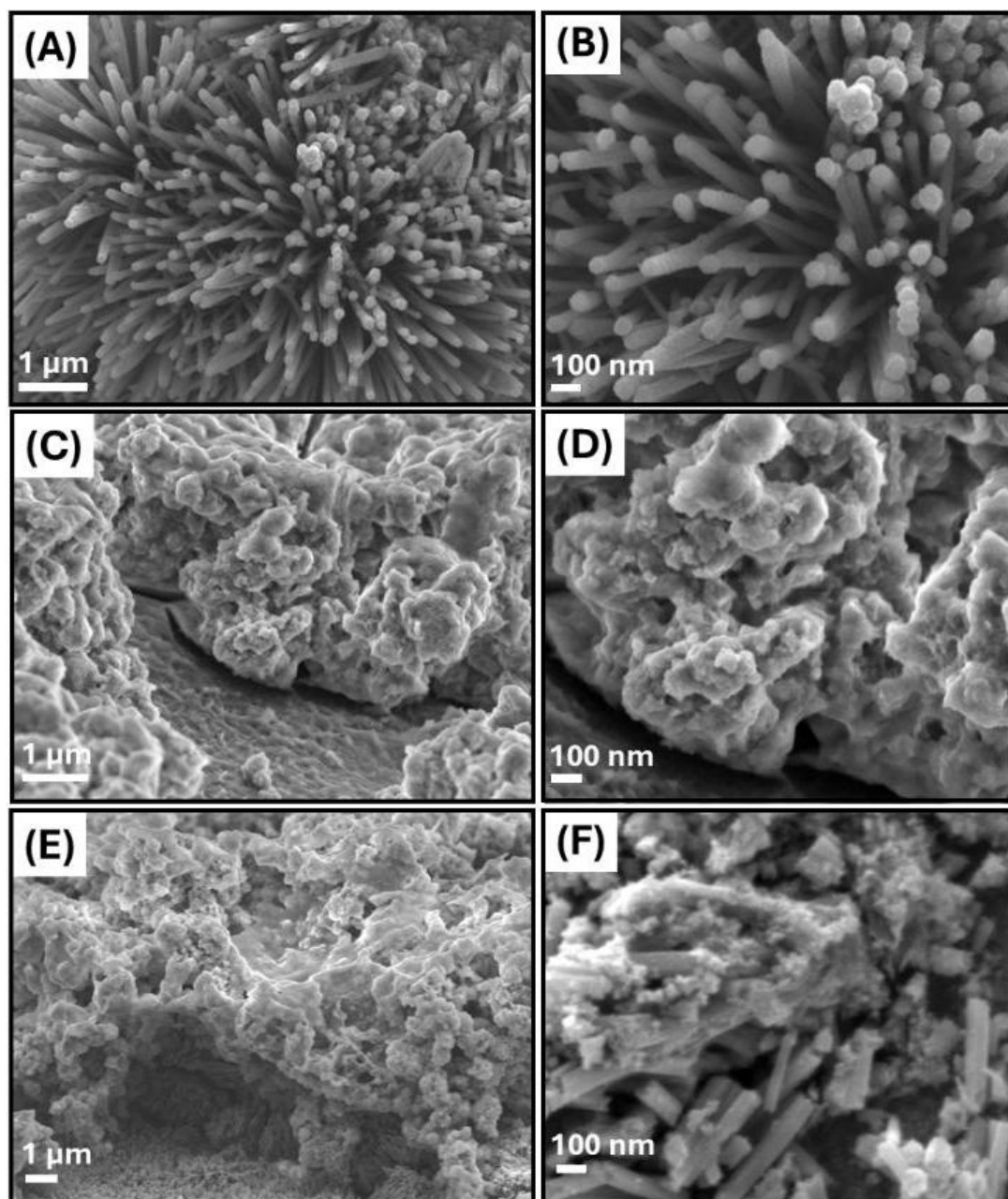


Figura 5.3: Imagens de SEM das amostras de NiCo_2O_4 (A-B); CoMnNi-LDH (C-D) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (E-F) em diferentes graus de magnificação (faixa de 5.000x a 30.000x) apresentadas nas escalas de 1 μm e 100 nm.

A **Figura 5.3 A-B** exibe as imagens de SEM do NiCo_2O_4 em diferentes graus de magnificação, sendo perceptível a presença de inúmeros nanofios, onde a forma admitida pelo material assemelha-se a um ouriço-do-mar, conforme já mencionado e amplamente discutido no capítulo 4. A relevância da morfologia do NiCo_2O_4 na

atividade eletroquímica dos materiais eletroativos é relatada em vários trabalhos na literatura, enfatizando a importância da otimização dos processos de síntese de materiais para a aplicabilidade destes no armazenamento de energia [221,293,294]. Posto isto, a morfologia admitida nesse material possui atributos relevantes que podem condicionar um resultado eletroquímico distinto quando este é empregado na composição do material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, causando um efeito sinérgico muito mais expressivo quando comparado ao material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH.

Na **Figura 5.3 C-D** são exibidas as imagens de SEM do CoMnNi-LDH em diferentes graus de magnificação, onde é possível notar uma estrutura semelhante a nanocápsulas, cuja geometria apresenta tendência poliédrica seguindo o perfil morfológico característico das estruturas de ZIF-67. Ainda, para o hidróxido trimetálico (CoMnNi-LDH) advindo do precursor Mn-ZIF-67, evidencia-se a formação de nanopartículas mais aglomeradas quando comparadas com as nanopartículas visualizadas nas imagens de SEM do CoNi-LDH empregando ZIF-67 como modelo (**Figura 4.3 C-D**). Além disso, assim como relatado no CoNi-LDH, infere-se que as nanopartículas do CoMnNi-LDH aparentam exibir morfologia porosa e rugosa, e são formadas pela junção de nanofolhas ultrafinas que se aglomeram umas sobre as outras. Nesse material, os múltiplos canais nanoporosos podem propiciar uma melhora na difusão dos íons e a presença de vários locais de sítios eletroativos podem garantir o aumento da área superficial eletroativa, levando conseqüentemente a melhoria do desempenho eletroquímico estimado no composto [126,285,288].

Na literatura têm sido mencionado metodologias semelhantes para a obtenção de hidróxidos trimetálicos empregando ZIF-67 e Mn-ZIF-67 como modelo, sendo a morfologia obtida nesses materiais análoga a observada para o CoMnNi-LDH sintetizado. Nessa conjuntura, Dai et al. [288] relataram a síntese bem sucedida de NiCoMn-LDH, empregando CoMn-MOF como modelo. Nesse trabalho, observou-se que a adição de íons Mn²⁺ na estrutura do Co-MOF não alterou a morfologia característica do composto. Além disso, a morfologia obtida nas estruturas do NiCoMn-LDH com diferentes razões molares de Co/Mn lembraram a estrutura poliédrica oca oriunda do precursor empregado na síntese. Ainda, observou-se que a superfície do LDH é rugosa, demonstrando uma estrutura de rede densa formada por

nanoestruturas entrelaçadas de maneira desordenada. Lu et al. [285] também descreveram a síntese de NiCoMn-LDH empregando ZIF-67 como molde, sendo a estrutura formada por nanocápsulas cuja morfologia assemelha-se à do ZIF-67. Os autores ainda salientaram que embora a forma do ZIF-67 e NiCoMn-LDH sejam comparáveis, a superfície do LDH trimetálico obtido apresentou-se bastante rugosa.

Para a amostra de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (**Figura 5.3 E-F**), as imagens de SEM evidenciam que um aglomerado de nanopartículas, formado pela junção de várias nanofolhas ultrafinas de CoMnNi-LDH, ficaram ancoradas sobre os nanofios de NiCo₂O₄. A **Figura A 2 A-B** (Apêndice A) enfatiza o recobrimento dos nanofios de NiCo₂O₄ pelas nanopartículas de CoMnNi-LDH na formação da heteroestrutura hierárquica de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH e demonstra na imagem com grau de magnificação de 30.000x (escala de 100 nm) a alta porosidade do LDH trimetálico oriundo do Mn-ZIF-67.

Na imagem de SEM com escala de 100 nm (**Figura 5.3 F**) observa-se que o recobrimento dos nanofios do material de NiCo₂O₄ pelas nanofolhas do LDH trimetálico aparenta ser quase completo, evidenciando poucas regiões dos nanofios onde pela imagem não foi possível identificar as nanofolhas de LDH. Nesse sentido, a fim de averiguar a efetiva cobertura dos nanofios do óxido pelas nanofolhas de CoMnNi-LDH faz-se necessário obter e analisar de maneira minuciosa as imagens de TEM e HRTEM. Cabe ressaltar, no entanto, que diante das características já observadas na associação do NiCo₂O₄ com o LDH trimetálico almeja-se obter uma atividade eletroquímica aprimorada, onde um forte efeito sinérgico entre o material da casca na forma de nanofolhas porosas e os múltiplos nanofios do núcleo sejam capazes de melhorar de maneira significativa as propriedades do material quando comparada a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH.

Por fim, vale destacar que a literatura menciona a obtenção de diversas estruturas hierárquicas associando diferentes óxidos com LDHs distintos, inclusive com materiais baseados em NiCo₂O₄ e hidróxidos contendo Ni/Co/Mn. Por exemplo, no trabalho de Wang et al. [290] foi relatado a síntese da estrutura hierárquica core@shell denominada NF@NiCo₂O₄@NiCoMn(OH), cuja obtenção se deu através de reações hidrotermais. Nesse material, NiCo₂O₄ na forma de nanoagulhas foram ancoradas em espumas de Ni e serviram como núcleo para ancorar nanofolhas ultrafinas de NiCoMn(OH). A obtenção do hidróxido empregado na estrutura

hierárquica otimizada se deu a partir de um criterioso estudo, onde o pó de NiMn(OH) foi dopado com diferentes proporções de Co que conduziram a morfologia ideal. Nesse sentido, os autores comprovaram que a otimização dos procedimentos de sínteses adotados pode influenciar de maneira direta nos resultados eletroquímicos obtidos, enfatizando que a morfologia tem um papel primordial nesse quesito.

5.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Associada as análises das imagens de SEM, a microscopia eletrônica de transmissão foi empregada na caracterização morfológica dos materiais baseados em NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$, trazendo mais detalhes sobre as características relevantes e intrínsecas dos nanocompostos sintetizados. Assim, a **Figura 5.4 A-B** exibe as imagens TEM dos materiais de CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ na escala de 500 nm.

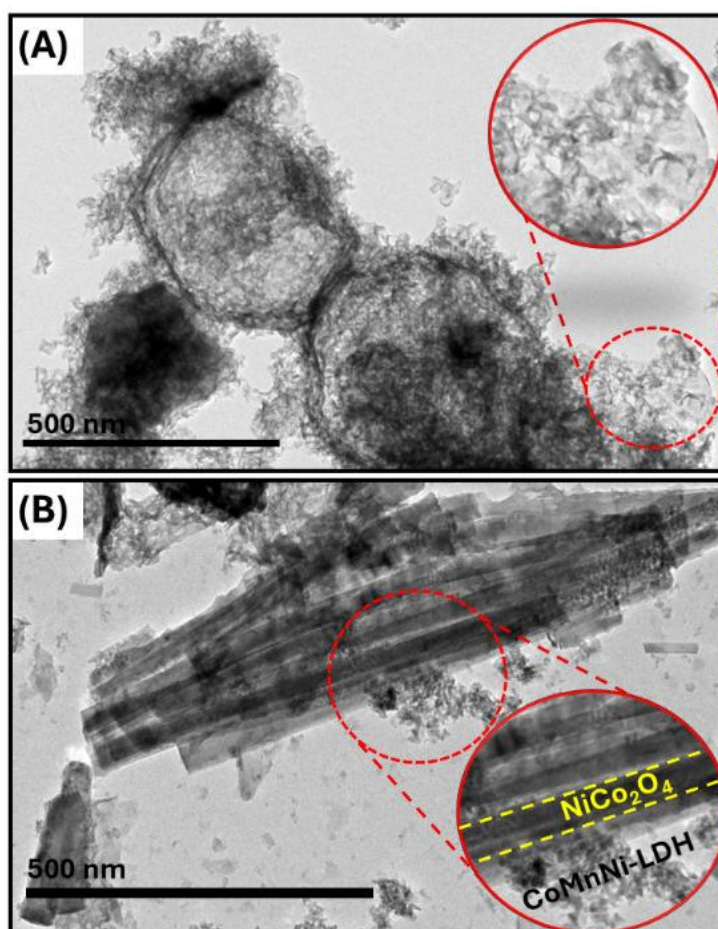


Figura 5.4: Imagens de TEM do CoMnNi-LDH (A) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (B).

Conforme a imagem de TEM da **Figura 5.4 A** para a amostra de CoMnNi-LDH verifica-se a incidência de inúmeras nanofolhas ultrafinas (detalhe na imagem) que se juntam para a formação das nanopartículas ocas. Nesse material, os indícios de uma nanoestrutura oca podem ser atribuídos a borda mais escura que circunda a nanopartícula formada e o centro consideravelmente mais claro, conforme foi mencionado e identificado para o material de CoNi-LDH [124].

Ainda, de acordo com os relatos de Dai et al. [288], a formação da nanoestrutura oca no material de NiCoMn-LDH, empregando CoMn-MOF como precursor, pode ser atribuída ao efeito Kirkendal. Assim, no processo de síntese do NiCoMn-LDH a ligação de coordenação entre Co²⁺/Mn²⁺ e 2-metilimidazol é quebrada à medida que íons H⁺ produzidos pela hidrólise do Ni²⁺ entram na estrutura do CoMn-MOF. A partir de então, parte do Co²⁺ e Mn²⁺ é oxidada a Co³⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺ pelo oxigênio e íons nitrato dissolvidos na solução. Devido à troca catiônica, íons Ni²⁺ são dispersos uniformemente na superfície do CoMn-MOF. Os íons Co³⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺ são separados do CoMn-MOF e coprecipitados com Ni²⁺ para a formação do NiCoMn-LDH. Como resultado do efeito Kirkendal, as diferentes taxas de difusão iônica dos elementos metálicos levarão a formação das estruturas ocas.

Na amostra de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, a imagem de TEM com escala de 500 nm (**Figura 5.4 B**) demonstra vários nanofios de NiCo₂O₄ sendo circundados por múltiplas nanofolhas de CoMnNi-LDH, fato que corrobora com a evidências de formação da estrutura hierárquica tipo core@shell presumida nas análises de SEM. Para tanto, a fim de atestar de maneira mais clara e demonstrar efetivamente as características dos nanomateriais, imagens de TEM em escala de 100 nm e de HRTEM foram adquiridas, sendo essas apresentadas na **Figura 5.5 A-D**.

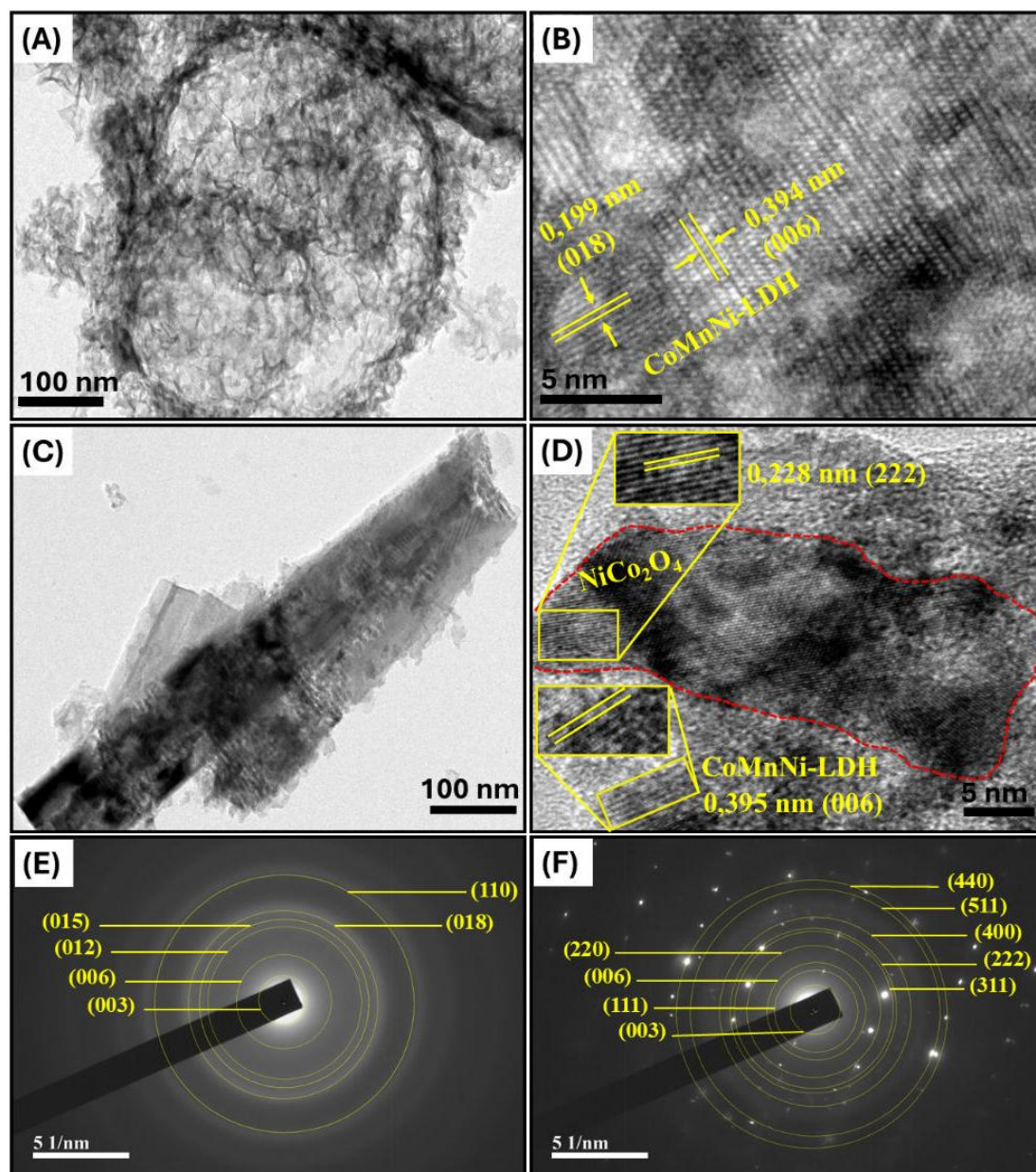


Figura 5.5: Imagens de TEM e HRTEM das amostras de CoMnNi-LDH (A-B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (C-D). SAED para CoMnNi-LDH (E) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (F).

A imagem de TEM da **Figura 5.5 A**, na escala de 100 nm, exibe a nanopartícula formada pela aglomeração das nanofolhas de CoMnNi-LDH , conforme sugerido nas imagens SEM (**Figura 5.3 C-D**) e evidenciado na imagem de TEM com escala de 500 nm (**Figura 5.4 A**). Na **Figura 5.5 B** é apresentada a imagem de HRTEM do CoMnNi-LDH , onde são destacadas as franjas de interferência com distâncias interplanares estimadas em $\sim 0,394$ nm e $\sim 0,199$ nm, sendo estas relacionadas respectivamente aos planos cristalinos (006) e (018) da estrutura do LDH. É importante mencionar que as observações acerca das distâncias interplares

estimadas nesse material estão de acordo com as evidências da literatura, bem como os valores reportados no cartão JCPDS nº 38-0715 [126,135,290]. A exemplo, foi relatado por Liang et al. [295] imagens de HRTEM do material de NiMn-LDH, cuja distância interplanar de 0,393 nm foi atribuída ao plano cristalino (006) do LDH. Ainda, nos estudos de Lv et al. [296] para o material intitulado como Ni-CCH@MnNiCo-OH, imagens de HRTEM evidenciaram a distância interplanar de 0,196 nm, sendo esta indexada ao plano de reflexão (018). Por fim, Lu et al. [285] descreveram a obtenção de NiCoMn-OH na forma de nanofolhas ultrafinas, cujas franjas de interferência demonstraram espaçamento de 0,215 nm correspondente ao plano cristalino (018).

Na **Figura 5.5 C-D** pode ser claramente visualizado a formação da estrutura hierárquica tipo core@shell no NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, onde na imagem de TEM em escala de 100 nm (**Figura 5.5 C**) evidenciou-se nanofios de NiCo₂O₄ sendo recobertos por nanofolhas de CoMnNi-LDH. Ainda, na **Figura 5.5 D** a imagem de HRTEM da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH demonstrou franjas de interferências com distâncias interplanares estimadas em ~ 0,228 nm e ~ 0,395 nm condizentes, respectivamente, ao plano de cristalino (222) da estrutura do NiCo₂O₄ e ao plano de reflexão (006) da estrutura do CoMnNi-LDH. Vale ressaltar, que essas medidas são condizentes com os dados de distância interplanar reportados na literatura para materiais semelhantes [96,295].

Em concordância com as imagens SEM (**Figura 5.3 E-F**) e TEM/HRTEM (**Figura 5.4 B** e **Figura 5.5 C-D**) evidencia-se que o processo de síntese a partir da metodologia proposta neste trabalho foi eficaz, sendo que na formação da estrutura hierárquica core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH constata-se que os nanofios de NiCo₂O₄ serviram como núcleo de suporte para as nanofolhas de CoMnNi-LDH, direcionando a formação da estrutura do material.

Por fim, na **Figura 5.5 E-F** são exibidas as análises de SAED aferidas para os materiais de CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH. Conforme os resultados das imagens, evidencia-se anéis de difração concêntricos e bem definidos característicos de materiais policristalinos, sendo constatado mais baixa cristalinidade na amostra de CoMnNi-LDH em comparação a amostra core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH. Ainda, os anéis de difração identificados para a amostra de CoMnNi-LDH (**Figura 5.5 E**) estão correlacionados aos planos de reflexão (003), (006), (012),

(015), (018) e (110). Para a amostra core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (**Figura 5.5 F**) foram detectados os planos cristalinos (003) e (006) relacionados a estrutura do LDH trimetálico e os planos (111), (220), (311), (222), (400), (511) e (440) atribuídos a estrutura do NiCo_2O_4 . A identificação dos planos cristalinos nas análises SAED foi atestada pelo valor do espaçamento d (Å) calculado para cada anel de difração, onde para a estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ estes correspondem a 7,80 Å (003), 3,94 Å (006), 4,69 Å (111), 2,89 Å (220), 2,45 Å (311), 2,33 Å (222), 2,03 Å (400), 1,56 Å (511) e 1,43 Å (440), estando os resultados obtidos em consonância com as análises de XRD e com os dados reportados na literatura para materiais semelhantes [201,217,285].

5.5. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

Análises de XPS foram empregadas no estudo da composição química e dos estados de valência dos elementos constituintes das amostras de NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$. Conforme a **Figura 5.6**, os espectros de pesquisa de XPS confirmam a presença dos elementos Ni, Co, Mn, O e C nos materiais de CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ [290].

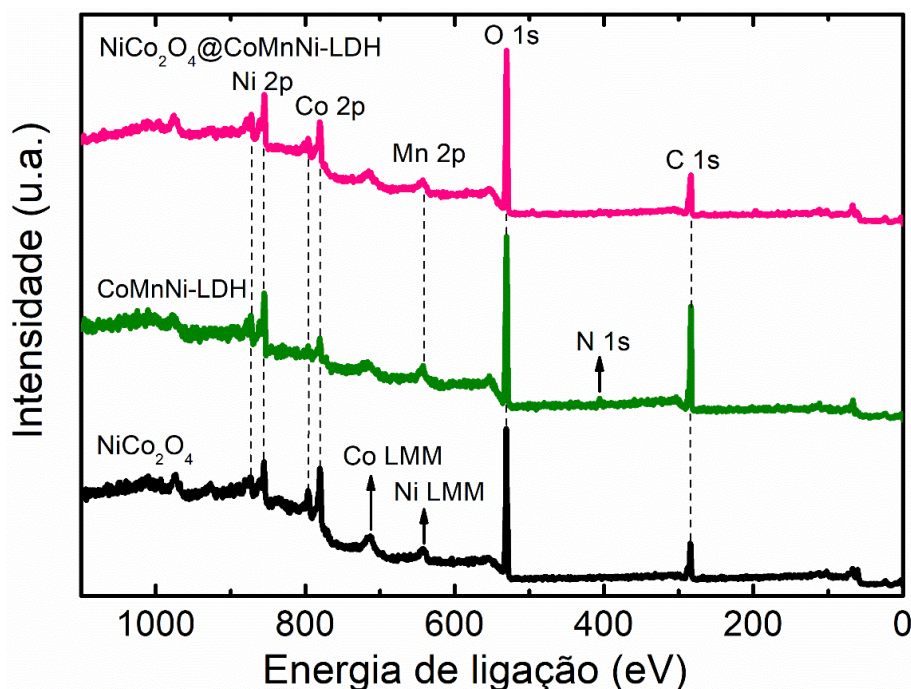


Figura 5.6: Espectros de pesquisa de XPS das amostras de NiCo_2O_4 e CoMnNi-LDH na forma de pó e do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ na forma de filme.

Na **Figura 5.6**, as energias de ligação correspondentes ao Ni 2p, Co 2p e Mn 2p estão localizadas, respectivamente, na faixa de (~ 874 – 854 eV), (~ 797 – 780 eV) e (~ 654 – 638 eV). As regiões do espectro atribuídas ao O 1s estão localizadas no intervalo de (~ 532 – 529 eV) [288]. Nas regiões de (~ 289 – 284 eV) pode ser evidenciada a presença de C 1s em todas as amostras analisadas, sendo este atribuído ao material orgânico utilizado nos processos de sínteses dos nanomateriais [217,284]. Ainda, no espectro da amostra de CoMnNi-LDH, assim como identificado para o CoNi-LDH, o pico em ~ 406 eV está relacionado a presença de N 1s, associado ao nitrogênio oriundo da estrutura do 2-metilimidazol residual utilizado na síntese do precursor Mn-ZIF-67 [217,233].

Além disso, conforme exibido na **Figura 5.6**, para o espectro de pesquisa de XPS do NiCo₂O₄ foi identificado nas regiões de ~ 713 eV e ~ 642 eV picos que estão correlacionados, respectivamente ao Co LMM e Ni LMM. Evidências semelhantes foram observadas nessas regiões do espectro no trabalho descrito por Liu et al. [297], onde em análises de espectros de XPS de ligas polimérica de CrCoNi e CrCoNiFe, os picos com energia de ligação próximos a 713 eV e 641 eV foram indexados as linhas Auger do Co (Co LMM) e do Ni (Ni LMM). Kong et al. [298] também identificaram Ni LMM no espectro de pesquisa de XPS do material de NiCo₂O₄@PPy na região próxima a 642 eV. Ainda, no trabalho de Acharya et al. [218] foi identificado no espectro de pesquisa de XPS do material de NCO@Ni-Co-LDH-2 (NiCo₂O₄@NiCo-LDH) a energia de ligação em ~ 642 eV, cuja indexação foi atribuída ao Ni LMMa.

Em termos gerais, as energias Auger resultam de um processo secundário denominado efeito Auger que ocorre quando a lacuna da camada eletrônica interna é preenchida por um elétron, enquanto o excesso de energia é transferido para um segundo elétron, causando sua emissão como elétron Auger. Assim, a energia específica desse elétron Auger emitido é característica do átomo e fornece a identificação do elemento [299]. A energia cinética de um elétron Auger pode ser evidenciada em posições iguais ou próximas da energia de ligação do fotoelétron em um espectro de XPS, ocasionando a sobreposição de picos. Essa constatação foi relatada por Zhu et al. [300] em espectros de XPS na região do Mn, onde foi identificado a sobreposição de picos atribuídos ao Mn 2p e elétrons Auger de Ni LMM.

A base de dados Harwell XPS Guru [301] vinculada a Instalação Nacional de Pesquisa do Reino Unido para XPS disponibiliza os espectros adquiridos para diferentes elementos químicos e identifica as transições encontradas. Os espectros de XPS padrão para níquel, cobalto e manganês foram inseridos no Apêndice A (**Figura A 3 A-C**), sendo estes utilizados como fonte comparativa juntamente com os dados reportados na literatura para a definição das transições identificadas nos espectros das amostras analisadas neste trabalho. Nesse viés, cabe ressaltar que para o CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH o pico na região de ~ 642 eV está relacionado a energia de ligação identificada para o Mn 2p, onde espectros de XPS em alta resolução foram adquiridos e serão exibidos posteriormente [290,295].

Em continuidade aos estudos das energias de ligação dos elementos constituintes das amostras, o aprofundamento das análises foi realizado através de espectros de XPS em alta resolução, onde na **Figura 5.7 A-F** são exibidos os espectros nas regiões do Ni 2p, Co 2p e Mn 2p com suas respectivas deconvoluções de picos para o CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH.

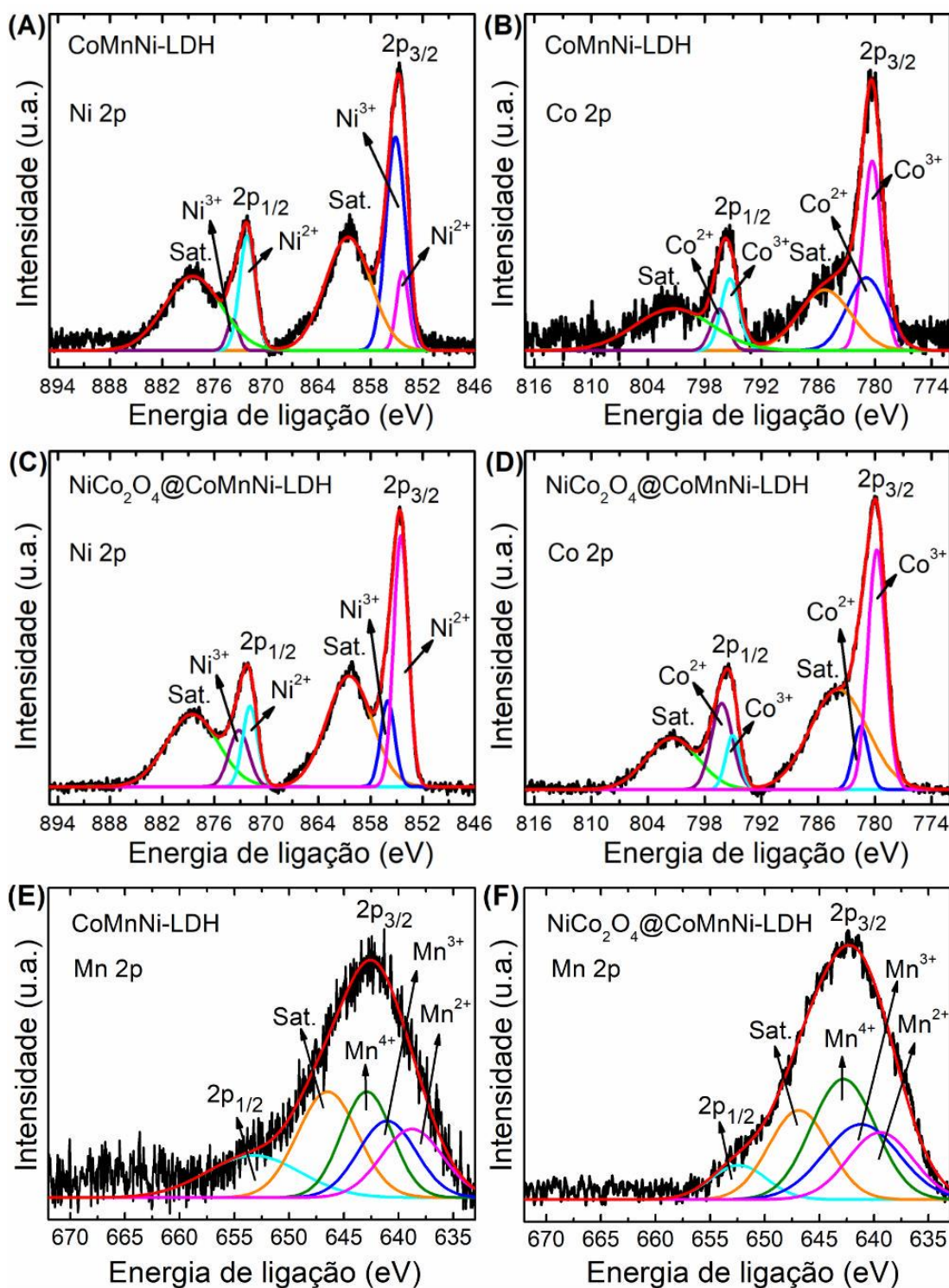


Figura 5.7: Espectros de XPS de alta resolução nas regiões do Ni 2p, Co 2p e Mn 2p para amostras de CoMnNi-LDH (A-B-E) na forma de pó e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (C-D-F) na forma de filme.

A partir da interpretação dos espectros nas deconvoluções de picos nas regiões do Ni, Co e Mn (**Figura 5.7 A-F**), a **Tabela 5.2** exibe os valores de energia de ligação aferidos para as diferentes amostras. Salienta-se ainda que na **Tabela 5.2**

foram inseridos os dados de energia de ligação obtidas para o NiCo₂O₄, cujos espectros foram apresentados e analisados na **Figura 4.8 A-B** no capítulo 4.

Tabela 5.2: Energias de ligação dos espectros XPS de alta resolução das amostras de NiCo₂O₄, CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH nas regiões do Ni 2p, Co 2p e Mn 2p.

Materiais	NiCo₂O₄ (eV)	CoMnNi-LDH (eV)	NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (eV)
Satélite Ni 2p	879,33	878,45	878,53
	861,02	860,57	860,45
Ni³⁺	873,47	873,87	873,16
	856,34	855,11	856,02
Ni²⁺	872,18	872,18	871,87
	854,88	854,30	854,49
Satélite Co 2p	802,43	801,26	801,42
	785,05	785,30	783,83
Co²⁺	796,37	796,43	796,19
	781,23	780,91	781,49
Co³⁺	794,78	795,31	795,02
	779,76	780,28	779,79
Mn 2p_{1/2}	-	653,27	652,38
Satélite Mn 2p	-	646,48	646,87
Mn⁴⁺	-	642,91	642,79
Mn³⁺	-	641,05	641,16
Mn²⁺	-	638,77	639,42

As análises dos espectros de XPS de alta resolução na região do Ni 2p para CoMnNi-LDH (**Figura 5.7 A**) e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (**Figura 5.7 C**) demonstraram a incidência de dois picos principais relacionados aos dupletos spin-órbita de Ni 2p_{1/2} e Ni 2p_{3/2} acompanhados por duas bandas satélites (nomeadas “Sat.”), estando estas evidências em conformidade com as descrições da literatura para materiais semelhantes [237,288,290]. Conforme descrito na **Tabela 5.2**, as energias de ligação identificadas nas regiões de 873,87 eV e 855,11 eV (CoMnNi-LDH) e 873,16 eV e 856,02 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) são atribuídas a presença de Ni³⁺, enquanto as energias de ligação nas regiões de 872,18 eV e 854,30 eV (CoMnNi-LDH) e 871,87 eV e 854,49 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) estão relacionadas a presença de íons Ni²⁺. A separação de energia de spin dos dupletos

relacionados ao Ni²⁺ foi calculada em 17,30 eV (NiCo₂O₄), 17,88 eV (CoMnNi-LDH) e 17,38 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH), estando estes valores condizentes com os dados reportados na literatura [203,290]. As duas bandas satélites foram localizadas nas regiões do espectro em 878,45 eV e 860,57 eV (CoMnNi-LDH) e 878,53 eV e 860,45 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH).

Os espectros na região do Co 2p e suas respectivas deconvoluções de picos para o CoMnNi-LDH (**Figura 5.7 B**) e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (**Figura 5.7 D**) evidenciam dois dupletos spin-órbita de Co 2p_{1/2} e Co 2p_{3/2}, associados a duas bandas satélites [290,292]. Conforme dados listados na **Tabela 5.2**, as energias de ligação nas regiões de 796,43 eV e 780,91 eV (CoMnNi-LDH) e 796,19 eV e 781,49 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) indicam a existência de íons Co²⁺, enquanto as deconvoluções de picos nas regiões de 795,31 eV e 780,28 eV (CoMnNi-LDH) e 795,02 eV e 779,79 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) são associadas a íons Co³⁺. A separação de energia de spin dos dupletos relacionados ao Co³⁺ exibiu valores de 15,02 eV (NiCo₂O₄), 15,03 eV (CoMnNi-LDH) e 15,23 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH), valores estes que estão em concordância com a literatura [124,290]. As bandas satélites para o Co 2p estão situadas nas regiões de 801,26 eV e 785,30 eV (CoMnNi-LDH) e em 801,42 eV e 783,83 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH).

Na **Figura 5.7 E-F** é apresentado os espectros de alta resolução obtidos na região do Mn 2p e suas respectivas deconvoluções de picos para as amostras de CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH. A partir do perfil do espectro evidencia-se a coexistência de duas bandas principais atribuídas as transições de dupletos Mn 2p_{1/2} e Mn 2p_{3/2}, além de uma banda satélite. De acordo com as deconvoluções dos picos, cujos dados são listados na **Tabela 5.2**, as energias de ligação na região de 653,27 eV (CoMnNi-LDH) e 652,38 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) estão relacionadas ao Mn 2p_{1/2} [287]. A banda satélite pode ser identificada na região de 646,48 eV (CoMnNi-LDH) e 646,87 eV (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH). As energias de ligação na região de 642,91 eV, 641,05 eV e 638,77 eV para o CoMnNi-LDH e 642,79 eV, 641,16 eV e 639,42 eV para o NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH são associadas, respectivamente, a coexistência de íons Mn⁴⁺, Mn³⁺ e Mn²⁺ [302–304].

Por fim, na **Figura 5.8** são apresentados os espectros de XPS de alta resolução e suas respectivas deconvoluções de picos na região do O 1s para os materiais de NiCo₂O₄, CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH.

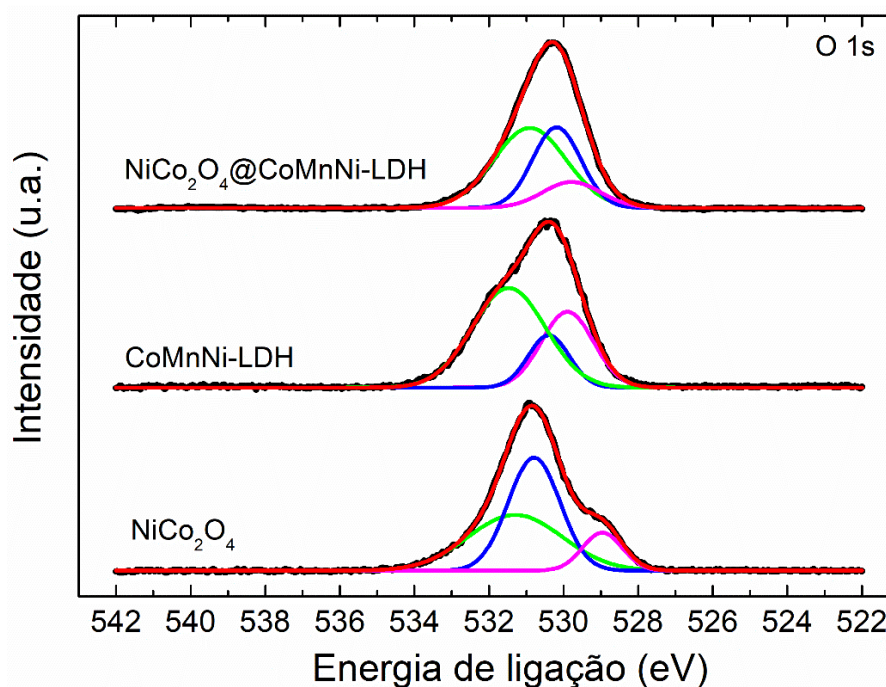


Figura 5.8: Espectros de XPS de alta resolução para as transições de O1s das amostras de NiCo_2O_4 e CoMnNi-LDH na forma de pó e do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ na forma de filme.

As análises dos espectros para o O 1s indicam a existência de três regiões distintas em todas as amostras estudadas. Os picos deconvoluídos nas regiões em 531,30 eV, 530,79 eV e 528,96 eV (NiCo_2O_4); 531,47 eV, 530,40 eV e 529,90 eV (CoMnNi-LDH) e 530,90 eV, 530,19 eV e 529,78 eV ($\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$) são atribuídos, respectivamente, as moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície dos nanomateriais, grupos hidroxila e óxidos metálicos (Ni-O, Co-O, Mn-O), estando as energias de ligação estimadas em concordância com os dados reportados na literatura [237,287].

Os resultados observados nas análises dos espectros de XPS demonstraram que em todos os materiais foram encontrados Ni^{2+} , Ni^{3+} , Co^{2+} e Co^{3+} . Além disso, para as amostras de CoMnNi-LDH e estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ houve a identificação do manganês, sendo este encontrado nos estados de oxidação Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} . Salienta-se que a presença dos metais em diferentes estados de oxidação fornece sítios eletroativos que são extremamente benéficos para a melhora da atividade eletroquímica nos materiais, favorecendo o aumento da sua capacidade de armazenamento de carga [237].

Por outro lado, nos espectros de O 1s a energia de ligação metal-oxigênio na estrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (529,78 eV) é muito próxima da

estimada para o CoMnNi-LDH (529,90 eV) e significativamente diferente da estimada para o material de NiCo₂O₄ (528,96 eV). Tal constatação evidencia a formação bem-sucedida da estrutura core@shell pretendida, em conformidade com as constatações descritas no estudo da morfologia dos nanomateriais por TEM/HRTEM, onde a química de superfície demonstrou que de fato a composição da casca da heteroestrutura é baseada no material de LDH. Diante disso, a interface aprimorada da arquitetura core@shell otimizada pode ampliar a área de superfície ativa, aumentando a acessibilidade e transporte de íons.

5.6. Medidas Eletroquímicas

5.6.1. Estudos Voltamétricos

Análises de voltametria cíclica foram utilizadas como ferramenta de estudo para identificação de informações eletroquímicas essenciais relacionadas aos materiais de CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH. Assim, dados relacionados a janela de potencial de trabalho, intensidades de correntes de pico anódica e catódica, estabilidade cíclica, cinética eletroquímica e mecanismos de armazenamento de carga puderam ser avaliados. Para tanto, as análises voltamétricas foram executadas empregando um sistema eletroquímico convencional de três eletrodos, onde como eletrodo de trabalho foram utilizadas espumas de Ni modificadas com NiCo₂O₄, CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, no eletrodo de referência foi usado (Ag/AgCl (KCl 1 mol L⁻¹) E = +0,222 V vs EPH) e como eletrodo auxiliar, fio de platina.

O comportamento eletroquímico dos nanomateriais foi avaliado ao longo de 50 ciclos voltamétricos consecutivos em uma faixa de potencial de -0,10 V a +0,60 V, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, utilizando KOH_(aq) 1 mol L⁻¹ como eletrólito. A **Figura 5.9 A-D** exibe os resultados dos voltamogramas cíclicos obtidos para os nanomateriais de NiCo₂O₄, CoMnNi-LDH e estrutura hierárquica core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH.

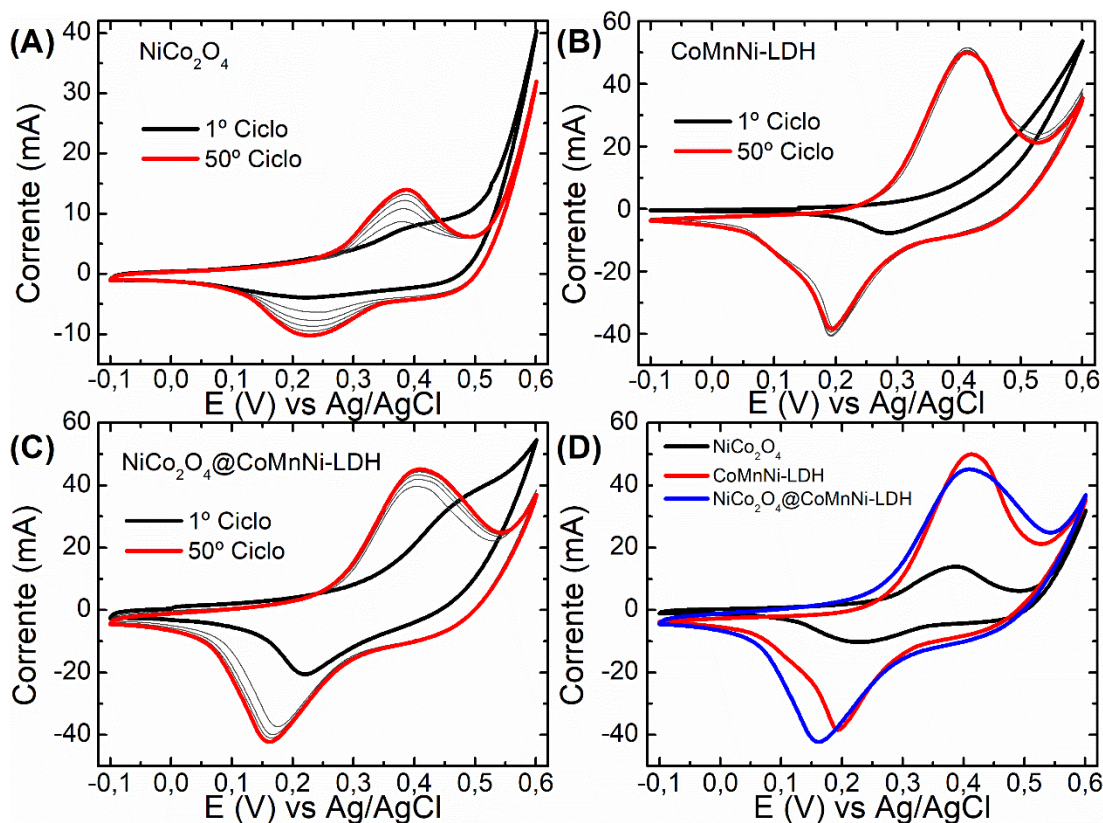


Figura 5.9: Voltamogramas cíclicos para NiCo_2O_4 (A), CoMnNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (C), obtidos a 20 mV s^{-1} em $\text{KOH}_{(\text{aq})} 1 \text{ mol L}^{-1}$. Em (D) comparativo dos perfis voltamétricos do 50º Ciclo dos materiais analisados.

Conforme apresentado na **Figura 5.9 A-C**, os voltamogramas cíclicos do 1º ciclo de varredura das diferentes amostras não demonstram definição nítida nos picos redox correspondentes aos potenciais de pico anódico (E_{pa}) e pico catódico (E_{pc}). Entretanto, com o aumento do número de ciclos de varredura e conforme os íons do eletrólito são continuamente inseridos e expulsos do interior dos materiais, houve a ativação das espécies eletroativas, levando consequentemente ao aumento das intensidades das correntes de pico anódico (i_{pa}) e pico catódico (i_{pc}), tornando assim os processos redox correspondentes ao $\text{Ni}^{\text{II/III}}$, $\text{Co}^{\text{II/III}}$, $\text{Co}^{\text{III/IV}}$, $\text{Mn}^{\text{II/III}}$ e $\text{Mn}^{\text{III/IV}}$ cada vez mais nítidos. As assinaturas eletroquímicas identificadas nos voltamogramas dos materiais de NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ evidenciam características semelhantes aos materiais típicos de bateria.

O perfil voltamétrico dos diferentes materiais (**Figura 5.9 A-C**) indica uma excelente estabilidade cíclica, uma vez que não foi visualizado deslocamentos significativos de potencial para regiões de potenciais mais positivas. No 50º ciclo voltamétrico os $E_{\text{pa}}/E_{\text{pc}}$ correspondem, respectivamente, a $+0,39/+0,23 \text{ V}$ (NiCo_2O_4),

+0,41/+0,19 V (CoMnNi-LDH) e +0,41/+0,16 V (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH). A corrente de pico anódico estimada no 50º ciclo para o material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH corresponde a 45,14 mA, valor este que é ligeiramente inferior a i_{pa} estimada para o CoMnNi-LDH (49,97 mA) e superior a exibida pelo material de NiCo₂O₄ (13,97 mA).

As reações redox responsáveis pelo comportamento semelhante aos materiais típicos de bateria identificadas no material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH podem ser expressas por [206,288]:



A **Figura 5.9 D** exibe o comparativo das curvas voltamétricas do 50º ciclo de varredura das amostras analisadas, sendo evidenciado que apesar do hidróxido trimetálico (CoMnNi-LDH) apresentar corrente de pico anódico superior em relação aos materiais de NiCo₂O₄ e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, a área integrada no voltamograma para o material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH é relativamente maior, fato este que indica que sua capacidade específica é superior a estimada para os demais materiais.

Na **Figura 5.10** é apresentado o comparativo das curvas voltamétricas no 50º ciclo de varredura para todos os materiais sintetizados neste trabalho. Assim, conforme visualizado é notório que a área integrada dos voltamogramas cíclicos para as amostras contendo manganês (CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) é superior em relação aos demais materiais. Tal evidência pode estar relacionada a estrutura porosa do material do LDH trimetálico e o elevado número de sítios eletroativos disponíveis para as reações nas amostras sintetizadas. Analisando os voltamogramas dos materiais das estruturas tipo core@shell, evidencia-se que a

amostra core@shell contendo o hidróxido trimetálico ($\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$) exibe corrente de pico anódico 2 vezes maior que a estimada para o material da estrutura core@shell contendo o hidróxido bimetálico ($\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$).

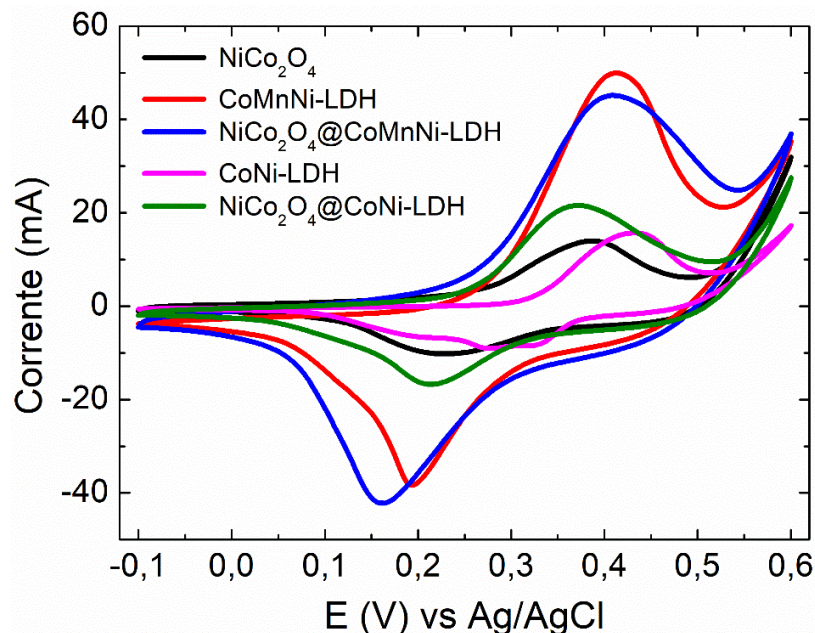


Figura 5.10: Comparativo das curvas voltamétricas do 50º ciclo de varredura a uma velocidade de 20 mV s^{-1} para os materiais de NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH , $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$, CoNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$.

Nesse quesito, os voltamogramas comprovam que a inserção dos íons Mn na formação das estruturas dos nanomateriais pode promover o aumento da capacidade de armazenamento de carga, elevando consideravelmente os sítios eletroativos disponíveis para as reações redox. Essa evidência associada a formação da arquitetura tipo core@shell pode provocar um efeito sinérgico no material, condicionando a forte interação que propicia o aumento da área superficial, elevação na velocidade de transporte de cargas na interface eletrodo/eletrólito e consequentemente, melhora no desempenho eletroquímico.

5.6.2. Estudo da Velocidade de Varredura

Os mecanismos de armazenamento de carga e as informações sobre a reversibilidade eletroquímica são fatores relevantes no estudo do comportamento dos materiais de eletrodo empregados em sistemas de armazenamento de energia. Nesse sentido, a voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura foi utilizada como instrumento de investigação. Para tanto, os materiais de eletrodo baseados em

CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH foram submetidos a análises voltamétricas em velocidades de varredura de 5 – 50 mV s⁻¹ na faixa de potencial de -0,10 V a +0,60 V utilizando KOH_(aq) 1 mol L⁻¹ como eletrólito. Para a obtenção dos voltamogramas cíclicos nos testes de velocidade, os eletrodos analisados foram inicialmente submetidos a 50 ciclos voltamétricos consecutivos a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ para ativação das reações redox e estabilização dos materiais.

A Figura 5.11 A-B apresenta os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura, bem como exibe no detalhe dos gráficos a relação entre o log da corrente de pico anódico e catódico (mA) em função do log das velocidades de varredura (mV s⁻¹) para o CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH.

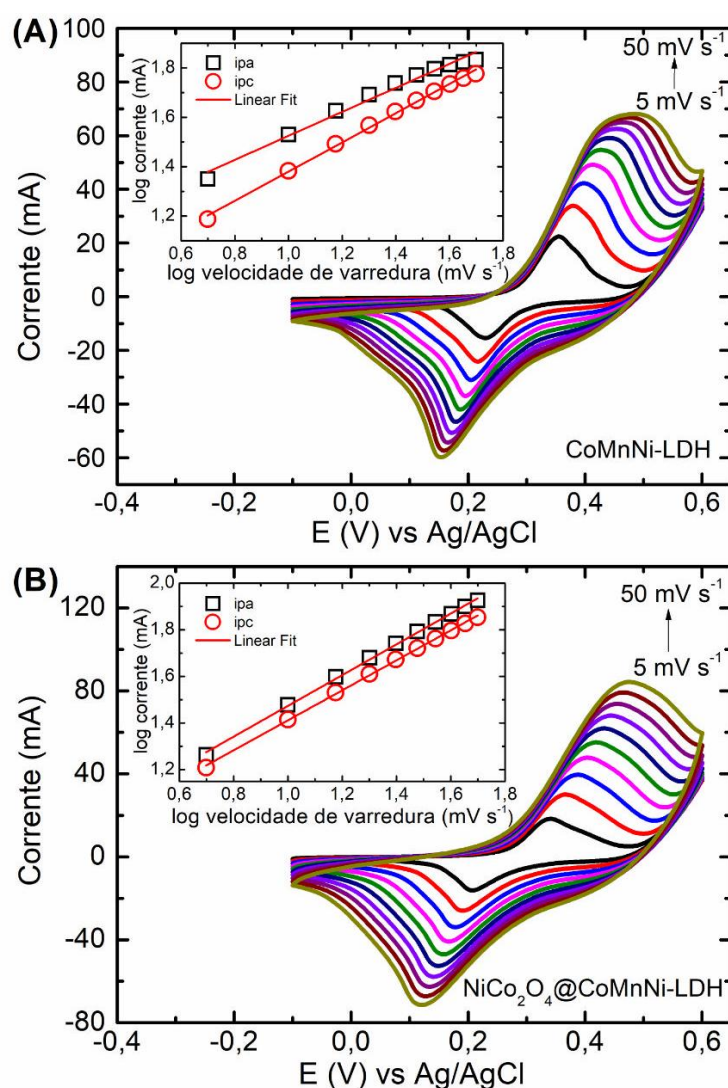


Figura 5.11: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de CoMnNi-LDH (A) e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (B) nas velocidades de varredura (5 - 50 mV s⁻¹) na janela de potencial -0,10 V a +0,60 V em KOH_(aq) 1 mol L⁻¹. No detalhe dos gráficos: relação log(i) vs log(v).

Cabe mencionar que o estudo voltamétrico em diferentes velocidades de varredura e a relação do $\log(i)$ vs $\log(v)$ para o material de NiCo₂O₄ foi apresentado na **Figura 4.11 A**, sendo seus dados interpretados e discutidos no tópico 4.6.2 do capítulo 4.

Analisando os voltamogramas da **Figura 5.11 A-B** é possível verificar que não houve alteração no perfil das curvas voltamétricas dos diferentes materiais com o aumento progressivo das velocidades de varredura, sendo possível a identificação de pares de picos redox nítidos e bem definidos, perfil este que revela que os materiais de CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH exibem um comportamento semelhante aos materiais categorizados como bateria, cujos picos redox são bem definidos e visivelmente separados [79].

Além disso, observa-se pelos voltamogramas que em consequência do aumento das velocidades de varredura, os potenciais de pico anódico e catódico sofreram deslocamentos em direção a potenciais mais positivos e negativos, respectivamente (**Figura 5.11 A-B**). Os deslocamentos de potenciais observados podem estar relacionados a uma limitação na cinética de transferência de elétrons ocasionada pela difusão dos íons no interior dos materiais. Ainda, o aumento gradativo das velocidades de varredura provocou a elevação progressiva das intensidades de corrente de pico anódico e catódico, onde uma cinética rápida de transporte de íons ocorre devido as reações de superfície [242,295]. Essas evidências mencionadas também foram observadas nos materiais de NiCo₂O₄, CoNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH sintetizados neste trabalho.

A relação logarítmica entre a corrente de pico anódica e catódica vs logaritmo das velocidades de varredura foi empregada como estratégia para a compreensão dos mecanismos de armazenamento de carga nos materiais. Assim, o comportamento dos processos eletroquímicos controlado por difusão e os de domínio capacitivo puderam ser analisados, sendo o valor de b (**Equação 16**) empregado na determinação do mecanismo dominante em cada material.

Conforme detalhe nos gráficos da **Figura 5.11 A-B**, os valores de b determinados nas i_{pa} para os materiais de eletrodo correspondem a 0,49 (CoMnNi-LDH), 0,66 (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) e 0,91 (NiCo₂O₄, conforme **Figura 4.11 A**). Diante dos resultados obtidos para b , é possível confirmar que o hidróxido trimetálico (CoMnNi-LDH) exhibe mecanismos de armazenamento de carga

resultantes de contribuições controladas por difusão, típicas de materiais de bateria. Ao mesmo tempo, os valores de b para o NiCo₂O₄ e o NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH revelam um comportamento anômalo associado a dispersão de capacitância, onde ($0,5 < b < 1,0$). Para o material de NiCo₂O₄ o valor de b demonstra proximidade com o valor referência ($b = 1$), indicando uma tendência para sistemas eletroquímicos bem-comportados, sendo nesse caso os mecanismos controlados principalmente por processos capacitivos.

No material da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, o valor de b revela contribuições pseudocapacitivas advindas do material do núcleo (NiCo₂O₄) e contribuições controladas por difusão oriundas do material de CoMnNi-LDH empregado como casca na arquitetura do composto. Dessa maneira, constata-se que as propriedades eletroquímicas do material de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH podem ser significativamente melhores que as exibidas pelos seus precursores individuais. Tais evidências, associadas à outras características relevantes já ressaltadas no material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, comprovam que a metodologia de síntese praticada foi eficiente no propósito de obter uma estrutura com propriedades melhoradas. Certamente os nanofios de NiCo₂O₄ serviram como meio condutor e facilitador para as reações, além de direcionar a formação da casca composta por nanofolhas de CoMnNi-LDH, que por sua vez disponibilizaram múltiplos sítios eletroativos e canais mesoporos que favoreceram o transporte de elétrons e íons, condicionando uma efetiva e rápida taxa de transferência de carga na estrutura do composto.

5.6.3. Carga e Descarga Galvanostática

O comportamento eletroquímico dos materiais eletroativos baseados em NiCo₂O₄, CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH foi avaliado de maneira mais abrangente através de testes de carga e descarga galvanostática, onde informações pertinentes e relevantes a respeito dos perfis eletroquímicos dos nanomateriais, bem como a estimativa de capacidade de armazenamento de carga foram mensuradas. Posto isto, na **Figura 5.12 A-D** são exibidas as curvas de GCD dos nanomateriais em diferentes densidades de corrente (1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 12,0; 15,0 e 20,0 A g⁻¹), sendo estas adquiridas na janela de potencial de 0,0 V a +0,46 V e eletrólito de KOH_(aq) 1 mol L⁻¹. Para todos os procedimentos de GCD realizados, inicialmente, as

amostras foram submetidas a 50 ciclos voltamétricos consecutivos a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , a fim de estabilizar os eletrodos analisados.

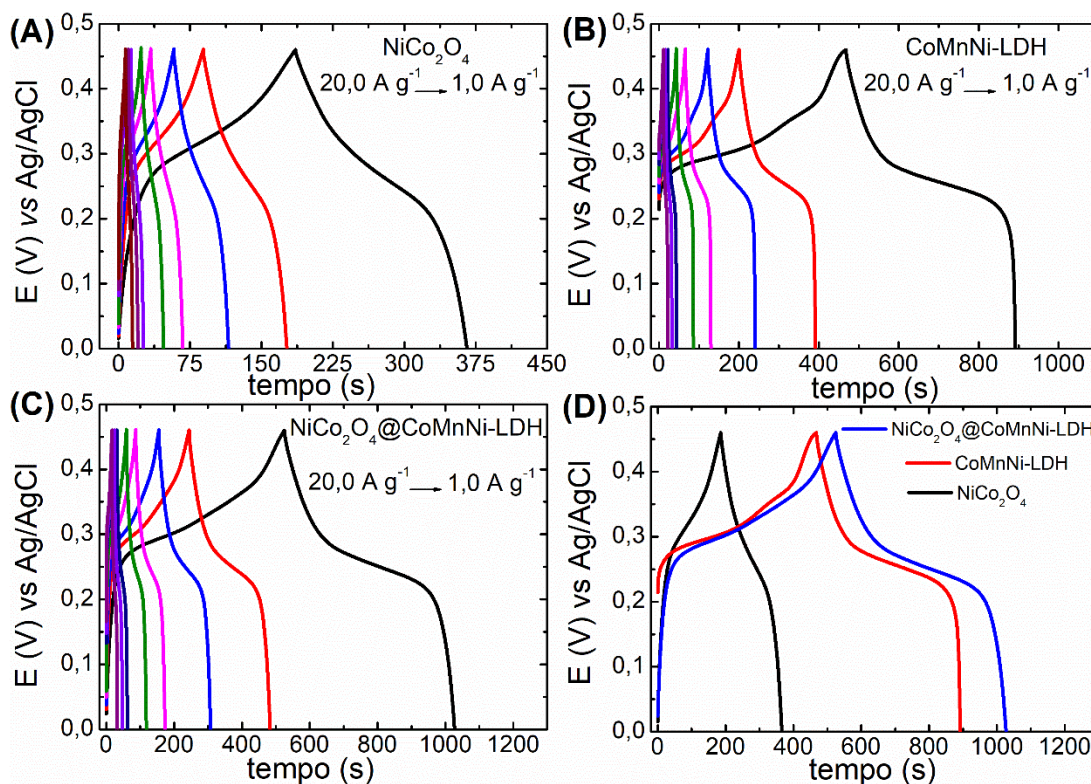


Figura 5.12: Curvas de carga e descarga galvanostática dos materiais de NiCo_2O_4 (A), CoMnNi-LDH (B) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (C) obtidas através da variação das densidades de corrente de $1,0$ a $20,0 \text{ A g}^{-1}$ na janela de potencial de $0,0 \text{ V}$ a $+0,46 \text{ V}$. Em (D) comparação das curvas de carga e descarga dos materiais de NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ a 1 A g^{-1} .

Na **Figura 5.12 A-C** são exibidas as curvas de GCD dos materiais de NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ adquiridas em diferentes densidades de corrente, sendo possível visualizar que os perfis das curvas de carga-descarga são semelhantes as assinaturas eletroquímicas evidenciadas nos materiais típicos de bateria (**Figura 1.7 L**), onde um platô de tensão nas curvas demonstra o potencial praticamente constante durante o processo faradáico. Além disso, ainda é possível notar que as amostras de NiCo_2O_4 e CoMnNi-LDH apresentaram tempo de carga-descarga inferior em relação ao material core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$. De fato, os tempos de carga e descarga estimados em $1,0 \text{ A g}^{-1}$ e $20,0 \text{ A g}^{-1}$ foram, respectivamente, 366 s e $14,64 \text{ s}$ (NiCo_2O_4); $891,70 \text{ s}$ e $21,44 \text{ s}$ (CoMnNi-LDH) e $1.027,10 \text{ s}$ e $32,83 \text{ s}$ ($\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$). Essa diferença de tempo de carga-descarga exibida pelo material core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ é

evidenciada na **Figura 5.12 D**, onde é apresentado o comparativo das curvas GCD dos materiais na densidade de corrente de 1 A g⁻¹.

Os tempos contabilizados nas curvas de descarga das amostras de NiCo₂O₄, CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (**Figura 5.12 A-C**) foram empregados nas estimativas dos valores de capacidade específica (mAh g⁻¹) dos materiais de eletrodo, calculada através da aplicação da **Equação 17**, sendo os resultados exibidos na **Figura 5.13**.

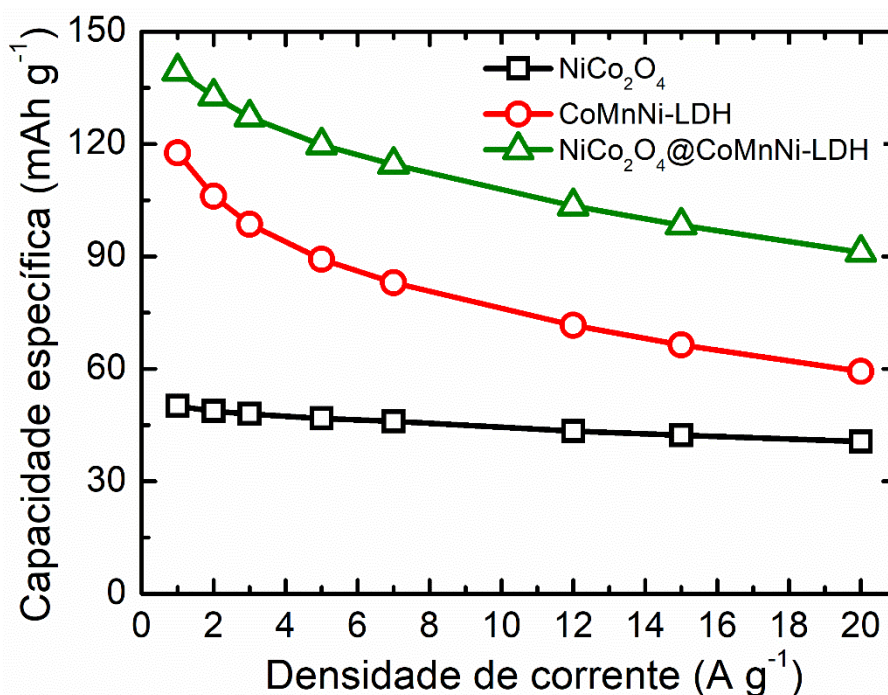


Figura 5.13: Capacidade específica (mAh g⁻¹) dos materiais de NiCo₂O₄, CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH em função das densidades de corrente (A g⁻¹) aplicadas.

Conforme os dados do diagrama da **Figura 5.13**, os valores de capacidade específica estimados para os materiais de eletrodos de NiCo₂O₄ e CoMnNi-LDH foram, respectivamente, 50,03 mAh g⁻¹ e 117,67 mAh g⁻¹ quando aplicado densidade de corrente 1,0 A g⁻¹. Na densidade de corrente de 20,0 A g⁻¹ foram obtidas capacidades específicas de 40,63 mAh g⁻¹ (NiCo₂O₄) e 59,37 mAh g⁻¹ (CoMnNi-LDH). Por outro lado, para o material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH as capacidades específicas apuradas foram relativamente superiores quando comparadas as obtidas para seus precursores puros. Assim, foram evidenciados os valores de 139,42 mAh g⁻¹ e 91,10 mAh g⁻¹ quando aplicadas as densidades de corrente, respectivamente de 1,0 A g⁻¹ e 20,0 A g⁻¹ no eletrodo contendo o material de

NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH. O valor de capacidade específica apurado em 1,0 A g⁻¹ para o material da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH corresponde a cerca de 1,2 vezes maior que a capacidade estimada no material de hidróxido trimetálico (CoMnNi-LDH) e aproximadamente 2,8 vezes superior a estimada no NiCo₂O₄. Desse modo, em decorrência dos resultados apresentados evidencia-se o melhor desempenho de armazenamento de carga para a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, onde uma maior capacidade específica foi constatada.

Cabe mencionar que em todos os materiais analisados foram observadas perdas de capacidade específica com o aumento progressivo das densidades de corrente aplicadas, sendo que na densidade de 1,0 A g⁻¹ em relação a 20,0 A g⁻¹ foi estimada perda total de 18,78% (NiCo₂O₄), 49,55% (CoMnNi-LDH) e 34,66% (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH). Em altas densidades de corrente as reações se limitam a superfície do material, assim vários sítios eletroativos que estariam disponíveis deixam de ser ativados e utilizados. As maiores perdas de capacidade para o CoMnNi-LDH e a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH em correntes mais elevadas podem estar relacionadas a uma cinética de difusão limitada envolvendo as espécies OH⁻ intercaladas na chamada camada de gel/estrutura hidratada presente em óxidos metálicos condutores [305].

Embora a configuração da estrutura core@shell possa melhorar o desempenho através do aumento da área de superfície, a limitação no transporte de íons no hidróxido trimetálico em altas densidades de corrente ainda compromete a capacidade de retenção de carga. Apesar disso, salienta-se que nos estudos propostos, mesmo com o aumento de 20 vezes no valor da densidade de corrente final aplicada, verificou-se que todos os materiais exibiram boa retenção de capacidade, sendo estas superiores a 50%. De fato, para o NiCo₂O₄ foi estimada retenção de 81,22%, para o CoMnNi-LDH a retenção corresponde a 50,45% e para o material da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH a retenção equivale a 65,34%.

Para simular as condições de armazenamento de energia e analisar a estabilidade cíclica do material do eletrodo, a amostra core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, que exibiu maior capacidade específica e boa retenção de carga, foi submetida a 10.000 ciclos consecutivos de carga e descarga galvanostática a uma densidade de corrente fixa de 20,0 A g⁻¹. Neste estudo, inicialmente o material do eletrodo foi submetido a 50 ciclos voltamétricos consecutivos na velocidade de

varredura de 20 mV s⁻¹, a fim de estabilizar o material eletroativo. As curvas GCD foram adquiridas na janela de potencial de 0,0 V a +0,46 V, empregando eletrólito de KOH_(aq) 1 mol L⁻¹. A **Figura 5.14** exibe os resultados de capacidade específica e retenção de capacidade de carga do material de eletrodo de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH ao longo dos 10.000 ciclos de GCD.

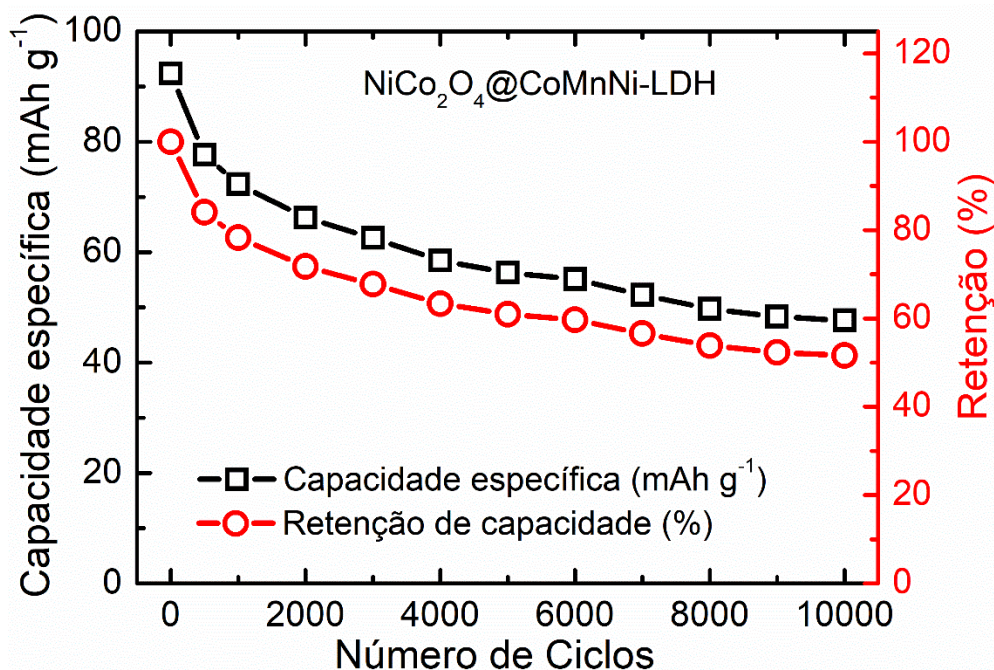


Figura 5.14: Teste de durabilidade de ciclos contendo o resultado da capacidade específica e retenção de capacidade do material da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH ao longo de 10.000 ciclos de GCD a 20,0 A g⁻¹ em KOH_(aq) 1 mol L⁻¹.

A análise do gráfico da **Figura 5.14** demonstra que o material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH exibiu boa estabilidade cíclica ao longo de 10.000 ciclos de GCD na densidade de 20,0 A g⁻¹, sendo estimada a capacidade específica de 92,33 mAh g⁻¹ no 1º ciclo e 47,63 mAh g⁻¹ ao final de 10.000 ciclos. Desse modo, evidencia-se que mesmo após 10.000 ciclos de carga e descarga o material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH apresentou retenção de capacidade de carga de 51,6%. Em virtude do resultado alcançado, fica evidente as potencialidades e funcionalidades para o armazenamento de carga exibidas por esse material, podendo estas serem atribuídas ao efeito sinérgico entre os nanofios de NiCo₂O₄ e as nanofolhas porosas de CoMnNi-LDH, que juntas formaram um arranjo único com propriedades personalizadas que condicionam a exposição de múltiplos sítios

eletroativos e facilitaram o transporte de elétrons, aumentando consequentemente a cinética de transferência de carga e a difusão de íons na interface eletrodo/eletrolito.

Ao comparar os resultados obtidos nos testes de carga e descarga das estruturas tipo core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoNi-LDH sintetizadas neste trabalho, verifica-se que na densidade de corrente de 1,0 A g⁻¹ a capacidade específica estimada para a estrutura de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (139,42 mAh g⁻¹) foi superior a calculada para a estrutura de NiCo₂O₄@CoNi-LDH (81,82 mAh g⁻¹). Em contrapartida, nos testes de durabilidade cíclica ao longo de 10.000 ciclos de GCD, a heteroestrutura de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH exibiu retenção de capacidade de carga de 51,6%, sendo este valor inferior a retenção de capacidade aferida para a estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH (77,6%).

As observações acerca do comportamento eletroquímico da heteroestrutura de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH podem estar relacionadas a composição multimetálica do composto sintetizado que beneficiou os processos redox, melhorando a cinética de transferência de carga e a difusão de íons, fato que elevou sua capacidade específica. Em contrapartida, ao se comparar com a estrutura de NiCo₂O₄@CoNi-LDH, a retenção de capacidade de carga inferior estimada no material de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH pode ser atribuída a massa efetiva de material aderida no eletrodo.

Conforme descrito nos procedimentos experimentais, a massa de material ativa no eletrodo na formação da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH foi estimada em $\approx 1,10 \text{ mg cm}^{-2}$. Para o material core@shell de NiCo₂O₄@CoNi-LDH a carga de massa aderida no eletrodo foi contabilizada em $\approx 0,80 \text{ mg cm}^{-2}$. Assim, certamente o eletrodo contendo maior massa de material (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) possui maior disponibilidade de sítios eletroativos. Agregado a isso, a presença de íons manganês na estrutura do composto pode melhorar a atividade eletroquímica do material, devido aos seus múltiplos estados redox, o que pode justificar os melhores resultados de capacidade específica estimadas no material de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH. Entretanto, no eletrodo com massa eletroativa superior também existe a possibilidade de desprendimento de material da superfície do substrato durante os ciclos de GCD de longa duração. Assim, nos testes de durabilidade que impõem ao material condições de tensão mecânica severa devido a alta densidade de corrente aplicada (20,0 A g⁻¹) e os longos

ciclos de carga e descarga realizados, a probabilidade de perda de material para a solução eletrolítica pode ser comum, sendo inclusive esse fato observado nos testes de ciclagem da amostra core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ sintetizada neste trabalho.

A **Figura 5.15 A-B** exibe as imagens das células eletroquímicas de trabalho empregadas nos testes de durabilidade das heteroestruturas core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ após os 10.000 ciclos de GCD. Conforme as imagens é visível que após os procedimentos eletroquímicos de longa duração houve desprendimento de material do eletrodo de trabalho para a solução eletrolítica nas duas amostras estudadas. Entretanto, é perceptível que a proporção de massa que se desprende do eletrodo de trabalho para a solução eletrolítica nos testes do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (**Figura 5.15 A**) é muito maior do que a visualizada na célula eletroquímica usada nos testes do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (**Figura 5.15 B**), fato este que pode justificar o resultado de menor retenção de capacidade de carga estimado para o material de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$.

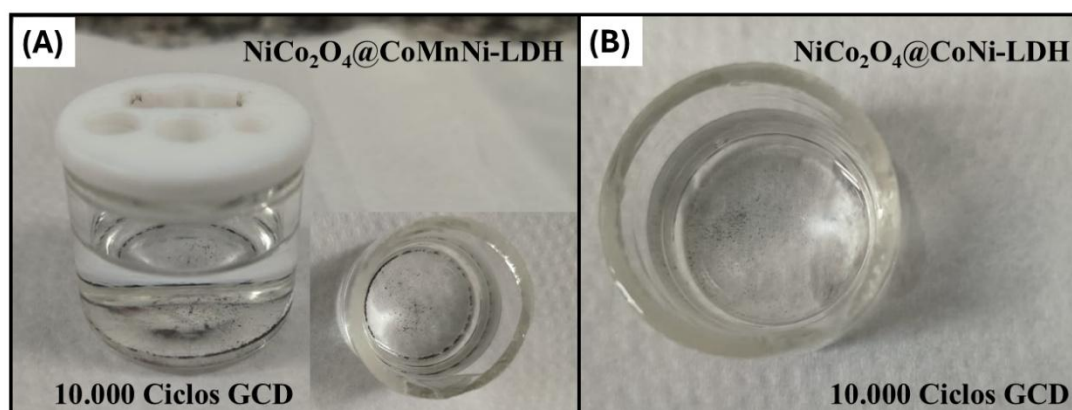


Figura 5.15: Fotografias das células eletroquímicas empregadas nos testes de durabilidade (10.000 ciclos GCD) dos materiais de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ (A) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ (B).

A **Figura 5.16** exibe as curvas voltamétricas adquiridas para os materiais das heteroestruturas core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ antes e após os 10.000 ciclos de GCD. Conforme demonstrado no comparativo dos voltamogramas, a corrente de pico anódica estimada para o material de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ teve uma redução significativa após os 10.000 ciclos de GCD, sendo contabilizado ~ 39% de redução em relação a i_{pa} medida inicialmente. Já para o material core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ a redução da corrente de pico

anódica foi contabilizada em $\sim 15\%$ em relação a i_{pa} mensurada no início dos ciclos. Nesse sentido, a redução mais acentuada da área integrada no voltamograma do material de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ é indicativo da diminuição da capacidade específica desse material, fato que foi relatado nos estudos discutidos anteriormente. Corroborando com este apontamento, os relatos sobre o desprendimento de material do eletrodo de trabalho para a solução eletrolítica, observados na célula eletroquímica nos testes de durabilidade do $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$, podem ser uma das causas que justificam o maior percentual de redução nos índices de capacidade de retenção carga desse material.

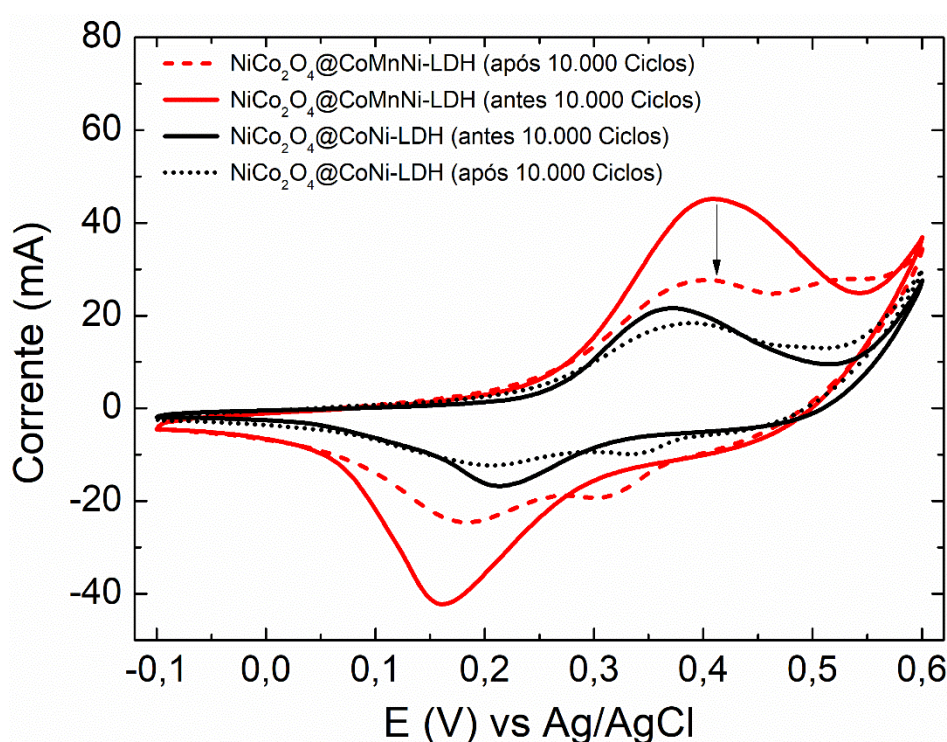


Figura 5.16: Comparativo dos voltamogramas cíclicos, obtidos a 20 mV s^{-1} em $\text{KOH}_{(aq)} 1 \text{ mol L}^{-1}$, para as heteroestruturas core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ antes e após 10.000 ciclos de GCD.

Com o intuito de demonstrar as potencialidades e contribuição do material desenvolvido neste trabalho com a área de armazenamento de energia, o desempenho eletroquímico do material core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ foi comparado a outros materiais de eletrodo baseados em NiCo_2O_4 e CoMnNi-LDH reportados na literatura, conforme mostrado na **Tabela 5.3**.

Tabela 5.3: Comparativo dos desempenhos eletroquímicos de materiais de eletrodo à base de NiCo₂O₄ ou CoMnNi-LDH descritos na literatura.

Material Eletrodo	Eletrólito	Capacidade	Retenção (%)	Ciclos (Corrente)	Ref.
NiCo ₂ O ₄ @NiCo Mn(OH)/NF	KOH (3 mol L ⁻¹)	287,50 mAh g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	92,7%	2.000 (5 A g ⁻¹)	[290]
Fe _{0,3} Ni _{0,7} Co ₂ O ₄ @NiMnCo LDH	KOH (6 mol L ⁻¹)	265,00 mAh g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	92,0%	5.000 (2 A g ⁻¹)	[306]
NiCoMn-OH	KOH (6 mol L ⁻¹)	114,43 mAh g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	93,0%	1.000 (10 A g ⁻¹)	[307]
NiCoMn-OH	KOH (3 mol L ⁻¹)	183,83 mAh g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	70,2%	2.500 (10 A g ⁻¹)	[126]
NiCoMn-LDH	KOH (2 mol L ⁻¹)	227,80 mAh g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	84,0%	1.500 (10 A g ⁻¹)	[288]
NiCo ₂ O ₄ @CoMn Ni-LDH	KOH (1 mol L ⁻¹)	139,42 mAh g ⁻¹ (1 A g ⁻¹)	51,6%	10.000 (20 A g ⁻¹)	Este Trabalho

Analizando os dados apresentados na **Tabela 5.3**, embora a capacidade específica atribuída ao material da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (139,42 mAh g⁻¹) seja menor que a maioria dos trabalhos citados, é primordial considerar os diferentes parâmetros empregados para avaliar completamente seu desempenho, tais como a metodologia de síntese, a concentração do eletrólito, bem como as densidades de correntes aplicadas nos diferentes estudos. Nesse sentido, vale destacar que as altas capacidades específicas registradas pela maioria dos autores citados, foram alcançadas utilizando altas concentrações de eletrólito (KOH 3-6 mol L⁻¹). Conforme já mencionado, a atividade vinculada aos íons OH⁻ é aprimorada em maiores concentrações de KOH, fato que aumenta significativamente a cinética das reações. Apesar disso, altas concentrações de eletrólito também podem levar a uma rápida degradação do material do eletrodo, fato este que pode explicar o motivo pelo qual os testes de estabilidade cíclica dos materiais citados na **Tabela 5.3** não excederam 5.000 ciclos consecutivos de carga-descarga.

Nesse contexto, os testes de durabilidade cíclica da heteroestrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, empregando eletrólito de KOH 1 mol L⁻¹, demonstraram uma durabilidade muito boa do material diante do alto número de

ciclos de carga-descarga ao qual o eletrodo foi submetido (51,6% de retenção de carga ao final de 10.000 ciclos consecutivos de GCD). Ainda, é preciso considerar que as densidades de corrente testadas nos diferentes trabalhos comparados na **Tabela 5.3** foram muito inferiores a densidade aplicada nos testes de durabilidade do material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (20,0 A g⁻¹). Assim, diante das considerações ressaltadas, constata-se que o material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH apresentou competências interessantes que o qualifica como uma possibilidade dentre os vários materiais disponíveis para aplicação em sistemas avançados de armazenamento de energia.

5.6.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada como ferramenta de complementação aos estudos eletroquímicos realizados através das curvas de carga e descarga galvanostática e as análises de voltametria cíclica nos materiais sintetizados neste trabalho. Nesse sentido, as propriedades eletroquímicas dos eletrodos baseados em NiCo₂O₄, CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH puderam ser melhor compreendidas. Para tanto, os espectros de EIS foram obtidos a uma frequência de 0,01 a 10.000 Hz, com amplitude de $\pm 0,01$ V em um potencial de circuito aberto de +0,46 V empregando KOH_(aq) 1 mol L⁻¹ como eletrólito. Para todas as medidas realizadas, inicialmente, as amostras foram submetidas a 50 ciclos voltamétricos consecutivos na velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, a fim de estabilizar os eletrodos analisados.

A **Figura 5.17 A-B** exibe os diagramas de Nyquist (**A**), bem como o circuito elétrico equivalente (**B**) simulado através dos espectros de EIS dos materiais de NiCo₂O₄, CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH. A representação do modelo do circuito elétrico equivalente para estes materiais pode ser dada por: $R_{\Omega}(C_{pc(externa)}/R_{pc(externa)})(C_{pc(interna)}/[R_{pc(interna)}W_s])$, onde nas regiões da superfície externa pode ser localizada a componente R_{Ω} que representa a resistência da solução ôhmica, além de $C_{pc(externa)}$ e $R_{pc(externa)}$ que são atribuídas, respectivamente, a pseudocapacitância e a resistência a transferência de carga devido às reações redox de estado sólido. Ainda, nas regiões da superfície interna são identificadas as componentes de pseudocapacitância $C_{pc(interna)}$ em paralelo com a resistência à transferência de carga ($R_{pc(interna)}$) e o elemento Warburg short (W_s), que representa o

controle de transporte de massa nas regiões da superfície interna envolvendo íons OH⁻, fundamentais para garantir a neutralidade local nos sítios redox eletroativos [251].

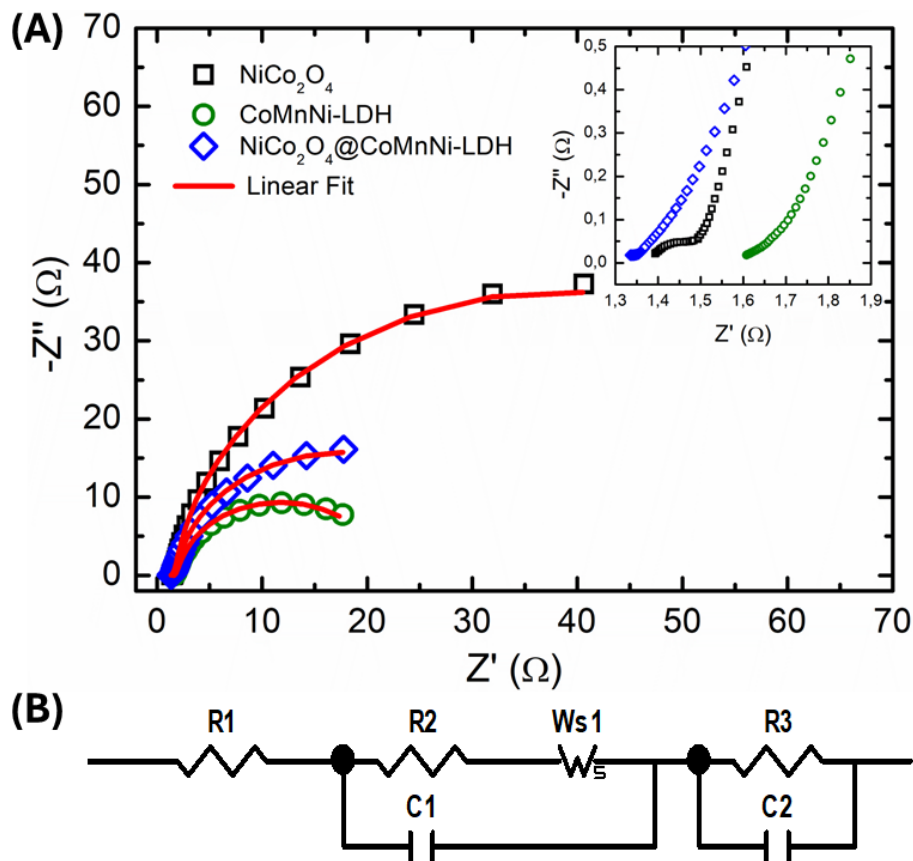


Figura 5.17: Diagrama de Nyquist (A) para NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$. Inserção: Diagrama de Nyquist em altas frequências para NiCo_2O_4 , CoMnNi-LDH e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$. Em (B) modelo de circuito elétrico equivalente simulado para os materiais de eletrodo. Nota para as correspondências: R_1 = resistência da solução (R_Ω); R_2 = resistência a transferência de carga externa; R_3 = resistência a transferência de carga interna; C_1 e C_2 = pseudocapacitância externa e interna, respectivamente; W_{s1} = elemento Warburg short (W_s).

Os diagramas de Nyquist exibidos na **Figura 5.17 A** demonstraram que nos diferentes espectros de impedância podem ser identificados a presença de um semicírculo pequeno e bem sutil nas regiões de alta frequência (detalhe na **Figura 5.17 A**), atribuído as reações redox de estado sólido em regiões de superfície externa. Ainda, é possível verificar que em baixas frequências (regiões de superfície interna) pode ser detectada a componente difusional finita denominada Warburg short, onde a linha reta com inclinação de $\sim 45^\circ$ sofre uma curvatura em direção ao eixo real, indicando que as reações de difusão finita terminam em uma fronteira

transmissiva. Tal condição descreve uma situação em que os íons hidroxilas e elétrons que se difundem podem ser transportados e participar de uma reação de transferência de carga na fronteira permeável. Assim como observado nos espectros de EIS dos materiais estudados no capítulo anterior, o perfil dos diagramas de Nyquist para o CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH também evidenciou um comportamento que remete aos materiais típicos de bateria, sendo perceptível que em regiões de baixa frequência não houve a incidência de uma linha reta quase vertical, característica essa que expressa a diferença entre pseudocapacitores bem-comportados e sistemas semelhantes a baterias.

Na **Figura 5.17 B** é apresentado o circuito elétrico equivalente modelado em consonância com os dados de EIS obtidos experimentalmente, cujo a simulação possibilitou a estimativa dos parâmetros numéricos oriundos das componentes constituintes dos diferentes sistemas, sendo os dados obtidos assegurados pelo valor mínimo de chi-quadrado no ajuste das curvas. Os parâmetros do circuito simulado para a componente de R_{Ω} nas regiões de alta frequência indicaram os valores de 1,39 Ω (NiCo₂O₄), 1,60 Ω (CoMnNi-LDH) e 1,32 Ω (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH). Nas regiões de superfície externa (altas frequências) as simulações do circuito elétrico equivalente demonstraram que o material da estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH apresenta menor valor de resistência a transferência de carga (30 m Ω) em comparação com o CoMnNi-LDH (40 m Ω) e a NiCo₂O₄ (90 m Ω). Tal resultado indica que a heteroestrutura de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH possui uma cinética de reação mais rápida e eficiente na interface eletrodo/eletrolito em comparação aos materiais de CoMnNi-LDH e a NiCo₂O₄.

Nos espectros de EIS nas regiões de média a baixa frequência foram evidenciados os processos redox atribuídos a resistência interna a transferência de carga. Conforme simulado no circuito elétrico, os valores de $R_{pc(interna)}$ encontrados foram 15,00 Ω (CoMnNi-LDH), 27,00 Ω (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) e 58,20 Ω (NiCo₂O₄). Diante dos resultados obtidos evidencia-se que para a componente de resistência a transferência de carga em regiões de superfície interna o material de NiCo₂O₄ exibe maior resistência à transferência de elétrons durante a inserção/extração de íons OH⁻ nos sítios de superfície ativos. Para a heteroestrutura core@shell contendo o hidróxido trimetálico (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) o valor de

resistência interna (regiões de baixas frequências) é intermediário ao que foi obtido para seus constituintes de NiCo₂O₄ e CoMnNi-LDH de maneira isolada.

As condições de aprimoramento da transferência de carga em um determinado material estão intimamente relacionadas a uma redução no valor da resistência a transferência de carga ($R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$), sendo esta inversamente proporcional a chamada constante de velocidade cinética heterogênea ($k^0/\text{cm s}^{-1}$, onde $k^0 \propto 1/R_{ct}$). Nesse sentido, uma menor R_{ct} implica em uma cinética redox mais rápida [308,309].

Para os materiais de CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH os valores simulados para a componente de $R_{pc(\text{interna})}$ demonstraram valores de resistência interna a transferência de carga inferior ao estimado para o material de NiCo₂O₄. Tal constatação demonstra uma cinética redox mais rápida para os materiais contendo o hidróxido trimetálico em sua composição, indicando uma condição que pode propiciar a melhoria do transporte de carga na interface eletrodo/eletrolito. De fato, corroborando com os dados obtidos na EIS, nas análises de CVs e GCD estes materiais demonstraram desempenho eletroquímico superior em relação ao material de NiCo₂O₄.

Em se tratando do material da heteroestrutura de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, a melhora da atividade eletroquímica observada certamente está atrelada a morfologia porosa do LDH trimetálico e aos múltiplos sítios eletroativos disponíveis para as reações que em conjunto com a formação bem-sucedida da estrutura hierárquica tipo core@shell propiciaram um desempenho aprimorado [237]. Tal constatação, coloca este material como um forte candidato na composição de eletrodos em sistemas avançados de armazenamento de energia, concendendo mais opções de materiais eletroativos viáveis e versáteis. Ademais, diante dos resultados analisados, fica comprovado que a metodologia empregada na obtenção dos materiais sintetizados neste trabalho se mostrou altamente eficiente, fornecendo alternativas de compostos aptos a empregabilidade e capazes de colaborar de forma ostensiva com as demandas da área energética.

5.7. CONCLUSÃO

A utilização da técnica de drop-casting para a obtenção da estrutura hierárquica tipo core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH mostrou-se bem-sucedida e

eficiente, sendo as evidências comprovadas pelas caracterizações morfológicas e estruturais, além do desempenho eletroquímico aprimorado atestado para o material. Associada ao tipo de estrutura projetada, o diferencial nos resultados alcançados também pode estar relacionado ao material de CoMnNi-LDH, oriundo da estrutura metal-orgânica de Mn-ZIF-67 usada como molde, cuja síntese propiciou a obtenção de um material trimetálico altamente poroso e com múltiplos sítios eletroativos disponíveis que garantiram a melhoria do transporte de carga.

A investigação e identificação das particularidades relacionadas aos materiais de CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH foram demonstradas nos diferentes procedimentos de caracterização efetivamente realizados ao longo do estudo proposto. Nesse contexto, nas análises das curvas termogravimétricas evidenciou-se que para o material de CoMnNi-LDH os processos de tratamento térmico para aquisição dos eletrodos devem adotar uma temperatura máxima de 230 °C, sendo empregado em todos os procedimentos a temperatura de 220 °C como padrão para garantir a segurança nos processos.

Ainda, mediante os resultados de XRD constatou-se que a síntese do CoMnNi-LDH empregando o Mn-ZIF-67 como precursor foi bem-sucedida, sendo observado picos de difração com perfil completamente diferentes para os dois materiais estudados. No difratograma, o material de Mn-ZIF-67 exibiu uma natureza altamente cristalina, conforme esperado e relatado na literatura para o ZIF-67. Em contraste, o material de CoMnNi-LDH demonstrou picos de difração mais largos e em regiões 2 θ diferentes dos picos de reflexão identificados para o Mn-ZIF-67. A distância basal no plano (003) para o material de CoMnNi-LDH foi estimada em 8,02 Å, valor este que é superior ao estimado para o hidróxido bimetálico de CoNi-LDH (7,62 Å). Tal constatação demonstra o deslocamento do pico de difração indexado ao plano (003) para regiões de menor ângulo 2 θ , fato que sugere uma expansão na rede cristalina provocada pela inserção de íons Mn na estrutura do material, sendo esta evidência benéfica para a melhora da atividade eletroquímica do composto.

As imagens de SEM e TEM demonstraram que o NiCo₂O₄ possui inúmeros nanofios e o material do CoMnNi-LDH exibe uma estrutura de nanocápsulas com morfologia porosa, oca e rugosa, cujas nanopartículas são formadas pela junção de inúmeras nanofolhas ultrafinas que se aglomeram umas sobre as outras. Tais

características indicam que para o CoMnNi-LDH os vários canais nanoporosos podem possibilitar uma melhor difusão de íons e os múltiplos sítios eletroativos podem ampliar a área de superfície eletroativa, aprimorando consequentemente o desempenho eletroquímico desse material. Para a heteroestrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH as imagens de SEM e TEM evidenciaram o recobrimento efetivo dos nanofios de NiCo₂O₄ pelas múltiplas nanofolhas de CoMnNi-LDH. Tal evidência foi comprovada efetivamente na imagem de HRTEM do NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, onde franjas de interferências condizentes aos planos cristalinos (222) do NiCo₂O₄ e (006) da estrutura do CoMnNi-LDH puderam ser identificadas. Em complemento, as análises de SAED demonstraram anéis de difração correlacionados aos planos de reflexão (003) e (006) atribuído ao LDH trimetálico e os planos (111), (220), (311), (222), (400), (511) e (440) relacionados a estrutura do NiCo₂O₄. Nesse contexto, pelas análises das imagens adquiridas constatou-se que a metodologia praticada na obtenção da heteroestrutura core@shell foi assertiva, cabendo ressaltar que as características apontadas são extremamente importantes para o aprimoramento do desempenho do material, onde espera-se que as interações sinérgicas provoquem o aumento da condutividade elétrica e melhora significativa da cinética de reação.

Ademais, por intermédio de espectros de XPS foi constatado a presença dos elementos Ni, Co, Mn, O e C nas amostras de CoMnNi-LDH e estrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH. Ainda, para a amostra de CoMnNi-LDH, assim como identificado para o CoNi-LDH, foi evidenciado a presença do elemento N, sendo este oriundo da estrutura do 2-metilimidazol residual utilizada na síntese do precursor Mn-ZIF-67. Para o NiCo₂O₄ foi identificado nos espectros de pesquisa de XPS picos que estão correlacionados ao Co LMM e Ni LMM, resultante de um processo secundário denominado efeito Auger. Através das análises dos espectros de XPS em alta resolução das amostras de CoMnNi-LDH e heteroestrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH foram identificados os estados de oxidação condizentes ao Ni²⁺/Ni³⁺, Co²⁺/Co³⁺ e Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺. A constatação dos metais em diferentes estados de oxidação demonstra a disponibilidade de múltiplos sítios eletroativos capazes de interferir na atividade eletroquímica dos materiais, favorecendo as reações redox e a cinética de reação por meio de transferências de elétrons

facilitadas, provocando conseqüentemente o aumento da capacidade de armazenamento de carga dos compostos sintetizados.

Os estudos eletroquímicos da heteroestrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH revelaram suas particularidades e ampliaram o entendimento de suas propriedades. As análises por voltametria cíclica demonstraram que a curva voltamétrica obtida para a amostra core@shell contendo o hidróxido trimetálico (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) possui maior área integrada no voltamograma em relação a curva adquirida para a estrutura core@shell contendo o hidróxido bimetálico (NiCo₂O₄@CoNi-LDH). Tal constatação é indicativo de uma capacidade específica superior no NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, podendo essa evidência estar relacionada a constituição da heteroestrutura tipo core@shell, atrelada a estrutura porosa do LDH trimetálico e aos múltiplos sítios eletroativos disponíveis para reação no material em questão. A forte interação atribuída aos materiais constituintes do composto certamente propiciou um aumento significativo na condutividade elétrica e melhora da cinética de reação, condicionada pelo maior acesso do eletrólito aos centros eletroativos, fato este que pode influenciar na estimativa de elevação do desempenho eletroquímico.

Em complemento, os estudos GCD demonstraram que a estrutura core@shell contendo o hidróxido trimetálico (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) exibiu um tempo de carga-descarga superior em comparação com os demais materiais de eletrodos sintetizados neste trabalho. Na curva de descarga em 1,0 A g⁻¹, o material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH apresentou um tempo estimado em 501,90 segundos, sendo sua capacidade específica prevista em 139,42 mAh g⁻¹. Por conseguinte, na simulação das condições de armazenamento de energia e durabilidade de ciclos, esse material entregou uma boa retenção de capacidade de carga (51,6%) após 10.000 ciclos consecutivos de carga e descarga a 20,0 A g⁻¹.

Cabe ainda mencionar que nas análises das curvas de GCD para as heteroestruturas tipo core@shell sintetizadas, constatou-se que a capacidade específica mensurada no NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH (139,42 mAh g⁻¹) foi superior a calculada para o composto de NiCo₂O₄@CoNi-LDH (81,82 mAh g⁻¹). Tal resultado pode ser atribuído a composição multimetálica que beneficiou os processos redox, melhorando a cinética de transferência de carga e a difusão de íons. Por outro lado, nos testes de durabilidade cíclica ao longo de 10.000 ciclos de GCD, a retenção de

capacidade de carga da estrutura core@shell contendo o hidróxido trimetálico (NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH) foi inferior ao valor estimado para o NiCo₂O₄@CoNi-LDH (77,6%). Diante dessa circunstância, provavelmente o episódio constatado está associado ao desprendimento de material eletroativo da superfície do eletrodo, onde observou-se que durante os testes de durabilidade, sob condições de tensão mecânica severa e os longos ciclos de carga-descarga, houve perdas mais acentuadas de material do eletrodo de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH para a solução eletrolítica em comparação ao eletrodo de NiCo₂O₄@CoNi-LDH.

Por fim, os espectros de EIS adquiridos para o CoMnNi-LDH e a heteroestrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, confirmaram um perfil de espectro cujo comportamento é semelhante aos materiais típicos de bateria. As simulações do circuito elétrico equivalente demonstraram que o material core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH apresenta menor valor de resistência a transferência de carga nas regiões de alta frequência quando comparada aos materiais de CoMnNi-LDH e NiCo₂O₄. Nas regiões de baixa frequência, para a heteroestrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH, foi constatado uma resistência a transferência de carga interna inferior ao valor estimado para o material de NiCo₂O₄. Nos eletrodos contendo o hidróxido trimetálico em sua composição a cinética de reação mais rápida e eficiente propiciou a melhoria do transporte de carga na interface eletrodo/eletrolito, corroborando com os resultados das análises de CVs e curvas GCD, cujo desempenho eletroquímico se mostrou superior em relação ao material de NiCo₂O₄.

De maneira geral, os resultados obtidos para a heteroestrutura core@shell de NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH evidenciam claramente que a composição do arranjo ordenado e planejado foi essencial para assegurar um bom desempenho eletroquímico, garantindo a expansão da área de superfície ativa e o aprimoramento das reações redox. A otimização dos processos de sínteses através da inserção dos íons Mn na estrutura do composto, atrelada a proposta da obtenção de uma estrutura core@shell, resultaram em uma cooperação sinérgica capaz de melhorar significativamente as características eletroquímicas gerais do material, o qualificando como uma opção interessante dentre os materiais disponíveis para aplicação em sistemas de armazenamento de energia.

Capítulo 6 – Conclusões

Finais e Perspectivas

Futuras

6. CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os estudos avaliados neste trabalho demonstraram de maneira clara e coerente que a metodologia planejada e executada foi eficiente no seu propósito. Apropriando-se de uma alternativa de otimização de processos de sínteses inovadora, atualizada e centralizada em materiais de alta pontecialidade, aplicados na composição de eletrodos em sistemas de armazenamento de energia, os resultados alcançados direcionam novas pesquisas e servem de embasamento para o desenvolvimento de materiais eletroativos cada vez mais eficientes.

Nesse quesito, a obtenção de materiais baseados em arranjos na forma de heteroestruturas tipo core@shell empregando compostos altamente versáteis, como o NiCo_2O_4 associado a materiais de LDHs oriundos de estruturas de ZIF-67, condicionou a aquisição de eletrodos com propriedades eletroquímicas distintas e altamente benéficas para aplicabilidade no armazenamento de energia, comprovada pelas características gerais dos materiais produzidos e os valores de capacidade específica e retenção de capacidade carga alcançados. Assim, os atributos de melhora da condutividade elétrica, ampliação da área de superfície eletroativa, disponibilidade de múltiplos sítios redox, boa capacidade de carga, estabilidade e durabilidade de ciclos puderam ser demonstradas nos materiais de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ e $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$.

Para trabalhos futuros é interessante um estudo detalhado da influência das proporções de massa de cada material na constituição do eletrodo da heteroestrutura core@shell. Neste trabalho, as proporções de massa de NiCo_2O_4 e LDH aderida no substrato de espuma de Ni foram de 1:1, sendo que no eletrodo de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoNi-LDH}$ foi contabilizado uma massa total de $\approx 0,80 \text{ mg cm}^{-2}$ de material eletroativo e no eletrodo de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ foi estimado uma massa total de $\approx 1,10 \text{ mg cm}^{-2}$ de material aderido ao substrato. Além disso, sugere-se para trabalhos futuros que as proporções do sal metálico de manganês empregado no processo de síntese do material de Mn-ZIF-67 sejam estudadas e otimizadas, uma vez que a concentração de íons Mn na constituição do LDH pode influenciar no seu desempenho eletroquímico. Neste trabalho, o material de Mn-ZIF-67 foi sintetizado empregando sais de cobalto e manganês nas proporções de 50:50, respectivamente. Tais estratégias visam o aprimoramento dos materiais produzidos e a garantia de

desenvolvimento eficiente e contínuo, assegurando a manutenção e colaboração com a área de armazenamento de energia.

Ainda, como sugestão faz-se necessário avaliar as implicações práticas do material de eletrodo baseado na heteroestrutura core@shell de $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{CoMnNi-LDH}$ como constituinte de eletrodos positivos em dispositivos supercapacitores. Tal estratégia visa avaliar seu comportamento eletroquímico, bem como estimar seu desempenho e características operacionais em termos de capacidade de carga e velocidade de absorção ou liberação da energia.

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] I. Hussain, T. Mak, K. Zhang, Boron-Doped Trimetallic Cu-Ni-Co Oxide Nanoneedles for Supercapacitor Application, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 129–141. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02411>.
- [2] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M.D. Bazilian, N. Wagner, R. Gorini, The role of renewable energy in the global energy transformation, *Energy Strateg. Rev.* 24 (2019) 38–50. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>.
- [3] F. Liao, X. Zhao, G. Yang, Q. Cheng, L. Mao, L. Chen, Recent advances on two-dimensional NiFe-LDHs and their composites for electrochemical energy conversion and storage, *J. Alloys Compd.* 872 (2021) 159649. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159649>.
- [4] A. Agrawal, A. Kumar, A. Gaur, Fabrication of robust Fe₂O₃@NiCo₂O₄ core-shell composite with spikey surface for high-performance asymmetric solid-state supercapacitor, *J. Energy Storage* 56 (2022) 105990. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105990>.
- [5] P. Simon, Y. Gogotsi, Perspectives for electrochemical capacitors and related devices, *Nat. Mater.* 19 (2020) 1151–1163. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>.
- [6] J. Li, S. Luo, B. Zhang, J. Lu, W. Liu, Q. Zeng, J. Wan, X. Han, C. Hu, High-performance asymmetric Mn(OH)₂/Fe₂O₃ supercapacitor achieved by enhancing and matching respective properties of cathode and anode materials, *Nano Energy* 79 (2021) 105410. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105410>.
- [7] S. Najib, E. Erdem, Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: Mini review, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 2817–2827. <https://doi.org/10.1039/c9na00345b>.
- [8] T. Nguyen, M. de F. Montemor, Metal Oxide and Hydroxide-Based Aqueous Supercapacitors: From Charge Storage Mechanisms and Functional Electrode Engineering to Need-Tailored Devices, *Adv. Sci.* 6 (2019). <https://doi.org/10.1002/advs.201801797>.
- [9] X. Yin, H. Li, R. Yuan, J. Lu, Metal-organic framework derived hierarchical NiCo₂O₄ triangle nanosheet arrays@SiC nanowires network/carbon cloth for flexible hybrid supercapacitors, *J. Mater. Sci. Technol.* 81 (2021) 162–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.085>.
- [10] S. Zhang, H. Gao, J. Zhou, F. Jiang, Z. Zhang, Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide-modified NiCo₂O₄ nanowire arrays with enhanced reactivity for supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 792 (2019) 474–480. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.402>.
- [11] X. Yin, H. Li, Y. Fu, R. Yuan, J. Lu, Hierarchical core-shell structure of

- NiCo₂O₄ nanosheets@HfC nanowires networks for high performance flexible solid-state hybrid supercapacitor, *Chem. Eng. J.* 392 (2020) 124820. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124820>.
- [12] F. Hekmat, S. Shahrokhian, H. Hosseini, Direct growth of nickel-cobalt oxide nanosheet arrays on carbon nanotubes integrated with binder-free hydrothermal carbons for fabrication of high performance asymmetric supercapacitors, *Compos. Part B Eng.* 172 (2019) 41–53. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.027>.
- [13] Y. Li, X. Han, T. Yi, Y. He, X. Li, Review and prospect of NiCo₂O₄-based composite materials for supercapacitor electrodes, *J. Energy Chem.* 31 (2019) 54–78. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.010>.
- [14] W. Jiang, F. Hu, Q. Yan, X. Wu, Investigation on electrochemical behaviors of NiCo₂O₄ battery-type supercapacitor electrodes: The role of an aqueous electrolyte, *Inorg. Chem. Front.* 4 (2017) 1642–1648. <https://doi.org/10.1039/c7qi00391a>.
- [15] Y. Zhang, Y. Zhang, D. Zhang, L. Sun, Urchin-like NiCo₂O₄ nanoneedles grown on mesocarbon microbeads with synergistic electrochemical properties as electrodes for symmetric supercapacitors, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 9457–9465. <https://doi.org/10.1039/c7dt01654a>.
- [16] M.A. Yewale, R.A. Kadam, N.K. Kaushik, J.R. Koduru, N.B. Velhal, U.T. Nakate, A.A. Jadhavar, N.D. Sali, D.K. Shin, Interconnected plate-like NiCo₂O₄ microstructures for supercapacitor application, *Mater. Sci. Eng. B* 287 (2023) 116072. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116072>.
- [17] H. Wan, L. Li, J. Zhang, X. Liu, H. Wang, H. Wang, Nickel Nanowire@Porous NiCo₂O₄ nanorods arrays grown on nickel foam as efficient pseudocapacitor electrode, *Front. Energy Res.* 5 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00033>.
- [18] N. Zhao, H. Fan, M. Zhang, J. Ma, W. Zhang, C. Wang, H. Li, X. Jiang, X. Cao, Investigating the large potential window of NiCo₂O₄ supercapacitors in neutral aqueous electrolyte, *Electrochim. Acta* 321 (2019) 134681. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134681>.
- [19] T. Kavinkumar, N. Naresh, G. Mathew, B. Neppolian, Urchin-like porous NiCo₂O₄ nanostructure: Morphology control using porous reduced graphene oxide nanosheets for high performance flexible transparent energy storage devices, *J. Alloys Compd.* 891 (2022) 162052. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162052>.
- [20] F. Yu, X. Bai, M. Liang, J. Ma, Recent progress on metal-organic framework-derived porous carbon and its composite for pollutant adsorption from liquid phase, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 126960. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126960>.

- [21] X. Hang, R. Yang, Y. Xue, S. Zheng, Y. Shan, M. Du, J. Zhao, H. Pang, The introduction of cobalt element into nickel-organic framework for enhanced supercapacitive performance, *Chinese Chem. Lett.* 34 (2023) 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.107787>.
- [22] Nobel de Química 2025 premia criadores das estruturas metalorgânicas (MOFs), CRQSP (2025). <https://crqsp.org.br/nobel-de-quimica-2025/> (accessed January 6, 2026).
- [23] The 2025 chemistry prize – MOFs – molecular structures., Nobel Prize (2025). <https://www.nobelprize.org/the-2025-chemistry-prize-mofs-molecular-structures/> (accessed January 6, 2026).
- [24] K. Chhetri, A. Adhikari, J. Kunwar, D. Acharya, R.M. Bhattarai, Y.S. Mok, A. Adhikari, A.P. Yadav, H.Y. Kim, Recent Research Trends on Zeolitic Imidazolate Framework-8 and Zeolitic Imidazolate Framework-67-Based Hybrid Nanocomposites for Supercapacitor Application, *Int. J. Energy Res.* 2023 (2023) 1–46. <https://doi.org/10.1155/2023/8885207>.
- [25] C.Y. Xiao, T.Y. Chen, R.J. Chung, S. Yougbaré, L.Y. Lin, Y.F. Wu, Binder-free synthesis of metal organic framework derived cobalt sulfide on carbon cloth for efficient energy storage devices, *J. Energy Storage* 55 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105622>.
- [26] L. Li, Y. Feng, Y. Qiu, Y. Li, K. Wu, L. Zhu, A three-dimensional bimetallic oxide NiCo_2O_4 derived from ZIF-67 with a cage-like morphology as an electrochemical platform for Hg^{2+} detection, *Microchem. J.* 155 (2020) 104762. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104762>.
- [27] D. Gao, J. Zhu, B. Lyu, J. Ma, Y. Zhou, P. Zhao, S. Guo, Fabrication of coral tentacle-like ZIF-67 derived NiCo-LDH/Ag nanowires on cotton fibers for wearable supercapacitor electrode materials, *J. Alloys Compd.* 960 (2023) 171008. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171008>.
- [28] H. Hu, B. Cai, Y. Jiang, X. Li, J. Wang, L. Wang, X. Yang, W. Lü, $\text{Ni}_3\text{S}_2@\text{NiCo-LDH}$ cross-linked nanosheet arrays on Ni foam for high-performance all-solid-state asymmetric supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 953 (2023) 169869. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169869>.
- [29] S. Wang, C. Xiang, Z. Xiao, F. Xu, L. Sun, Y. Zou, Nickel-molybdenum metal hydroxide wrapped ZIF-67 for supercapacitor applications, *J. Energy Storage* 59 (2023) 106555. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106555>.
- [30] M.U. Tahir, H. Arshad, H. Zhang, Z. Hou, J. Wang, C. Yang, X. Su, Room temperature and aqueous synthesis of bimetallic ZIF derived CoNi layered double hydroxides and their applications in asymmetric supercapacitors, *J. Colloid Interface Sci.* 579 (2020) 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.050>.
- [31] H. Zhang, B. Yan, H. Zhao, J. Qi, C. Zhou, Z. Peng, J. Han, Hollow

- nanostructure boosts the surface capacitive charge storage of NiCo-LDH derived from metal-organic framework for high performance asymmetric supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 896 (2022) 163019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163019>.
- [32] C. Shi, Y. Du, L. Guo, J. Yang, Y. Wang, Construction of interconnected NiCo layered double hydroxides/metal-organic frameworks hybrid nanosheets for high-performance supercapacitor, *J. Energy Storage* 48 (2022) 103961. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.103961>.
- [33] C.F. Jones, L. Resina, F.C. Ferreira, P. Sanjuan-Alberte, T. Esteves, Conductive Core-Shell Nanoparticles: Synthesis and Applications, *J. Phys. Chem. C* 128 (2024) 11083–11100. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02012>.
- [34] J. Yang, Y. Yu, T. Ma, C. Zhang, Q. Wang, Evolution of energy and metal demand driven by industrial revolutions and its trend analysis, *Chinese J. Popul. Resour. Environ.* 19 (2021) 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.cjpre.2021.12.028>.
- [35] J.M. Gonçalves, M.N.T. Silva, K.K. Naik, P.R. Martins, D.P. Rocha, E. Nossol, R.A.A. Munoz, L. Angnes, C.S. Rout, Multifunctional spinel MnCo₂O₄ based materials for energy storage and conversion: a review on emerging trends, recent developments and future perspectives, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 3095–3124. <https://doi.org/10.1039/d0ta11129e>.
- [36] S. Chu, A. Majumdar, Opportunities and challenges for a sustainable energy future, *Nature* 488 (2012) 294–303. <https://doi.org/10.1038/nature11475>.
- [37] C. Wang, W.H. Zhong, Promising sustainable technology for energy storage devices: Natural protein-derived active materials, *Electrochim. Acta* 441 (2023) 141860. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141860>.
- [38] K.O. Oyedotun, J.O. Ighalo, J.F. Amaku, C. Olisah, A.O. Adeola, K.O. Iwuozor, K.G. Akpomie, J. Conradie, K.A. Adegoke, Advances in Supercapacitor Development: Materials, Processes, and Applications, *J. Electron. Mater.* 52 (2023) 96–129. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09987-9>.
- [39] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, S.C. Pillai, Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances, *Catalysts* 10 (2020) 1–73. <https://doi.org/10.3390/catal10090969>.
- [40] Y.Y. How, A. Numan, M.N. Mustafa, R. Walvekar, M. Khalid, N.M. Mubarak, A review on the binder-free electrode fabrication for electrochemical energy storage devices, *J. Energy Storage* 51 (2022) 104324. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104324>.
- [41] D.D. Mohite, S.S. Chavan, P.E. Lokhande, K.B. Sutar, S. Dubal, U. Rednam, B. Ali Al-Asbahi, Y. Anil Kumar, Metal oxide-based nanocomposites as advanced electrode materials for enhancing electrochemical performance of

- Supercapacitors: A comprehensive review, *Mater. Today Proc.* (2024). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.05.001>.
- [42] M.S. Halper, J.C. Ellenbogen, Supercapacitors : A Brief Overview, *Miltre Nanosyst. Gr.* (2006) 1–34.
- [43] A. Afif, S.M. Rahman, A. Tasfiah Azad, J. Zaini, M.A. Islam, A.K. Azad, Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review, *J. Energy Storage* 25 (2019) 100852. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852>.
- [44] M.A. Tahir, N. Arshad, M. Akram, Recent advances in metal organic framework (MOF) as electrode material for super capacitor: A mini review, *J. Energy Storage* 47 (2022) 103530. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103530>.
- [45] S. Subhadarshini, N.K. Peyada, D.K. Goswami, N.C. Das, Review of Battery-type Transition Metal (Cu, Co, and Ni) Oxide Based Electrodes: From Fundamental Science to Fabrication of a Hybrid Supercapacitor Device, *Energy and Fuels* 38 (2024) 11455–11493. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c01460>.
- [46] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5925–5950. <https://doi.org/10.1039/C5CS00580A>.
- [47] A.P. Gomes, Hidróxido Misto de Níquel e Manganês Estabilizado na Fase Alfa: Material Promissor para Dispositivos Eletroquímicos de Armazenamento de Energia, Universidade Federal de Goiás, 2019.
- [48] E.K. Heidari, A. Kamyabi-gol, M.H. Sohi, A. Ataie, Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review, *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.* 51 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2018.01.01>.
- [49] H. Varela, F. Huguenin, M. Malta, R.M. Torresi, Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio, *Quim. Nova* 25 (2002) 287–299. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000200017>.
- [50] A.S. Zica, Desenvolvimento de eletrodos de nanocompósitos de óxido de grafeno e óxidos metálicos para aplicação em supercapacitores, Universidade Federal de Viçosa, 2017.
- [51] B.R.A. Duarte, Desenvolvimento de um BMS para Aplicações de Mobilidade Elétrica, Universidade do Minho, 2013.
- [52] N. Bocchi, L.C. Ferracin, S.R. Biaggio, Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental, *Quim. Nov. Esc.* 11 (2000) 3–9.
- [53] L.A.C. Costa, Estudos Físico-Químicos e Desenvolvimento de Baterias de Inserção de Prótons, Universidade Federal de Minas Gerais, 2020.
- [54] N.C. Pesquero, P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, Materiais cerâmicos de

- p>
inserção aplicados a baterias de íons lítio,
- Cerâmica*
- 54 (2008) 233–244.
- [55] H. Liu, X. Liu, S. Wang, H.K. Liu, L. Li, Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review, *Energy Storage Mater.* 28 (2020) 122–145. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.03.003>.
- [56] H. Pan, Y.S. Hu, L. Chen, Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2338–2360. <https://doi.org/10.1039/c3ee40847g>.
- [57] J.O.G. Posada, A.J.R. Rennie, S.P. Villar, V.L. Martins, J. Marinaccio, A. Barnes, C.F. Glover, D.A. Worsley, P.J. Hall, Aqueous batteries as grid scale energy storage solutions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68 (2017) 1174–1182. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.024>.
- [58] C. Liu, F. Li, M. Lai-Peng, H.M. Cheng, Advanced materials for energy storage, *Adv. Mater.* 22 (2010) 28–62. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>.
- [59] J.M. Gonçalves, M.I. da Silva, H.E. Toma, L. Angnes, P.R. Martins, K. Araki, Trimetallic oxides/hydroxides as hybrid supercapacitor electrode materials: a review, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 10534–10570. <https://doi.org/10.1039/D0TA02939D>.
- [60] G.Z. Chen, Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores, *Int. Mater. Rev.* 62 (2017) 173–202. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1240914>.
- [61] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1189–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.
- [62] X. Chen, R. Paul, L. Dai, Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage, *Natl. Sci. Rev.* 4 (2017) 453–489. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx009>.
- [63] Y.A. Maletin, N.G. Stryzhakova, S.O. Zelinskyi, S.I. Chernukhin, Energy Storage Technologies Based on Electrochemical Double Layer Capacitors: A Review, *Theor. Exp. Chem.* 57 (2021) 311–324. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09700-7>.
- [64] A. Muzaffar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, J. Thirumalai, A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101 (2019) 123–145. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>.
- [65] Y. Wang, K. Xue, C. Yan, Y. Li, X. Zhang, K. Su, P. Ma, S. Wan, J. Lang, Tuning of Ionic Liquid–Solvent Electrolytes for High-Voltage Electrochemical Double Layer Capacitors: A Review, *Batteries* 10 (2024). <https://doi.org/10.3390/batteries10020054>.

- [66] Y. Gogotsi, R.M. Penner, Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?, *ACS Nano* 12 (2018) 2081–2083. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01914>.
- [67] N.R. Chodankar, H.D. Pham, A.K. Nanjundan, J.F.S. Fernando, K. Jayaramulu, D. Golberg, Y.K. Han, D.P. Dubal, True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors, *Small* 16 (2020) 1–35. <https://doi.org/10.1002/sml.202002806>.
- [68] J.W. Long, D. Bélanger, T. Brousse, W. Sugimoto, M.B. Sassin, O. Crosnier, Asymmetric electrochemical capacitors-Stretching the limits of aqueous electrolytes, *MRS Bull.* 36 (2011) 513–522. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.137>.
- [69] A. Noori, M.F. El-Kady, M.S. Rahmanifar, R.B. Kaner, M.F. Mousavi, Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1272–1341. <https://doi.org/10.1039/c8cs00581h>.
- [70] T.H. Le, Y. Kim, H. Yoon, Electrical and electrochemical properties of conducting polymers, *Polymers* (Basel). 9 (2017). <https://doi.org/10.3390/polym9040150>.
- [71] M. Heydari Gharahcheshmeh, K. Chowdhury, Fabrication methods, pseudocapacitance characteristics, and integration of conjugated conducting polymers in electrochemical energy storage devices, *Energy Adv.* 3 (2024) 2668–2703. <https://doi.org/10.1039/d4ya00504j>.
- [72] L.M. Da Silva, R. Cesar, C.M.R. Moreira, J.H.M. Santos, L.G. De Souza, B.M. Pires, R. Vicentini, W. Nunes, H. Zanin, Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials, *Energy Storage Mater.* 27 (2020) 555–590. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.015>.
- [73] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5185–A5189. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>.
- [74] C. Costentin, J.M. Savéant, Energy storage: Pseudocapacitance in prospect, *Chem. Sci.* 10 (2019) 5656–5666. <https://doi.org/10.1039/c9sc01662g>.
- [75] Q. He, N. Lun, Y. Qi, J. Liu, J. Feng, J. Qiu, Y. Bai, Optimizing the Supercapacitive Performance and Cyclability of Ni(OH)₂ by Combining with CuO Concomitant with Mutual Doping, *ChemElectroChem* 6 (2019) 4831–4841. <https://doi.org/10.1002/celec.201901204>.
- [76] L. Aguilera, Y. Leyet, R. Peña-Garcia, E. Padrón-Hernández, R.R. Passos, L.A. Pocrifka, Cabbage-like A-Ni(OH)₂ with a good long-term cycling

- p>stability and high electrochemical performances for supercapacitor applications,
- Chem. Phys. Lett.*
- 677 (2017) 75–79.
- <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.03.084>
- .
- [77] Y. Liu, N. Liu, J. Hu, C. Xu, S. Wang, G. Du, In situ growth of Ni(OH)₂ nanoflakes on Ni foam as binder-free electrode for electrochemical pseudocapacitor, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 585 (2020) 0–5. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/585/1/012200>.
- [78] H. Wang, H. Yi, X. Chen, X. Wang, Facile synthesis of a nano-structured nickel oxide electrode with outstanding pseudocapacitive properties, *Electrochim. Acta* 105 (2013) 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.031>.
- [79] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?, *Science* (80-.). 343 (2014) 1210–1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625>.
- [80] T.S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019). <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>.
- [81] W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia, J. Liu, Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects, *Adv. Sci.* 4 (2017) 1–21. <https://doi.org/10.1002/advs.201600539>.
- [82] T. Wang, H.C. Chen, F. Yu, X.S. Zhao, H. Wang, Boosting the cycling stability of transition metal compounds-based supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 16 (2019) 545–573. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.007>.
- [83] J. Zhang, K. Xiao, T. Zhang, G. Qian, Y. Wang, Y. Feng, Porous nickel-cobalt layered double hydroxide nanoflake array derived from ZIF-L-Co nanoflake array for battery-type electrodes with enhanced energy storage performance, *Electrochim. Acta* 226 (2017) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.195>.
- [84] J. Chang, S. Zang, Y. Wang, C. Chen, D. Wu, F. Xu, K. Jiang, Z. Bai, Z. Gao, Co₃O₄@Ni₃S₄ heterostructure composite constructed by low dimensional components as efficient battery electrode for hybrid supercapacitor, *Electrochim. Acta* 353 (2020) 136501. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136501>.
- [85] A. Brisse, P. Stevens, G. Toussaint, O. Crosnier, T. Brousse, Ni(OH)₂ and NiO Based Composites: Battery Type Electrode Materials for Hybrid Supercapacitor Devices, *Materials* (Basel). 11 (2018) 1178. <https://doi.org/10.3390/ma11071178>.
- [86] A.P. Gomes, J.M. Gonçalves, K. Araki, P.R. Martins, Enhancement of Stability and Specific Charge Capacity of Alpha-Ni(OH)₂ by Mn(II)

- Isomorphic Substitution, *Energy Technol.* 7 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/ente.201800980>.
- [87] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, I. Honma, Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO₂ electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7444–7452. <https://doi.org/10.1021/ja0681927>.
- [88] Q. Wei, R.H. DeBlock, D.M. Butts, C. Choi, B. Dunn, Pseudocapacitive Vanadium-based Materials toward High-Rate Sodium-Ion Storage, *Energy Environ. Mater.* 3 (2020) 221–234. <https://doi.org/10.1002/eem2.12131>.
- [89] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>.
- [90] C.G. Real, R. Vicentini, W.G. Nunes, A.M. Pascon, F.A. Campos, L.M. Da Silva, R.G. Freitas, H. Zanin, Analyses of dispersive effects and the distributed capacitance in the time and frequency domains of activated carbon nanofiber electrodes as symmetric supercapacitors, *Electrochim. Acta* 402 (2022) 139299. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139299>.
- [91] V.J. Mane, S.B. Kale, S.B. Ubale, V.C. Lokhande, C.D. Lokhande, Enhanced specific energy of silver-doped MnO₂/graphene oxide electrodes as facile fabrication symmetric supercapacitor device, *Mater. Today Chem.* 20 (2021) 100473. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100473>.
- [92] Z. S. Iro, A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 10628–10643. <https://doi.org/10.20964/2016.12.50>.
- [93] S. De, C.K. Maity, S. Sahoo, G.C. Nayak, Polyindole Booster for Ti₃C₂T_xMXene Based Symmetric and Asymmetric Supercapacitor Devices, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 3712–3723. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00142>.
- [94] Z. Fang, M. Xu, Q. Li, M. Qi, T. Xu, Z. Niu, N. Qu, J. Gu, J. Wang, D. Wang, Over-Reduction-Controlled Mixed-Valent Manganese Oxide with Tunable Mn²⁺/Mn³⁺ Ratio for High-Performance Asymmetric Supercapacitor with Enhanced Cycling Stability, *Langmuir* 37 (2021) 2816–2825. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03580>.
- [95] Z. Jiao, Y. Chen, M. Du, M. Demir, F. Yan, W. Xia, Y. Zhang, C. Wang, M. Gu, X. Zhang, J. Zou, 3D hollow NiCo LDH nanocages anchored on 3D CoO sea urchin-like microspheres: A novel 3D/3D structure for hybrid supercapacitor electrodes, *J. Colloid Interface Sci.* 633 (2023) 723–736. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.11.131>.
- [96] Y. Li, F. Tang, R. Wang, C. Wang, J. Liu, Novel Dual-Ion Hybrid Supercapacitor Based on a NiCo₂O₄ Nanowire Cathode and MoO₂ –C Nanofilm Anode, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 30232–30238.

- <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10249>.
- [97] J. Lang, X. Zhang, B. Liu, R. Wang, J. Chen, X. Yan, The roles of graphene in advanced Li-ion hybrid supercapacitors, *J. Energy Chem.* 27 (2018) 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.020>.
- [98] W. Fan, F. Wang, X. Xiong, B. Song, T. Wang, X. Cheng, Z. Zhu, J. He, Y. Liu, Y. Wu, Recent advances in functional materials and devices for Zn-Ion hybrid supercapacitors, *NPG Asia Mater.* 16 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41427-024-00537-9>.
- [99] S. Sahoo, K.Y. Wickramathilaka, E. Njeri, D. Silva, S.L. Suib, A review on transition metal oxides in catalysis, *Front. Chem.* 12 (2024) 1–14. <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1374878>.
- [100] B. Myrthong, S. Ansari, R.B. Choudhary, Bimetallic oxide-conducting polymer composites for robust supercapacitor performance and applications: A review, *J. Energy Storage* 117 (2025) 116182. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.116182>.
- [101] D. Shriver, M. Weller, J. Rourke, T. Overton, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 6 edition, Great Britain, 2014.
- [102] D. Cai, B. Liu, D. Wang, L. Wang, Y. Liu, H. Li, Y. Wang, Q. Li, T. Wang, Construction of unique NiCo₂O₄ nanowire@CoMoO₄ nanoplate core/shell arrays on Ni foam for high areal capacitance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 4954–4960. <https://doi.org/10.1039/c3ta14351a>.
- [103] Y. Wang, D. Liu, K. Cao, In situ construction of porous NiCo₂O₄ /Ni foam electrodes for high-performance energy storage applications, *J. Porous Mater.* 25 (2018) 565–570. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0469-z>.
- [104] L. Ma, Z. Chang, L. Guo, T. Li, G. Li, K. Wang, String-like core-shell ZnCo₂O₄@NiWO₄ nanowire/nanosheet arrays on Ni foam for binder-free supercapacitor electrodes, *Ionics (Kiel)*. 26 (2020) 2537–2547. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03380-z>.
- [105] Y. Wang, S. Li, J. Sun, Y. Zhang, H. Chen, C. Xu, Simple solvothermal synthesis of magnesium cobaltite microflowers as a battery grade material with high electrochemical performances, *Ceram. Int.* 45 (2019) 14642–14651. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.183>.
- [106] Q. Wang, B. Liu, X. Wang, S. Ran, L. Wang, D. Chen, G. Shen, Morphology evolution of urchin-like NiCo₂O₄ nanostructures and their applications as pseudocapacitors and photoelectrochemical cells, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 21647–21653. <https://doi.org/10.1039/c2jm34705a>.
- [107] Y. Tarpoudi Baheri, A.M. Homayounfard, A review of synthesis strategies for nickel cobaltite-based composites in supercapacitor applications, *Synth. Sinter.* 4 (2024) 41–53. <https://doi.org/10.53063/synsint.2024.41209>.

- [108] P. Zhang, J. Zhou, W. Chen, Y. Zhao, X. Mu, Z. Zhang, X. Pan, E. Xie, Constructing highly-efficient electron transport channels in the 3D electrode materials for high-rate supercapacitors: The case of $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{NiMoO}_4$ hierarchical nanostructures, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 687–695. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.131>.
- [109] Y.Y. Kannangara, S. Karunaratne, W.P.S.L. Wijesinghe, C. Sandaruwan, C.R. Ratwani, A.R. Kamali, A.M. Abdelkader, The electrochemical performance of various NiCo_2O_4 nanostructures in hybrid supercapacitors: Investigating the impact of crystalline defects, *J. Energy Storage* 84 (2024) 110717. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110717>.
- [110] A.L. Yan, W.D. Wang, B.Q. Wang, X.C. Wang, J.P. Cheng, Core-shell structured $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanowires on nickel foam for supercapacitors, *J. Electroanal. Chem.* 907 (2022) 116061. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116061>.
- [111] R. Mehek, N. Iqbal, T. Noor, M.Z.B. Amjad, G. Ali, K. Vignarooban, M.A. Khan, Metal-organic framework based electrode materials for lithium-ion batteries: a review, *RSC Adv.* 11 (2021) 29247–29266. <https://doi.org/10.1039/d1ra05073g>.
- [112] S. Khokhar, H. Anand, P. Chand, Current advances of nickel based metal organic framework and their nanocomposites for high performance supercapacitor applications: A critical review, *J. Energy Storage* 56 (2022) 105897. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105897>.
- [113] R.C.G. Frem, G. Arroyos, J.B. Da Silva Flor, R.C. Alves, G.N. Lucena, C.M. Da Silva, M.F. Coura, MOFs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials, *Quim. Nova* 41 (2018) 1178–1191. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>.
- [114] T. Mehtab, G. Yasin, M. Arif, M. Shakeel, R.M. Korai, M. Nadeem, N. Muhammad, X. Lu, Metal-organic frameworks for energy storage devices: Batteries and supercapacitors, *J. Energy Storage* 21 (2019) 632–646. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.12.025>.
- [115] F. Cao, M. Gan, L. Ma, X. Li, F. Yan, M. Ye, Y. Zhai, Y. Zhou, Hierarchical sheet-like Ni–Co layered double hydroxide derived from a MOF template for high-performance supercapacitors, *Synth. Met.* 234 (2017) 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.11.001>.
- [116] W. Du, Y.L. Bai, J. Xu, H. Zhao, L. Zhang, X. Li, J. Zhang, Advanced metal-organic frameworks (MOFs) and their derived electrode materials for supercapacitors, *J. Power Sources* 402 (2018) 281–295. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.023>.
- [117] Z. Chen, R. Wang, T. Ma, J. Wang, Y. Duan, Z. Dai, J. Xu, H. Wang, J. Yuan, H. Jiang, Y. Yin, X. Li, M. Gao, S. Yu, Large-Area Crystalline Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films, *Angew. Chemie* 133 (2021) 14243–

14249. <https://doi.org/10.1002/ange.202104366>.
- [118] C. Duan, Y. Yu, H. Hu, Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis, *Green Energy Environ.* 7 (2022) 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.023>.
- [119] Z. Zheng, Z. Rong, H.L. Nguyen, O.M. Yaghi, Structural Chemistry of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Inorg. Chem.* 62 (2023) 20861–20873. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02322>.
- [120] D. Matatagui, A. Sainz-Vidal, I. Gràcia, E. Figueras, C. Cané, J. Saniger, Improving Sensitivity of a Chemoresistive Hydrogen Sensor by Combining ZIF-8 and ZIF-67 Nanocrystals, in: *Proceedings, MDPI, Basel Switzerland*, 2017: p. 462. <https://doi.org/10.3390/proceedings1040462>.
- [121] H. Gong, S. Bie, J. Zhang, X. Ke, X. Wang, J. Liang, N. Wu, Q. Zhang, C. Luo, Y. Jia, In Situ Construction of ZIF-67-Derived Hybrid Tricobalt Tetraoxide@Carbon for Supercapacitor, *Nanomaterials* 12 (2022) 1–13. <https://doi.org/10.3390/nano12091571>.
- [122] C. Zhang, J. Li, L. Shu, Y. Zhao, Y. Zhang, Y. Wen, H. Qin, Design of rod-like NiCo_2O_4 with nanostructure derived from ZIF-67 as excellent material for supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.* 16 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.20964/2021.04.17>.
- [123] G. Liu, H. Zhang, J. Li, Y. Liu, M. Wang, Ultrathin nanosheets-assembled NiCo_2S_4 nanocages derived from ZIF-67 for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 9666–9678. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03536-2>.
- [124] Q. Wang, X. Wang, H. He, W. Chen, ZIF-67 derived hollow OCS/ NiCo -LDH nanocages as binder-free electrodes for high performance supercapacitors, *Appl. Clay Sci.* 198 (2020) 105820. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105820>.
- [125] T.K. Ghosh, D.L. Singh, V. Mishra, M.K. Sahoo, G. Ranga Rao, Design of ZIF-67 nanoflake derived NiCo -LDH/rGO hybrid nanostructures for aqueous symmetric supercapattery application under alkaline condition, *Nanotechnology* 33 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac7fa4>.
- [126] Y. Du, G. Li, M. Chen, X. Yang, L. Ye, X. Liu, L. Zhao, Hollow nickel-cobalt-manganese hydroxide polyhedra via MOF templates for high-performance quasi-solid-state supercapacitor, *Chem. Eng. J.* 378 (2019) 122210. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122210>.
- [127] G. Zeinolabedinpour, M. Arvand, H.Z. Mousavi, Low-temperature synthesis of amorphous CuCoSn -hydroxide based on ZIF-67 as new electrode material for high-performance quasi-solid-state asymmetric supercapacitor applications, *J. Phys. Chem. Solids* 199 (2025) 112524. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.112524>.

- [128] R. Ahmad, N. Iqbal, T. Noor, Development of ZIF-derived nanoporous carbon and cobalt sulfide-based electrode material for supercapacitor, *Materials* (Basel). 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12182940>.
- [129] Z. Zhang, R. Zhang, N. Ma, E. Picheau, L.K. Shrestha, W. Zhou, X. Liu, Y. Sugahara, T. Sasaki, R. Ma, Hierarchical Structure Design of ZIF-Derived CoNiFe LDH Nanocages Grown on Ag Nanowires as High-Performance Cathode for Zn-Air Batteries, *Small* 21 (2025) 1–11. <https://doi.org/10.1002/sml.202502344>.
- [130] X. Zheng, X. Han, X. Zhao, J. Qi, Q. Ma, K. Tao, L. Han, Construction of Ni-Co-Mn layered double hydroxide nanoflakes assembled hollow nanocages from bimetallic imidazolate frameworks for supercapacitors, *Mater. Res. Bull.* 106 (2018) 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.06.005>.
- [131] G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1143–1162. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016>.
- [132] N.J. Martins, L.R.S. Barbosa, V.E.P. Cota, H.A.J.L. Mourão, Ti-Layered materials applied in photocatalytic processes, *Quim. Nova* 45 (2022) 594–607. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170855>.
- [133] G. George, A.M. Ealias, M.P. Saravanakumar, Advancements in textile dye removal: a critical review of layered double hydroxides and clay minerals as efficient adsorbents, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 31 (2024) 12748–12779. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32021-w>.
- [134] Y. Jiang, Z. Shen, C.S. Tang, B. Shi, Synthesis and application of waste-based layered double hydroxide: A review, *Sci. Total Environ.* 903 (2023) 166245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166245>.
- [135] M. V. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J. Solid State Chem.* 269 (2019) 494–506. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>.
- [136] V.R.R. Cunha, A.M. da C. Ferreira, V.R.L. Constantino, J. Tronto, J.B. Valim, Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico, *Quim. Nova* 33 (2010) 159–171. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100029>.
- [137] E.L. Crepaldi, J.B. Valim, Hidroxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações, *Quim. Nova* 21 (1998) 300–311.
- [138] I.A. Abdallah, S.F. Hammad, A. Bedair, R.M. Abdelhameed, M. Locatelli, F.R. Mansour, Applications of layered double hydroxides in sample preparation: A review, *Microchem. J.* 192 (2023) 108916. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108916>.
- [139] J. Qu, Q. Zhang, X. Li, X. He, S. Song, Mechanochemical approaches to

- synthesize layered double hydroxides: A review, *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.018>.
- [140] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.
- [141] K. Abderrazek, N. Frini Srasra, E. Srasra, Synthesis and Characterization of [Zn-Al] Layered Double Hydroxides: Effect of the Operating Parameters, *J. Chinese Chem. Soc.* 64 (2017) 346–353. <https://doi.org/10.1002/jccs.201600258>.
- [142] G. Rathee, A. Puertas-Segura, J. Blair, J. Rathee, T. Tzanov, Quantum dots@layered double hydroxides: Emerging nanocomposites for multifaceted applications, *Prog. Mater. Sci.* 150 (2025) 101403. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101403>.
- [143] Y. Huang, C. Liu, S. Rad, H. He, L. Qin, A Comprehensive Review of Layered Double Hydroxide-Based Carbon Composites as an Environmental Multifunctional Material for Wastewater Treatment, *Processes* 10 (2022). <https://doi.org/10.3390/pr10040617>.
- [144] J. Wei, Z. Gao, Y. Song, W. Yang, J. Wang, Z. Li, T. Mann, M. Zhang, L. Liu, Solvothermal synthesis of Li-Al layered double hydroxides and their electrochemical performance, *Mater. Chem. Phys.* 139 (2013) 395–402. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.12.005>.
- [145] H. Chu, Y. Zhu, T. Fang, J. Hua, S. Qiu, H. Liu, L. Qin, Q. Wei, Y. Zou, C. Xiang, F. Xu, L. Sun, Solvothermal synthesis of cobalt nickel layered double hydroxides with a three-dimensional nano-petal structure for high-performance supercapacitors, *Sustain. Energy Fuels* 4 (2019) 337–346. <https://doi.org/10.1039/c9se00712a>.
- [146] P.S. Jijoe, S.R. Yashas, H.P. Shivaraju, Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 2643–2661. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01200-3>.
- [147] Z. Zhang, H. Huo, L. Wang, S. Lou, L. Xiang, B. Xie, Q. Wang, C. Du, J. Wang, G. Yin, Stacking fault disorder induced by Mn doping in Ni(OH)₂ for supercapacitor electrodes, *Chem. Eng. J.* 412 (2021) 128617. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128617>.
- [148] D. Wang, J. Li, D. Zhang, T. Liu, N. Zhang, L. Chen, X. Liu, R. Ma, G. Qiu, Layered Co–Mn hydroxide nanoflakes grown on carbon cloth as binder-free flexible electrodes for supercapacitors, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 3784–3792. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9696-3>.
- [149] H. Zhou, X. Sha, F. Zeng, X. Wu, M. Yu, Z. Shi, X. Zhang, X. Song, C. Jiang, A ZIF-67 derived NiCo-LDH nanosheet-nanourchin 3D hierarchical

- nanostructure for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 12 (2024) 20191–20201. <https://doi.org/10.1039/d4ta02456g>.
- [150] Z. Sheng, X. Lin, H. Gao, L. Huang, Y. Zhang, Y. Zhao, H. Wei, C. Wang, D. Xu, Y. Wang, Synthesis of hollow carbon-incorporated NiCoM (M = Mn, Cu, Zn) layered double hydroxide nanocages for hybrid supercapacitors, *Int. J. Hydrogen Energy* 47 (2022) 29195–29206. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.246>.
- [151] Y. Zang, H. Luo, H. Zhang, H. Xue, Polypyrrole Nanotube-Interconnected NiCo-LDH Nanocages Derived by ZIF-67 for Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 1189–1198. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02465>.
- [152] R.S. Kate, S.A. Khalate, R.J. Deokate, Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review, *J. Alloys Compd.* 734 (2018) 89–111. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.262>.
- [153] Q. Yang, Y. Liu, L. Xiao, M. Yan, H. Bai, F. Zhu, Y. Lei, W. Shi, Self-templated transformation of MOFs into layered double hydroxide nanoarrays with selectively formed Co₉S₈ for high-performance asymmetric supercapacitors Qingjun, *Chem. Eng. J.* 354 (2018) 716–726. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.091>.
- [154] M. Xu, H. Guo, R. Xue, M. Wang, N. Wu, X. Wang, J. Zhang, T. Zhang, W. Yang, Sandwich-like GO@Co(OH)₂/PANI derived from MOFs as high-performance electrode for supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 863 (2021) 157699. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157699>.
- [155] S.A. Al Kiey, H.N. Abdelhamid, Metal-organic frameworks (MOFs)-derived Co₃O₄@N-doped carbon as an electrode materials for supercapacitor, *J. Energy Storage* 55 (2022) 105449. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105449>.
- [156] G. Lee, W. Na, J. Kim, S. Lee, J. Jang, Improved electrochemical performances of MOF-derived Ni-Co layered double hydroxide complexes using distinctive hollow-in-hollow structures, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 17637–17647. <https://doi.org/10.1039/c9ta05138d>.
- [157] Z. Zhao, H. Duan, H. Pang, R. Zhu, A Hierarchically Porous ZIF@LDH Core-Shell Structure for High-Performance Supercapacitors, *Chem. - An Asian J.* 16 (2021) 845–849. <https://doi.org/10.1002/asia.202100087>.
- [158] X. Zheng, Y. Sun, S. Jin, M. Xu, Y. Ding, F. Chen, T. Yang, Q. Zhang, X. Zheng, H. Chen, Sulfidation of ZIF-Derived Core-Shell NiCo LDH/Ni MOF Heterostructure toward Supercapacitor Electrodes with Enhanced Performance, *Batteries* 8 (2022). <https://doi.org/10.3390/batteries8110241>.
- [159] X. Yin, H. Li, R. Yuan, J. Lu, Hierarchical self-supporting sugar gourd-shape MOF-derived NiCo₂O₄ hollow nanocages@SiC nanowires for high-performance flexible hybrid supercapacitors, *J. Colloid Interface Sci.* 586

- (2021) 219–232. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.086>.
- [160] J.J. Zhou, X. Han, K. Tao, Q. Li, Y.L. Li, C. Chen, L. Han, Shish-kebab type $\text{MnCo}_2\text{O}_4@\text{Co}_3\text{O}_4$ nanoneedle arrays derived from MnCo-LDH@ZIF-67 for high-performance supercapacitors and efficient oxygen evolution reaction, *Chem. Eng. J.* 354 (2018) 875–884. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.102>.
- [161] D. Malavekar, S. Pujari, S. Jang, S. Bachankar, J.H. Kim, Recent Development on Transition Metal Oxides-Based Core–Shell Structures for Boosted Energy Density Supercapacitors, *Small* 20 (2024) 1–48. <https://doi.org/10.1002/sml.202312179>.
- [162] Mansi, V. Shrivastav, P. Dubey, S. Sundriyal, U.K. Tiwari, A. Deep, Recent advances on core-shell metal-organic frameworks for energy storage applications: Controlled assemblies and design strategies, *Coord. Chem. Rev.* 499 (2024) 215497. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215497>.
- [163] A. Spoială, C.-I. Ilie, L.N. Crăciun, D. Ficai, A. Ficai, E. Andronescu, Magnetite-Silica Core/Shell Nanostructures: From Surface Functionalization towards Biomedical Applications—A Review, *Appl. Sci.* 11 (2021) 11075. <https://doi.org/10.3390/app112211075>.
- [164] M. Shobeiri, K. Tahmasebi, S.M.A. Hosseini, Urchin-Like $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Ni}_3\text{S}_2$ Core/Shell Nanostructure as Supercapacitor Electrode, *J. Electron. Mater.* 52 (2023) 6416–6424. <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10621-5>.
- [165] Q. Dong, X. Li, Y. Duan, Q. Tian, X. Liang, Y. Zhu, L. Tian, J. Wang, A. Sial, Y. Cui, K. Zhao, C. Wang, Recent advances in core-shell organic framework-based photocatalysts for energy conversion and environmental remediation, *J. Energy Chem.* 95 (2024) 168–199. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.03.042>.
- [166] N. Baig, M. Sajid, T.A. Saleh, Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 111 (2019) 47–61. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.044>.
- [167] J.M. Gonçalves, M.I. da Silva, M. Hasheminejad, H.E. Toma, K. Araki, P.R. Martins, L. Angnes, Recent Progress in Core@Shell Sulfide Electrode Materials for Advanced Supercapacitor Devices, *Batter. Supercaps* 4 (2021) 1397–1427. <https://doi.org/10.1002/batt.202100017>.
- [168] A. Shafiee, N. Rabiee, S. Ahmadi, M. Baneshi, M. Khatami, S. Iravani, R.S. Varma, Core–Shell Nanophotocatalysts: Review of Materials and Applications, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (2022) 55–86. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03714>.
- [169] S. Das, J. Pérez-Ramírez, J. Gong, N. Dewangan, K. Hidajat, B.C. Gates, S. Kawi, Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO_2 , *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 2937–3004. <https://doi.org/10.1039/c9cs00713j>.

- [170] W. Fu, C. Zhao, W. Han, Y. Liu, H. Zhao, Y. Ma, E. Xie, Cobalt sulfide nanosheets coated on NiCo₂S₄ nanotube arrays as electrode materials for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 10492–10497. <https://doi.org/10.1039/C5TA00742A>.
- [171] M. Yang, X. Wang, Y. Chen, Y. Du, S. Zou, A. Emin, X. Song, Y. Fu, Y. Li, J. Li, D. He, NiCo₂O₄ nanowire-supported NiCoMnS₄ nanosheets on carbon cloth as a flexible cathode for high-performance aqueous supercapacitors, *Electrochim. Acta* 398 (2021) 139324. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139324>.
- [172] W. Wu, P. Xia, Y. Xuan, R. Yang, M. Chen, D. Jiang, Hierarchical CoO@Ni(OH)₂ core-shell heterostructure arrays for advanced asymmetric supercapacitors, *Nanotechnology* 31 (2020) 405705. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab99f2>.
- [173] W.Q. Chen, J. Wang, K.Y. Ma, M. Li, S.H. Guo, F. Liu, J.P. Cheng, Hierarchical NiCo₂O₄@Co-Fe LDH core-shell nanowire arrays for high-performance supercapacitor, *Appl. Surf. Sci.* 451 (2018) 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.254>.
- [174] J.J. Zhou, Q. Li, C. Chen, Y.L. Li, K. Tao, L. Han, Co₃O₄@CoNi-LDH core/shell nanosheet arrays for high-performance battery-type supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 350 (2018) 551–558. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.023>.
- [175] X. Wang, F. Huang, F. Rong, P. He, R. Que, S.P. Jiang, Unique MOF-derived hierarchical MnO₂ nanotubes@NiCo-LDH/CoS₂ nanocage materials as high performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 12018–12028. <https://doi.org/10.1039/c9ta01951k>.
- [176] A. Elsonbaty, M. Harb, M. Soliman, S. Ebrahim, A. Eltahan, Metal organic framework/layer double hydroxide/graphene oxide nanocomposite supercapacitor electrode, *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0030311>.
- [177] L.M. Da Silva, J.P.A. dos Santos, R. Vicentini, J.P.J. de Oliveira, G. Doubek, H. Zanin, Dissipative effects in nonideal supercapacitors and batteries, *J. Energy Storage* 69 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107985>.
- [178] M. Ionashiro, Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial, Giz Editorial, 2005.
- [179] K. Chen, S. Bai, H. Li, Y. Xue, X. Zhang, M. Liu, J. Jia, The Co₃O₄ catalyst derived from ZIF-67 and their catalytic performance of toluene, *Appl. Catal. A Gen.* 599 (2020) 117614. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117614>.
- [180] F.S. Butt, M. Safdar, A. Lewis, N.A. Mazlan, N. Radacsi, X. Fan, H. Arellano-García, Y. Huang, Superhydrophobic ZIF-67 with exceptional hydrostability, *Mater. Today Adv.* 20 (2023) 100448. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2023.100448>.

- [181] G. Fan, H. Wang, X. Xiang, F. Li, Co-Al mixed metal oxides/carbon nanotubes nanocomposite prepared via a precursor route and enhanced catalytic property, *J. Solid State Chem.* 197 (2013) 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.016>.
- [182] Y. Li, Y. Yang, D. Chen, Z. Luo, W. Wang, Y. Ao, L. Zhang, Z. Yan, J. Wang, Liquid-phase catalytic oxidation of limonene to carvone over Zif-67(Co), *Catalysts* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9040374>.
- [183] S. He, Z. Li, J. Wang, P. Wen, J. Gao, L. Ma, Z. Yang, S. Yang, MOF-derived $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ composite microspheres for high-performance supercapacitors, *RSC Adv.* 6 (2016) 49478–49486. <https://doi.org/10.1039/c6ra03992h>.
- [184] T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, P.Y. Gorobtsov, A.S. Nikitin, A.G. Muradova, Y.M. Tokunov, S.G. Kalinin, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, Synthesis and Printing Features of a Hierarchical Nanocomposite Based on Nickel–Cobalt LDH and Carbonate Hydroxide Hydrate as a Supercapacitor Electrode, *Appl. Sci.* 13 (2023) 1–15. <https://doi.org/10.3390/app13105844>.
- [185] A.P.F. Albers, F.G. Melchades, R. Machado, J.B. Baldo, A.O. Boschi, Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X, *Cerâmica* 48 (2002) 34–37. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132002000100008>.
- [186] A. de C. Vieira, Síntese, Caracterização e Aplicação de Hidróxidos Duplos Lamelares, Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.
- [187] F.A.B. Erdócia, Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld, Universidade Federal do Pará, 2011.
- [188] W.D. Callister Jr, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: An introduction*, 8th ed, United States of America, 1940.
- [189] A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Second ed, John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [190] G. Marimuthu, G. Palanisamy, T. Pazhanivel, G. Bharathi, M.M. Cristopher, K. Jeyadheepan, Nanorod like NiCo_2O_4 nanostructure for high sensitive and selective ammonia gas sensor, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 1951–1959. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02714-x>.
- [191] S. Kaushik, P. Chand, S. Sharma, High-performance pristine ZIF-67 asymmetric supercapacitor device with excellent energy and power density for energy storage application, *Electrochim. Acta* 497 (2024) 144565. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144565>.
- [192] M. Jamshaid, S. Jabeen, M. Mohany, S.S. Al-rejaie, S. Aghayeva, S. Atta, A. Shaheen, S. Shoaib, A. Shah, A. Ur, Synergistic photodegradation of moxifloxacin with BiFeO_3 @ZIF-67 heterojunction co-catalyst, *J. Mol. Struct.*

- 1318 (2024) 139332. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.139332>.
- [193] S. Yang, Z. Zhang, J. Zhou, Z. Sui, X. Zhou, Hierarchical NiCo LDH-rGO/Ni Foam Composite as Electrode Material for High-Performance Supercapacitors, *Trans. Tianjin Univ.* 25 (2019) 266–275. <https://doi.org/10.1007/s12209-018-0180-4>.
- [194] T. Kokulnathan, T.J. Wang, F. Ahmed, N. Arshi, Fabrication of flower-like nickel cobalt-layered double hydroxide for electrochemical detection of carbendazim, *Surfaces and Interfaces* 36 (2023) 102570. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102570>.
- [195] Y. He, X. Zhang, J. Wang, Y. Sui, J. Qi, Z. Chen, P. Zhang, C. Chen, W. Liu, Constructing Co(OH)F Nanorods@NiCo-LDH Nanocages Derived from ZIF-67 for High-Performance Supercapacitors, *Adv. Mater. Interfaces* 8 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1002/admi.202100642>.
- [196] Y. Liu, Y. Wang, C. Shi, Y. Chen, D. Li, Z. He, C. Wang, L. Guo, J. Ma, Co-ZIF derived porous NiCo-LDH nanosheets/N doped carbon foam for high-performance supercapacitor, *Carbon N. Y.* 165 (2020) 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.084>.
- [197] J.L. Antoniassi, A Difração de Raios X com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA, Universidade de São Paulo, 2010.
- [198] P.F. Fewster, The Limits of X-ray Diffraction Theory, *Crystals* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/cryst13030521>.
- [199] S. Wang, Y. Zou, F. Xu, C. Xiang, H. Peng, J. Zhang, L. Sun, Morphological control and electrochemical performance of NiCo₂O₄@NiCo layered double hydroxide as an electrode for supercapacitors, *J. Energy Storage* 41 (2021) 102862. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102862>.
- [200] S.H. Lee, H.J. Cha, J. Park, C.S. Son, Y.G. Son, D. Hwang, Effect of Annealing Temperature on the Structural and Electrochemical Properties of Hydrothermally Synthesized NiCo₂O₄ Electrodes, *Nanomaterials* 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/nano14010079>.
- [201] M. Kaur, P. Chand, H. Anand, Binder free electrodeposition fabrication of NiCo₂O₄ electrode with improved electrochemical behavior for supercapacitor application, *J. Energy Storage* 52 (2022) 104941. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104941>.
- [202] L. Huang, W. Zhang, J. Xiang, H. Xu, G. Li, Y. Huang, Hierarchical core-shell NiCo₂O₄@NiMoO₄ nanowires grown on carbon cloth as integrated electrode for high-performance supercapacitors, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep31465>.
- [203] L. Luo, S. Wang, Y. Zhou, W. Yan, H. Gao, L. Luo, J. Deng, G. Du, M. Fan, W. Zhao, Microwave-assisted synthesis of hybrid supercapacitors consisting

- of Ni, Co-layered double hydroxide shell assembled around wood-derived activated carbon fiber core, *Electrochim. Acta* 412 (2022) 140148. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140148>.
- [204] S. Yadav, A. Sharma Ghrera, A. Devi, Hierarchical grass-like NiCo₂O₄ nanowires grown on nickel foam as a binder-free supercapacitor electrode, *Mater. Today Proc.* 74 (2023) 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.240>.
- [205] A.A. Yadav, Y.M. Hunge, B.-K. Kim, S.-W. Kang, Hierarchically designed NiCo₂O₄ nanowire/NiCo₂O₄ nanosheet electrodes for high-performance energy storage applications, *Surfaces and Interfaces* (2022) 102340. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102340>.
- [206] S. Li, Y. Luo, C. Wang, M. Wu, Y. Xue, J. Yang, L. Li, A novel hierarchical core-shell structure of NiCo₂O₄@NiCo-LDH nanoarrays for higher-performance flexible all-solid-state supercapacitor electrode materials, *J. Alloys Compd.* 920 (2022) 165986. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165986>.
- [207] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores, Porto Alegre, 2007.
- [208] L. Zhang, H. Yuan, X. Li, Y. Wang, Hydrothermal Synthesis of NiCo₂O₄@NiCo₂O₄ Core-Shell Nanostructures Anchored on Ni Foam for Efficient Oxygen Evolution Reactions Catalysts, *Coatings* 12 (2022) 1240. <https://doi.org/10.3390/coatings12091240>.
- [209] Z. Qin, Q. Cheng, Y. Lu, J. Li, Facile synthesis of hierarchically mesoporous NiCo₂O₄ nanowires for sensitive nonenzymatic glucose detection, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 123 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1108-x>.
- [210] Q.Q. Ren, Z.B. Wang, K. Ke, S.W. Zhang, B.S. Yin, NiCo₂O₄ nanosheets and nanocones as additive-free anodes for high-performance Li-ion batteries, *Ceram. Int.* 43 (2017) 13710–13716. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.083>.
- [211] N. Parveen, A.I. Al-Jaafari, J.I. Han, Robust cyclic stability and high-rate asymmetric supercapacitor based on orange peel-derived nitrogen-doped porous carbon and intercrossed interlinked urchin-like NiCo₂O₄@3DNF framework, *Electrochim. Acta* 293 (2019) 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.157>.
- [212] B. Yin, L. Hao, T. Wei, C. Wang, B. Zhu, X. Li, Q. Yang, Defect engineering on sea-urchin-like transition-metal oxides for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources* 533 (2022) 231409. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231409>.

- [213] X. Zhao, H. Li, M. Zhang, W. Pan, Z. Luo, X. Sun, Hierarchical Nanocages Assembled by NiCo-Layered Double Hydroxide Nanosheets for a High-Performance Hybrid Supercapacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 34781–34792. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c08903>.
- [214] S. Cong, Y. Yang, K. Li, F. He, J. Liu, H. Yuan, X. Wang, R. Zhang, J. Chu, M. Gong, B. Wu, S. Xiong, A. Zhou, Solvothermal Synthesis of a High Supercapacitive Humate-NiCo-LDH Composite Material Derived from the Humate-ZIF-67 Template, *ACS Appl. Electron. Mater.* 4 (2022) 233–245. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00973>.
- [215] J. Pan, L. Che, T. Wei, Y. Cong, S.W. Lv, Introduction of ZIF-67 shell in NiCo₂O₄ nanocage to enhance peroxymonosulfate activation based on nonradical pathway for effective removal of organic contaminant, *Appl. Surf. Sci.* 637 (2023) 157997. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157997>.
- [216] J. Xia, J. Jin, D. Zheng, S. Ye, J. Cheng, R. Li, Q. Wang, S. Fan, X. Qian, NiSe₂-CoSe₂ hollow polyhedron as counter electrode catalyst for high-efficiency dye-sensitized solar cells, *Appl. Surf. Sci.* 651 (2024) 159176. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159176>.
- [217] K. Zhao, Z. Wang, X. Sun, H. Guo, H. Fu, Z. Lu, Z. Liu, J. Liu, Metal-organic framework derived nickel-cobalt layered double hydroxide nanosheets cleverly constructed on interconnected nano-porous carbon for high-performance supercapacitors, *J. Energy Storage* 60 (2023) 106559. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106559>.
- [218] J. Acharya, M. Park, T.H. Ko, B.S. Kim, Leaf-like integrated hierarchical NiCo₂O₄ nanorods@Ni-Co-LDH nanosheets electrodes for high-rate asymmetric supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 884 (2021) 161165. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161165>.
- [219] M.E.M. Oliveros, Produção e Caracterização Analítico / Estrutural / Propriedades de Nanocompósitos Cu-MWCNT, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012.
- [220] B. Fultz, J.M. Howe, Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, Second Edi, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04901-3>.
- [221] Q. Liu, J. Liu, D. Xu, C. Liu, Z. Lu, D. Xuan, Z. Wang, Y. Ye, D. Wang, S. Li, D. Wang, Z. Zheng, NiCo₂O₄ with unique 3D miniature sea urchins as binder-free electrode for high performance asymmetric supercapacitor, *J. Electroanal. Chem.* 908 (2022) 116068. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116068>.
- [222] L. Wang, K. Qin, J. Li, N. Zhao, C. Shi, L. Ma, C. He, F. He, E. Liu, Nanotubular Ni-supported graphene @ hierarchical NiCo-LDH with ultrahigh volumetric capacitance for supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 453 (2018) 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.060>.

- [223] M. Mahmood, I. Hussain, S. Mahmood, F. Shahzad, The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors, *J. Energy Storage* 44 (2021) 103370. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103370>.
- [224] H.L. Fraser, D.W. McComb, R.E.A. Williams, E. Microscopy, A. Cemas, *Transmission Electron Microscopy for Physical Metallurgists*, Fifth Edit, Elsevier B.V., 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00012-5>.
- [225] Ž. Mitic, A. Stolic, S. Stojanovic, S. Najman, N. Ignjatovic, G. Nikolic, M. Trajanovic, Instrumental methods and techniques for structural and physicochemical characterization of biomaterials and bone tissue: A review, 79 (2017) 930–949. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.127>.
- [226] A. Rodrigues, Deposição, caracterização e aplicação de filmes nanoestruturados de ZnO: Biossensores de Glicose e Ureia*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- [227] S. Jafari, G. Snow, J. Terry, M.R. Linford, New method for collecting XPS and other spectra: A thought (Gedanken) experiment, *Hybrid Adv.* 5 (2024) 100157. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100157>.
- [228] V.A. Alves, C.M.A. Brett, M. de F. Montemor, Caracterização por XPS de filmes passivos formados sobre aços de baixa liga em meio de bicarbonato, *Quim. Nova* 28 (2005) 204–210. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000200007>.
- [229] F.A. Stevie, C.L. Donley, Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 38 (2020). <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [230] M. Anwar, M.A.S. Abdul, U.M. Khan, M. Hassan, A.H. Khoja, A. Muchtar, A Review of X-ray Photoelectron Spectroscopy Technique to Analyze the Stability and Degradation Mechanism of Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials, *Materials (Basel)*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15072540>.
- [231] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, 2^a Edition, Wiley Books, England, 2019.
- [232] C. Hu, J. Xu, Y. Wang, M. Wei, Z. Lu, C. Cao, Core-shell crystalline ZIF-67@amorphous ZIF for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 16360–16373. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05163-8>.
- [233] M.U. Tahir, H. Arshad, W. Xie, X. Wang, M. Nawaz, C. Yang, X. Su, Synthesis of morphology controlled NiCo-LDH microflowers derived from ZIF-67 using binary additives and their excellent asymmetric supercapacitor properties, *Appl. Surf. Sci.* 529 (2020) 147073. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147073>.
- [234] X. Wang, B. Cheng, L. Zhang, J. Yu, Y. Li, Synthesis of MgNiCo LDH

- hollow structure derived from ZIF-67 as superb adsorbent for Congo red, *J. Colloid Interface Sci.* 612 (2022) 598–607. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.176>.
- [235] C. Chen, J. Zhang, J. Liu, J. Li, S. Ma, A. Yu, Sea Urchin-like NiCo₂O₄ Catalyst Activated Peroxymonosulfate for Degradation of Phenol: Performance and Mechanism, *Molecules* 29 (2024). <https://doi.org/10.3390/molecules29010152>.
- [236] H. Niu, Y. Zhang, Y. Liu, N. Xin, W. Shi, NiCo-layered double-hydroxide and carbon nanosheets microarray derived from MOFs for high performance hybrid supercapacitors, *J. Colloid Interface Sci.* 539 (2019) 545–552. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.095>.
- [237] X. Xu, H. Lin, J. Ding, P. Zhou, Y. Ying, H. Jia, NiCoMn-LDH with core-shell heterostructures based on CoS nanotube arrays containing multiple ion diffusion channels for boosted supercapacitor applications, *Green Energy Environ.* 10 (2025) 780–792. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2024.06.002>.
- [238] W.F. Ribeiro, Determinação Voltamétrica De Ricina Em Mamona Usando Carbono Vítreo E Diamante Dopado Com Boro, Universidade Federal da Paraíba, 2012.
- [239] T.W. Napporn, Y. Holade, B. Kokoh, S. Mitsushima, K. Mayer, B. Eichberger, V. Hacker, Electrochemical measurement methods and characterization on the cell level, in: *Fuel Cells Hydrog. From Fundam. to Appl. Res.*, 2018: pp. 175–214. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811459-9.00009-8>.
- [240] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, R.S. Crouch, Fundamentos de Química Analítica, 8ª Edição, Editora Thomson - Tradução Edição norte-americana, São Paulo - SP, 2006.
- [241] I. F. Paiola, A.C. A. Faria, D. A. G. Araújo, R. M. Takeuchi, A. L. Santos, Miniaturizing an Electrochemical Cell on a Cyclic Voltammetry Didactic Experiment: Saving Chemicals and Minimizing Waste Generation, *Rev. Virtual Química* 9 (2017) 953–973. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170062>.
- [242] Z. Li, R. Wu, E. Bao, S. Du, C. Xu, J. Zhu, H. Mao, H. Chen, Assembly of high-performance hybrid supercapacitors using FeCo₂O₄ microflowers as battery-type cathode materials, *Ceram. Int.* 49 (2023) 10411–10419. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.223>.
- [243] L. Merabet, K. Rida, N. Boukmouche, Sol-gel synthesis, characterization, and supercapacitor applications of MCo₂O₄ (M = Ni, Mn, Cu, Zn) cobaltite spinels, *Ceram. Int.* 44 (2018) 11265–11273. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.171>.
- [244] F. Ma, X. Dai, J. Jin, N. Tie, Y. Dai, Hierarchical core-shell hollow

- CoMoS₄@Ni–Co–S nanotubes hybrid arrays as advanced electrode material for supercapacitors, *Electrochim. Acta* 331 (2020) 135459. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135459>.
- [245] D. Du, R. Lan, J. Humphreys, H. Amari, S. Tao, Preparation of nanoporous nickel copper sulfide on carbon cloth for high-performance hybrid supercapacitors, *Electrochim. Acta* 273 (2018) 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.041>.
- [246] Y. Ren, J. Dai, B. Pang, X. Liu, J. Yu, Synergistic enhancement of electrochemical performance of electrospun TiC/C hybrid nanofibers for supercapacitor application, *Electrochim. Acta* 176 (2015) 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.025>.
- [247] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>.
- [248] B. Shen, R. Guo, J. Lang, L. Liu, L. Liu, X. Yan, A high-temperature flexible supercapacitor based on pseudocapacitive behavior of FeOOH in an ionic liquid electrolyte, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 8316–8327. <https://doi.org/10.1039/C6TA01734G>.
- [249] M. Forghani, S.W. Donne, Method Comparison for Deconvoluting Capacitive and Pseudo-Capacitive Contributions to Electrochemical Capacitor Electrode Behavior, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A664–A673. <https://doi.org/10.1149/2.0931803jes>.
- [250] A. Sasmal, A.K. Nayak, Morphology-dependent solvothermal synthesis of spinel NiCo₂O₄ nanostructures for enhanced energy storage device application, *J. Energy Storage* 58 (2023) 106342. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106342>.
- [251] L.M. Da Silva, L.G. De Sousa, R. Vicentini, J.P. Aguiar, G. Doubek, H. Zanin, Proposal of a novel methodology for the electrochemical characterization of well-behaved redox-active materials used in supercapacitors, *Electrochim. Acta* 457 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142458>.
- [252] D.M. Ulisso, S.A. Mane, R.A. Chavan, G.P. Kamble, S.S. Kolekar, A.V. Ghule, Multilayered core-shell NiCo-layered double hydroxide@NiCo₂O₄ composite electrode for high-performance supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 980 (2024) 173563. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173563>.
- [253] M.A.G. Martins, C.A.C. Sequeira, Aspectos relevantes de cronopotenciometria, *Quim. Nova* 11 (1988) 464–478.
- [254] E. Saito, Eletrodos de nanotubos de carbono verticalmente alinhados esfoliados por plasma de oxigênio, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2014.

- [255] J.E. Baur, Diffusion Coefficients, in: *Handb. Electrochem.*, Elsevier, 2007: pp. 829–848. <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50036-7>.
- [256] G. Ett, Estudo Eletroquímico da Co-Redução de KBF_4 e K_2TiF_6 em meio de uma mistura eutéica de LiF-NaF-KF para obtenção do diboreto de titânio (TiB_2), Universidade de São Paulo, 1999.
- [257] K.P. de Souza, A influência do ferro e do óxido de cério sobre a condutividade elétrica e a resistência à corrosão do alumínio anodizado, Universidade de São Paulo, 2006.
- [258] S. Kaushik, P. Chand, S. Sharma, Asymmetric supercapacitor device fabrication of pristine Zeolitic Imidazolate Framework-67 with ultrahigh performance and cyclic stability, *J. Energy Storage* 78 (2024) 110033. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110033>.
- [259] J.P. Cheng, L. Liu, J. Zhang, F. Liu, X.B. Zhang, Influences of anion exchange and phase transformation on the supercapacitive properties of $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, *J. Electroanal. Chem.* 722–723 (2014) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.03.019>.
- [260] A. Pramanik, S. Chattopadhyay, S. Maiti, G. De, S. Mahanty, Hollow-porous nanospheres of ZnMn_2O_4 spinel: A high energy density cathode for rechargeable aqueous battery, *Mater. Chem. Phys.* 263 (2021) 124373. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124373>.
- [261] X. Chang, W. Li, Y. Liu, M. He, X. Zheng, J. Bai, Z. Ren, Hierarchical $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{NiCoP}$ core-shell nanocolumn arrays on nickel foam as a binder-free supercapacitor electrode with enhanced electrochemical performance, *J. Colloid Interface Sci.* 538 (2019) 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.080>.
- [262] J.P. Cheng, L. Liu, J. Zhang, F. Liu, X.B. Zhang, Influences of anion exchange and phase transformation on the supercapacitive properties of $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, *J. Electroanal. Chem.* 722–723 (2014) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.03.019>.
- [263] G. Luo, K.S. Teh, Y. Xia, Z. Li, Y. Luo, L. Zhao, Z. Jiang, Construction of $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{NiFe}$ LDHs core/shell nanowires array on carbon cloth for flexible, high-performance pseudocapacitor electrodes, *J. Alloys Compd.* 767 (2018) 1126–1132. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.188>.
- [264] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial, *ACS Meas. Sci. Au* 3 (2023) 162–193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- [265] D.L. Ferreira, E.M. Alves, G.R. de Sousa, P.H.B. Ferreira, J.M.A. Figueiredo, N.B. Leite, J.A. Moreto, Electrochemical Impedance Spectroscopy: Basic Principles and Some Applications, *Rev. Virtual Quim.* 15 (2023) 536–552. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220114>.

- [266] M.Y. Perdana, B.A. Johan, M. Abdallah, M.E. Hossain, M.A. Aziz, T.N. Baroud, Q.A. Drmash, Understanding the Behavior of Supercapacitor Materials via Electrochemical Impedance Spectroscopy: A Review, *Chem. Rec.* 24 (2024). <https://doi.org/10.1002/tcr.202400007>.
- [267] M.C.H. McKubre, D.D. Macdonald, Measuring Techniques and Data Analysis, in: *Impedance Spectrosc.*, Second, Wiley, 2005: pp. 129–204. <https://doi.org/10.1002/0471716243.ch3>.
- [268] M. Zhang, Y. Liu, D. Li, X. Cui, L. Wang, L. Li, K. Wang, Electrochemical Impedance Spectroscopy: A New Chapter in the Fast and Accurate Estimation of the State of Health for Lithium-Ion Batteries, *Energies* 16 (2023) 1–16. <https://doi.org/10.3390/en16041599>.
- [269] J. Xie, P. Yang, Y. Wang, T. Qi, Y. Lei, C.M. Li, Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions, *J. Power Sources* 401 (2018) 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.090>.
- [270] L.M.C. Ferreira, P.R. Martins, K. Araki, L. Angnes, Tuning Selectivity and Sensitivity of Mixed-polymeric Tetra-ruthenated Metalloporphyrins Modified Electrodes as Voltammetric Sensors of Chloramphenicol, *Electroanalysis* 31 (2019) 688–694. <https://doi.org/10.1002/elan.201800729>.
- [271] L.A. de Carvalho, A.R. de Andrade, P.R. Bueno, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis, *Quim. Nova* 29 (2006) 796–804.
- [272] A.G. El-Deen, M.K. Abdel-Sattar, N.K. Allam, High-performance solid-state supercapacitor based on Ni-Co layered double hydroxide@Co₃O₄ nanocubes and spongy graphene electrodes, *Appl. Surf. Sci.* 587 (2022) 152548. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152548>.
- [273] T.Q. Nguyen, C. Breitkopf, Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) E826–E831. <https://doi.org/10.1149/2.1151814jes>.
- [274] W. Choi, H.-C. Shin, J.M. Kim, J.-Y. Choi, W.-S. Yoon, Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 11 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00528>.
- [275] J. Ribeiro, Electrochemical Impedance Spectroscopy: A tool on the electrochemical investigations, *Rev. Virtual Quim.* 12 (2020) 1626–1641. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200123>.
- [276] X. Gao, H. Dong, C.J. Carmalt, G. He, Recent Advances of Aqueous Electrolytes for Zinc-Ion Batteries to Mitigate Side Reactions: A Review, *ChemElectroChem* 10 (2023) 1–8. <https://doi.org/10.1002/celec.202300200>.
- [277] S. Samal, A.R. Kumar, Facile synthesis of MCo₂O₄ (M = Ni, Cu, and Zn)

- materials for high-performing electrochemical capacitors with robust cyclic stability using redox additive electrolyte, *Electrochim. Acta* 508 (2024) 145211. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145211>.
- [278] R. Vicentini, J.P. Aguiar, R. Beraldo, R. Venâncio, F. Rufino, L.M. Da Silva, H. Zanin, Ragone Plots for Electrochemical Double-Layer Capacitors, *Batter. Supercaps* 4 (2021) 1291–1303. <https://doi.org/10.1002/batt.202100093>.
- [279] R. Ramachandran, Y. Lan, Z.X. Xu, F. Wang, Construction of NiCo-Layered Double Hydroxide Microspheres from Ni-MOFs for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 6633–6643. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00790>.
- [280] S. Chen, L. Zhao, W. Wei, Y. Li, L. Mi, A novel strategy to synthesize NiCo layered double hydroxide nanotube from metal organic framework composite for high-performance supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 831 (2020) 154794. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154794>.
- [281] R. Li, S. Wang, J. Wang, Z. Huang, Ni₃S₂ @CoS core-shell nano-triangular pyramid arrays on Ni foam for high-performance supercapacitors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 16434–16442. <https://doi.org/10.1039/c5cp01945a>.
- [282] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, Second, Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/047174199X>.
- [283] V. Thai, T. Nguyen, C. Chen, C.P. Huang, R. Doong, L. Chen, C. Dong, Enhancing ibuprofen degradation in aqueous solutions: The synergistic role of bimetallic MOFs (Mn/ZIF-67) and modified graphene oxide in peroxymonosulfate activation, *Sep. Purif. Technol.* 334 (2024) 126033. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126033>.
- [284] L. Nie, Y. Yang, S. Xin, C. Fang, H. Chen, N. Kang, Easy-regeneration Mn-doped ZIF-67 derivate adsorbent with ultra-high adsorption capacity for tetracycline hydrochloride in wastewater, *Sep. Purif. Technol.* 338 (2024) 126429. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126429>.
- [285] Z. Lu, K. Zhao, H. Guo, L. Duan, H. Sun, K. Chen, In Situ Construction of NiCoMn-LDH Derived from Zeolitic Imidazolate Framework on Eggshell-Like Carbon Skeleton for High-Performance Flexible Supercapacitors, *Small* 20 (2024) 2309814. <https://doi.org/10.1002/sml.202309814>.
- [286] W. Zhu, X. Zhu, W. Shen, N. An, L. Wu, Synthesis of Mn-ZIF-67 for efficient degradation of tetracycline, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 26 (2024) 2910–2921. <https://doi.org/10.1007/s10163-024-02015-4>.
- [287] L. Wang, J. You, Y. Zhao, W. Bao, Core-shell CuO@NiCoMn-LDH supported by copper foam for high-performance supercapacitors, *R. Soc. Chem.* 51 (2022) 3314–3322. <https://doi.org/10.1039/d1dt04002b>.

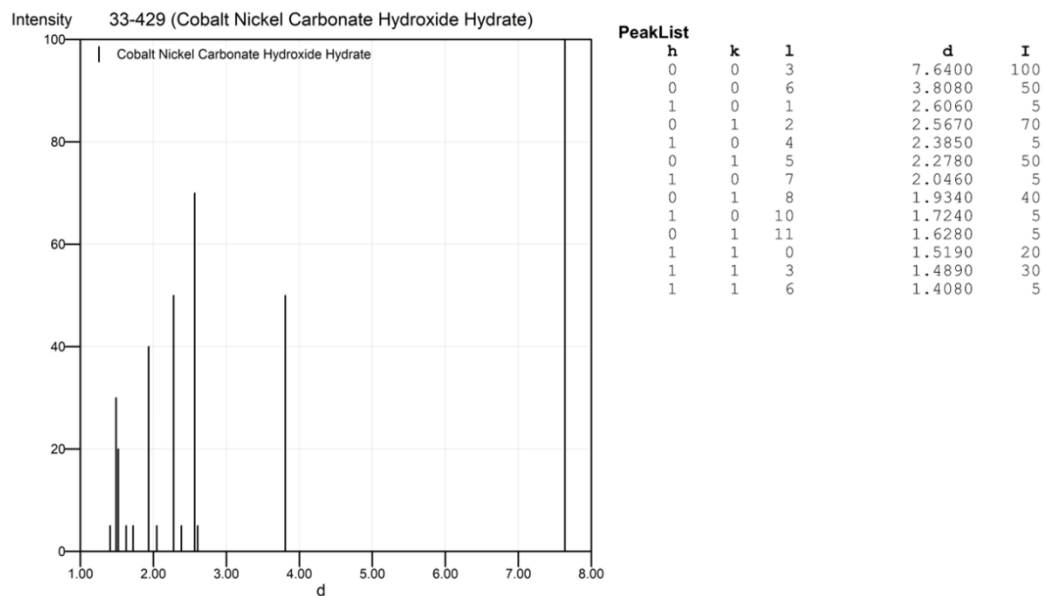
- [288] J. Dai, Z. Li, R. Yu, D. Huang, MOFs as template-derived NiCoMn-LDH with a hollow polyhedron structure for high-performance supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 936 (2023) 168313. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168313>.
- [289] Y. Li, B. Huang, X. Zhao, Z. Luo, S. Liang, H. Qin, L. Chen, Zeolitic imidazolate framework-L-assisted synthesis of inorganic and organic anion-intercalated hetero-trimetallic layered double hydroxide sheets as advanced electrode materials for aqueous asymmetric super-capacitor battery, *J. Power Sources* 527 (2022) 231149. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231149>.
- [290] M. Wang, H. Zeng, K. Zhang, Y. Long, S. Xu, W. Yan, Enhanced supercapacitor performance of ultrathin NiCoMn(OH) nanosheets over NiCo₂O₄ nanoarray on Ni foam, *J. Alloys Compd.* 921 (2022) 165976. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165976>.
- [291] J.B. Franklin, V. Priyadharshini, S.J. Sundaram, S.M. Pandi, A.D. Raj, Intrinsic pseudocapacitive enhancement of NiCo₂O₄ / activated carbon composites for high-performance supercapacitors, *Inorg. Chem. Commun.* 163 (2024) 112402. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112402>.
- [292] S. V Mulik, P.A. Koyale, S.S. Soni, S.M. Maske, T.D. Dongale, S.S. Sutar, V.G. Parale, H. Park, S.D. Delekar, Optimized Fabrication of Supercapacitor Using MOF-Derived NiCo₂O₄ with Porous Carbon as Cathode: Electrochemical Characterization and Stability Analysis using Time Series Analysis Technique, *ACS Appl. Electron. Mater.* 6 (2024) 4369–4380. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c00440>.
- [293] B. Wang, C. Tsang, K.H. Li, Y. Tang, Y. Mao, X. Lu, Synthesis of Sea Urchin-Like NiCo₂O₄ via Charge-Driven Self-Assembly Strategy for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Nanoscale Res. Lett.* 14:6 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2819-4>.
- [294] K. Venkatesh, C. Karuppiyah, R. Palani, G. Periyasamy, S.K. Ramaraj, C.C. Yang, 2D/2D nanostructures based on NiCo₂O₄/graphene composite for high-performance battery-type supercapacitor, *Mater. Lett.* 323 (2022) 132609. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132609>.
- [295] C. Liang, Z. Feng, M. Chen, X. Xv, M. Lu, W. Wang, Nanoflower-like hollow NiMnCo-OH decorated with self-assembled 2D Ti₃C₂T_x for high-efficiency hybrid supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 970 (2024) 172537. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172537>.
- [296] H. Lv, X. Zhang, F. Wang, G. Lv, T. Yu, M. Lv, J. Wang, Y. Zhai, J. Hu, ZIF-67-assisted construction of hollow core/shell cactus-like MnNiCo trimetal electrodes and Co, N dual-doped carbon electrodes for high-performance hybrid supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 14287–14298. <https://doi.org/10.1039/d0ta05062h>.
- [297] Q. Liu, P. Zhao, F. Zhao, J. Zhu, S. Yang, L. Chen, Bulk CrCoNiFe alloy with high conductivity and density of grain boundaries for oxygen evolution

- reaction and urea oxidation reaction, *J. Colloid Interface Sci.* 644 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.055>.
- [298] D. Kong, W. Ren, C. Cheng, Y. Wang, Z. Huang, H.Y. Yang, Three-Dimensional $\text{NiCo}_2\text{O}_4@$ Polypyrrole Coaxial Nanowire Arrays on Carbon Textiles for High-Performance Flexible Asymmetric Solid-State Supercapacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 21334–21346. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05908>.
- [299] W.A. Coghlan, R.E. Clausing, Auger Catalog Calculated Transition Energies Listed by Energy and Element, *At. Data* 5 (1973) 317–469. [https://doi.org/10.1016/S0092-640X\(73\)80005-1](https://doi.org/10.1016/S0092-640X(73)80005-1).
- [300] Y. Zhu, C. Huang, C. Li, M. Fan, K. Shu, H.C. Chen, Strong synergetic electrochemistry between transition metals of A phase Ni–Co–Mn hydroxide contributed superior performance for hybrid supercapacitors, *J. Power Sources* 412 (2019) 559–567. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.080>.
- [301] XPS Knowledge Base - The UK National Facility for X-ray Photoelectron Spectroscopy, HarwellXPS Guru (2025). <https://www.harwellxps.guru/xpskb/> (accessed January 5, 2026).
- [302] J. Hong, C. Chen, A. Siriviriyannun, D. Crivoi, Ni_2Mn -layered double oxide electrodes in organic electrolyte based supercapacitors, *RSC Adv.* 11 (2021) 27267–27275. <https://doi.org/10.1039/d1ra04681k>.
- [303] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [304] E.S. Ilton, J.E. Post, P.J. Heaney, F.T. Ling, S.N. Kerisit, XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.159>.
- [305] C.G. Silva, R. Venâncio, R. Raylander, N.B.S. Filho, L. Morais, D. Silva, H. Zanin, P.R. Martins, Facile and controlled deposition of MOF-derived CoNi-LDH on NiCo_2O_4 for core – shell architectures in advanced energy storage devices, *J. Solid State Electrochem.* (2025) 1–15. <https://doi.org/10.1007/s10008-025-06502-y>.
- [306] A. Sajid, J. Tariq, F. Ahmad, M.M. Baig, I.H. Gul, Nanostructured Fe-substituted $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @$ NiMnCo-LDH ternary composite as an electrode material for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Sci.* 58 (2023) 4882–4900. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08336-3>.
- [307] H.C. Chen, Y. Qin, H. Cao, X. Song, C. Huang, H. Feng, X.S. Zhao, Synthesis of amorphous nickel–cobalt–manganese hydroxides for supercapacitor-battery hybrid energy storage system, *Energy Storage Mater.* 17 (2019) 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.07.018>.

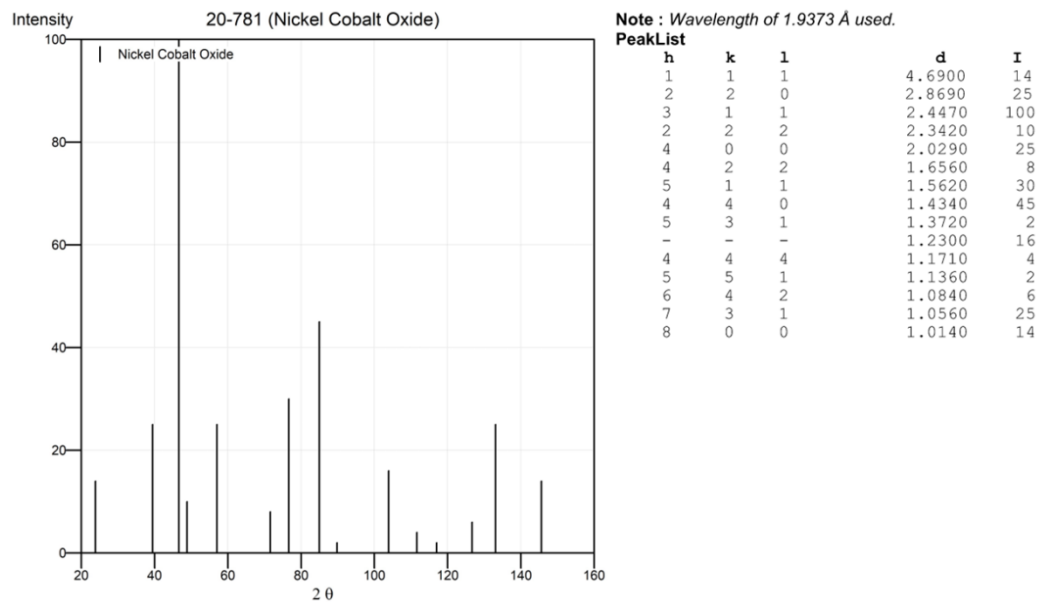
- [308] H. Zhao, S. He, C. Sun, K. Gao, H. Li, Q. Zheng, L. Geng, Y. Wang, E. Zhao, Y. Zhu, Interfacial Electronic Coupling in Si@SiC@EG Core – Shell Architectures Enables High-Capacity and Long-Life Lithium-Ion Batteries, (2025) 1–17.
- [309] Y. Chen, H. Li, H. Luo, L. Chen, Y. Yang, Core–shell TiO₂ @ Co₃O₄ anode materials with in situ formed nanoscale Co-based interfaces for enhanced lithium-ion transport, RSC Adv. 15 (2025) 28984–28993. <https://doi.org/10.1039/d5ra04485e>.

APÊNDICE A (Informações adicionais)

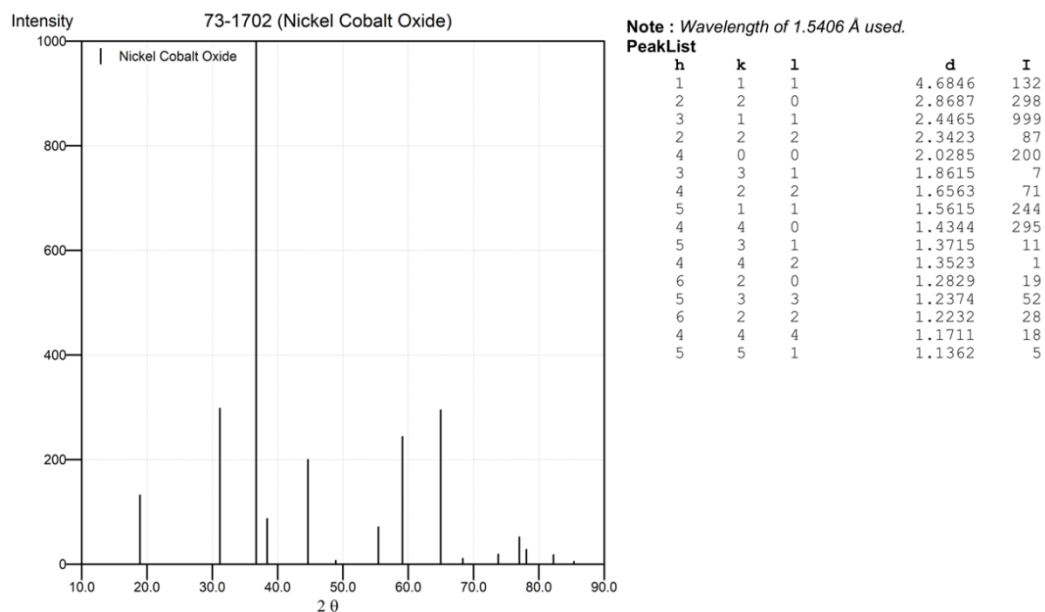
Carta cristalográfica JCPDS nº 33-0429.



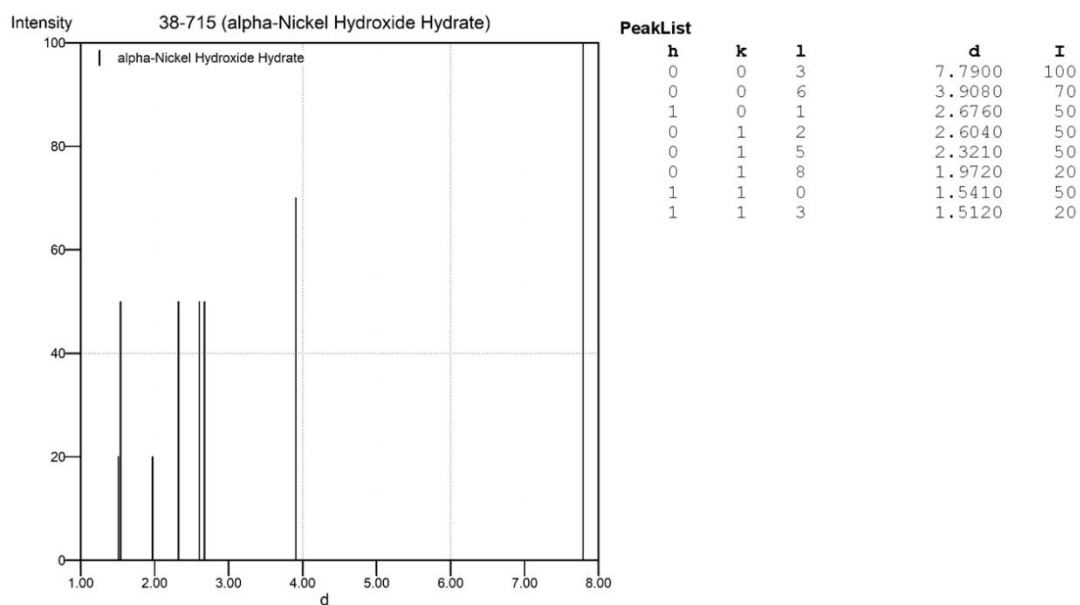
Carta cristalográfica JCPDS nº 20-0781.



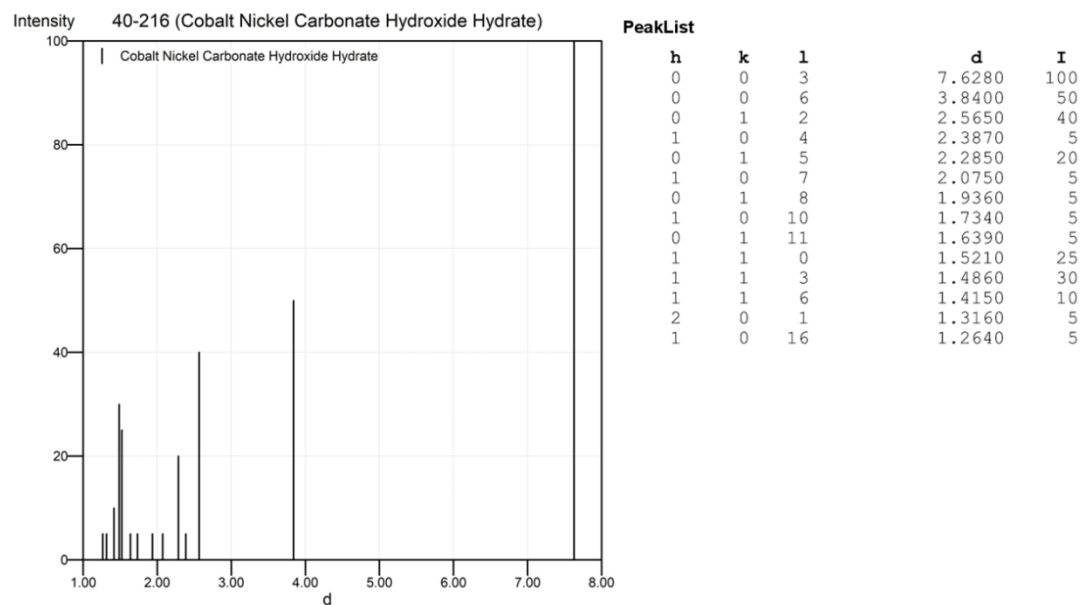
Carta cristalográfica JCPDS nº 73-1702.



Carta cristalográfica JCPDS nº 38-0715.



Carta cristalográfica JCPDS nº 40-0216.



Imagens de microscopia eletrônica de varredura:

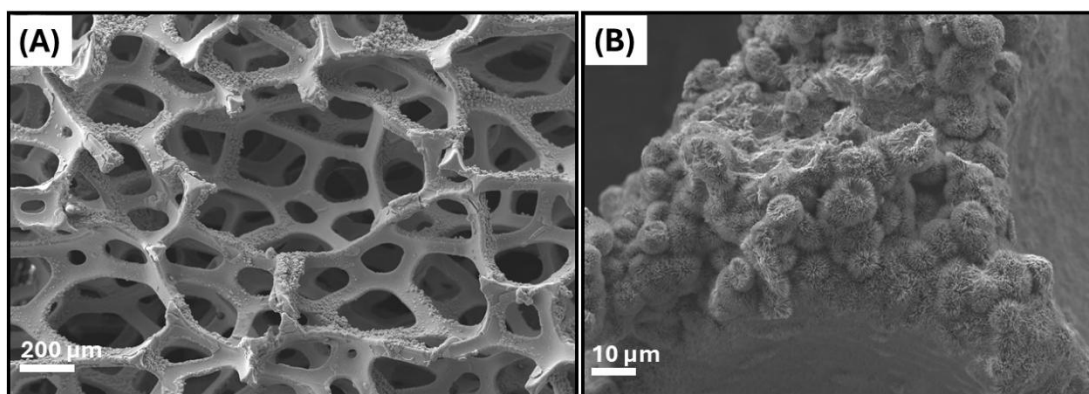


Figura A 1: Imagens de SEM da espuma de Ni modificada com NiCo_2O_4 em diferentes graus de magnificação (faixa de 60x a 1.000x) apresentadas nas escalas de 200 μm (A) e 10 μm (B).

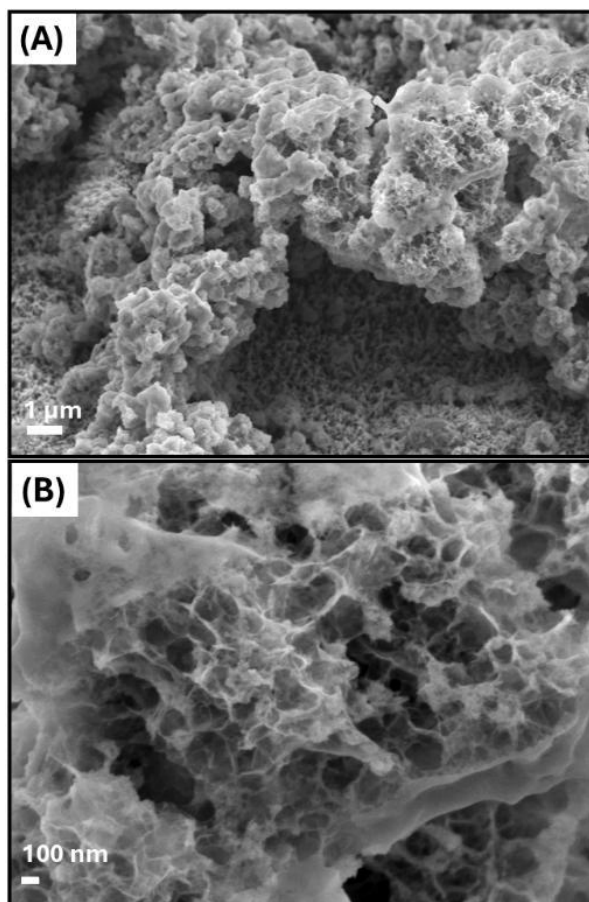


Figura A 2: Imagens de SEM do NiCo₂O₄@CoMnNi-LDH em diferentes graus de magnificação (faixa de 5.000x a 30.000x) apresentadas nas escalas de 1 μm (A) e 100 nm (B).

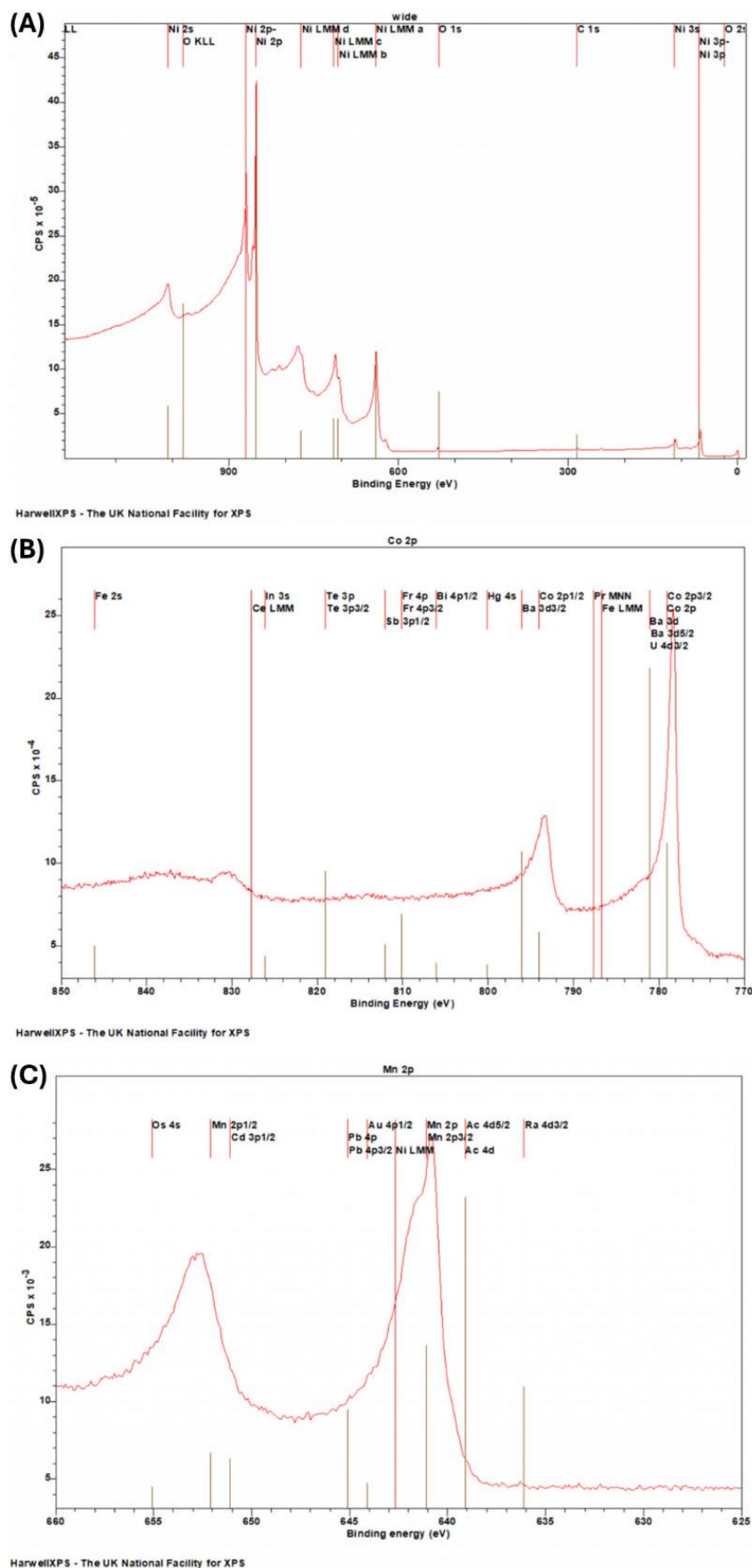


Figura A 3: Padrão de espectros de XPS para Ni (A), Co (B) e Mn (C) [301].

APÊNDICE B (Trabalhos publicados como 1º autor)

Journal of Solid State Electrochemistry
https://doi.org/10.1007/s10008-025-06502-y

ORIGINAL PAPER



Facile and controlled deposition of MOF-derived CoNi-LDH on NiCo₂O₄ for core–shell architectures in advanced energy storage devices

Cristiane G. Silva¹ · Raissa Venâncio² · Raylander R. da Silva^{1,4} · Niélcio B. S. Filho³ · Leonardo Moraes Da Silva^{2,3} · Hudson Zanin² · Paulo R. Martins^{1,4}

Received: 14 October 2025 / Revised: 27 November 2025 / Accepted: 5 December 2025
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2025

Abstract

Optimizing the processes for obtaining electroactive materials is essential in developing efficient energy storage devices. In this context, materials with hierarchical core@shell structures have proven to be a strategic alternative for the composition of positive electrodes in electrochemical systems, thus effectively meeting the emerging needs of these devices. Herein, we report the design of core@shell structures based on NiCo₂O₄ and MOF-derived CoNi-LDH composites, using a procedure with precise deposition control and minimal material waste on Ni foam substrates. The NiCo₂O₄@CoNi-LDH core@shell material exhibited a specific capacity of *ca.* 81.82 mA h g⁻¹ at 1.0 A g⁻¹. At the same time, we verified capacity retention of *ca.* 78% after conducting 10,000 consecutive charge–discharge cycles at 20 A g⁻¹. These findings demonstrate the excellent stability and charge-storage characteristics exhibited by the core@shell composite material. Furthermore, an asymmetric pseudocapacitor was assembled using NiCo₂O₄@CoNi-LDH as the anode and AC as the cathode, exhibiting maximum specific energy of 0.25 W h kg⁻¹ and power of 1,198 W kg⁻¹, respectively, highlighting the excellent characteristics of NiCo₂O₄@CoNi-LDH for advanced energy storage applications requiring high power performance.

Keywords NiCo₂O₄ · MOF-derived CoNi-LDH composites · Advanced energy storage · Core@shell structures

Introduction

In a society where the energy demand has increased dramatically, energy storage devices play a fundamental role, including applications ranging from electronic devices to electric vehicles. Nevertheless, developing efficient energy storage systems with high charge capacity, fast charging rates, and long lifespans remains challenging [1, 2]. The development of electroactive electrode materials is an essential part of achieving devices with these properties. In this context, binary metal oxides have emerged as promising electrode materials for supercapacitor devices due to their chemical stability, high conductivity, and many available electroactive sites. As a result of their multiple oxidation states, binary metal oxides can take part in various redox reactions, enhancing electron transfer and, consequently, improving electrochemical performance [3, 4].

Among the binary metal oxides, NiCo₂O₄ stands out due to its versatile morphologies, which depend on the synthesis process and the reagents used [5], such as mesoporous structures in the shape of nanoflowers [6], nanoneedles [7], nanoplates [8], nanosheets [4], and nanoblasts [9]. For instance,

✉ Cristiane G. Silva
cristianegarcia@discente.ufg.br

✉ Paulo R. Martins
pauloqmc@ufg.br

¹ Chemistry Institute, Federal University of Goiás, Av. Esperança S/N, Goiânia, GO 74690-900, Brazil

² Advanced Energy Storage Division, Center for Innovation On New Energies, BRENnergies, School of Electrical and Computer Engineering, University of Campinas, Av. Albert Einstein 400, Campinas SP 13083-852, Brazil

³ Department of Chemistry, Laboratory of Fundamental and Applied Electrochemistry, Federal University of Jequitinhonha and Mucuri's Valley, Rodovia MGT 367, Km 583, 5000, Alto da Jacuba, Diamantina, MG 39100-000, Brazil

⁴ Center of Excellence in Hydrogen and Sustainable Energy Technologies, Chemistry Institute, Federal University of Goiás, Av. Esperança S/N, Goiânia, GO 74690-900, Brazil

Research Article

High Electrochemical Performance of a Nanostructured Electrode Material Based on a Cobalt-manganese Layered Double Hydroxide

Cristiane Garcia Silva¹, Josué Martins Gonçalves^{2*}, Paulo Roberto Martins^{1*}

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Av. Esperança s/n, 74690-900 Goiânia-GO, Brazil

²Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-000 São Paulo-SP, Brazil
E-mail: josuefiscoquimico@hotmail.com; pauloqmc@ufg.br

Received: 13 October 2022; **Revised:** 10 November 2022; **Accepted:** 11 November 2022

Abstract: In this work, alpha-cobalt hydroxide (Co(OH)₂) and cobalt/manganese layered double hydroxide (CoMn-75-LDH) were synthesized using the Tower method. The alpha phase was confirmed for Co(OH)₂ through XRD analysis. Furthermore, the TEM images showed that the materials are formed by nanoparticles with an average size of ~5 nm. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge measurements were carried out and the CoMn-75-LDH presented a superior electrochemical behavior to Co(OH)₂. The presence of Mn^{2+/3+} ions in the crystal structure of CoMn-75-LDH, verified by XPS analysis, enhanced the electrical conductivity of the material, providing more electroactive sites, as a result, the electrochemical performance of the material was improved. Electrochemical studies showed that CoMn-75-LDH has a specific capacitance of 677 F g⁻¹ at current density of 0.5 A g⁻¹ compared to Co(OH)₂, whose specific capacitance value was 268.7 F g⁻¹ at the same current density. In addition, the electrochemical signature of Co(OH)₂ revealed that the electrode material exhibits an extrinsic pseudocapacitive behavior instead of the typical behavior of battery-type materials due to its nanostructured morphology. Also, electrochemical studies showed that the charge storage mechanism for CoMn-75-LDH is controlled by both the capacitive and diffusion process.

Keywords: cobalt hydroxide, cobalt-manganese layered double hydroxide, energy storage mechanisms; pseudocapacitive materials, electrode materials, nanoparticles

1. Introduction

The high demand for high-performance energy storage devices has become one of the great challenges of modern society [1]. In this sense, supercapacitors [2–4] have become an important energy storage technology, thanks to their rapid power delivery and capability, fast charging and robust cycle life [5], unlike classical energy storage devices such as lead-acid and metal-ion batteries that have limitations such as low power densities and lower cycle life, although they exhibit high energy densities. Among the materials used as positive electrodes of hybrid supercapacitors, it is possible to highlight metal sulfides, metal oxides/hydroxides, and their composite materials based on conductive carbon [6–8], showing a great potential in the development of new high-performance devices.

Based on the charge storage mechanisms, supercapacitors electrode materials are divided into two categories, namely, electrochemical double layer capacitors (EDLCs) and pseudocapacitors [7]. In EDLCs, the charges are stored at the electrode/electrolyte interface by forming electrochemical double layers, and the electrochemical signature of which mainly arises from the potential independence of the surface density of charges stored at the interface of electrodes

Copyright ©2023 Cristiane Garcia Silva, et al.
DOI: <https://doi.org/10.37256/ujec.1120232030>
This is an open-access article distributed under a CC BY license
(Creative Commons Attribution 4.0 International License)
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

APÊNDICE C (Trabalhos publicados em colaboração)

1172

Send Orders for Reprints to reprints@benthamscience.net

Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry, 2021, 21, 1172-1182

RESEARCH ARTICLE



On the Cytotoxicity of Chiral Ruthenium Complexes Containing Sulfur Amino Acids against Breast Tumor Cells (MDA-231 and MCF-7)

Celisnolia M. Leite^{1,*}, João Honorato de Araujo-Neto¹, Rodrigo S. Corrêa², Legna Colina-Vegas³, Diego Martínez-Otero⁴, Paulo R. Martins⁵, Cristiane G. Silva⁵ and Alzir A. Batista^{1,5,6}

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos, SP, Brazil; ²Departamento de Química, ICEB, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG, Brazil; ³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil; ⁴Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Universidad Nacional Autónoma de México-UNAM, Toluca, Estado de México, Mexico; ⁵Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás-UFG, Goiânia, GO, Brazil

Abstract: Background: Breast cancer is one of the most common types among women. Its incidence progressively increases with age, especially after age 50. Platinum compounds are not efficient in the treatment of breast cancer, highlighting the use of other metals for the development of new chemotherapeutic agents.

Objective: This paper aims to obtain three new ruthenium compounds that incorporate sulfur amino acids in their structures and to investigate their cytotoxic activity in breast tumor cell lines.

Methods: Complexes with general formula $[Ru(AA)(dppb)(bipy)]$ (complexes **1** and **2**) or $[Ru(AA)(dppb)(bipy)]PF_6$ (complex **3**), where AA = L-cysteinate (**1**), D-penicillamine (**2**), and L-deoxyallinate (**3**), dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane and 2,2'-bipyridine, were obtained from the *cis*- $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ precursor. The cytotoxicity of the complexes on MDA-MB-231 (triple negative human breast cancer); MCF-7 (double positive human breast cancer) and V79 (hamster lung fibroblast) was performed by the MTT (4,5-dimethylthiazol-2-yl-2,5-diphenyltetrazolium bromide) method. The control agent was the cisplatin, which is a commercially available drug for cancer treatment.

Results: In complexes (**1**) and (**2**), the ligands are coordinated to the metal center by nitrogen and sulfur atoms, while in complex (**3**), coordination is through the oxygen and nitrogen atoms. These suggestions are based on the infrared and $^31P\{^1H\}$ NMR data. For complexes (**1**) and (**2**), their X-ray structures were determined confirming this suggestion. The three complexes are stable in a mixture of DMSO (80%) and biological medium (20%) for at least 48h and presented cytotoxicity against the MDA-MB-231 and MCF-7 tumor cells with reasonable selectivity indexes.

Conclusion: Our work demonstrated that ruthenium complexes containing sulfur amino acids, bipyridines and bisphosphines showed cytotoxicity against the MDA-MB-231 and MCF-7 cancer cell lines, *in vitro*, and that they interact weakly with the DNA (Deoxyribonucleic Acid) and the HSA (Human Serum Albumin) biomolecules.

Keywords: Ru(II)/amino acid complexes, diastereoisomers, breast cancer cells (MDA-MB-231 and MCF-7), cytotoxicity, DNA and HSA interaction, DNA docking.

1. INTRODUCTION

In recent years, platinum-based metalodrugs have been used worldwide to treat various types of cancer. Specifically, cisplatin is used to treat testicular cancer, with a cure rate of 90% [1, 2]. Despite the success of these complexes as anticancer agents, their clinical application is not fully satisfactory due to their severe side-effects, including nephrotoxicity, ototoxicity and acquired resistance [3].

Thereby, this has led to an ongoing search for more effective and non-toxic or, at least, less toxic alternatives based on *d*-block metals as antitumor agents. Among these, ruthenium complexes appear as the most promising metals due to the possibility of using

this metal to innovate new anticancer agents, with selective cytotoxicity for cancer cells [4]. In addition, many ruthenium compounds have shown good cytotoxic properties, demonstrating inhibitory effects against the formation of metastases [5]. These compounds, in general, have shown lower toxicity than those found for complexes with other metals, and can apparently overcome resistance problems often encountered when using platinum drugs [6].

Recently, ruthenium compounds with amino acids, which have promising cytotoxic properties, have been reported in the literature [7]. Amino acid is an important class of biomolecules, and is a basic unit of proteins, and important low molecular weight ligands, present in biological systems, including cancer metabolism [8]. Moreover, amino acids are likely to be involved in the biotransformation of metal complexes in the body. An example of this is the $[Pt(L-Met)_2]$ complex (L-Met = L-methionine), which was isolated from the urine of cancer patients treated with cisplatin [9, 10]. Another important aspect of this class of compounds is that, in general, the amino acids exhibit chirality, a fundamental feature for carrying

*Address correspondence to these authors at the Department of Chemistry, Federal University of São Carlos-UFSCar, P.O. Box 676, CEP 13561-901, São Carlos, SP, Brazil; Tel: +55-16-3351-8285; E-mails: celisnolia@gmail.com and daab@ufscar.br

Research on Chemical Intermediates (2022) 48:1907–1921
<https://doi.org/10.1007/s11164-022-04697-7>



Nickel–cobalt hydroxide catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides

Stephany L. S. Ribeiro¹ · Cristiane G. Silva¹ · Gabriel E. T. O. Prado¹ ·
 Álvaro F. A. da Mata¹ · Jorge L. S. Milani² · Paulo R. Martins¹ ·
 Rafael P. das Chagas¹

Received: 3 December 2021 / Accepted: 28 February 2022 / Published online: 11 March 2022
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2022

Abstract

Nickel and cobalt bimetallic hydroxides, in which both metal cations present the same oxidation state, were synthesized and characterized by XRD, TGA, TEM, XPS, and ICP-OES. The catalytic activity in the cycloaddition of carbon dioxide with epoxides was evaluated in a binary system, using tetrabutylammonium bromide as cocatalyst. All materials were active catalysts for the production of cyclic carbonates in the initial conditions, providing conversions and selectivities up to 75% and 93%, respectively. The influence of the parameters time, temperature, catalyst amount, pressure, and cocatalyst type was examined. Using the catalyst with the molar ratio 50:50 of Ni and Co (NiCo-50), a series of epoxides was converted to the respective carbonates under the optimal conditions, providing excellent conversions and selectivity. Alkyl propylene oxide and butylene oxide presented 84% and 83% of conversion, respectively. For epoxides containing electron-withdrawing substituents, the conversions were quantitative (> 99%) and highly selective to the cyclic carbonate. Reuse experiments were conducted, and showed that NiCo-50 can be recovered and reused at least five times, without decline in conversion and selectivity.

Keywords Nickel cobalt hydroxide · Carbon dioxide · CO₂ fixation · Cyclic carbonate · Heterogeneous catalysis · Hydrogen bond donor

✉ Paulo R. Martins
 pauloqmc@ufg.br

✉ Rafael P. das Chagas
 rpchagas@ufg.br

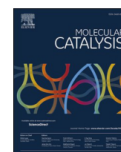
¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás – UFG, Goiânia, GO, Brazil

² Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, Juiz de Fora, MG, Brazil



Contents lists available at ScienceDirect

Molecular Catalysis

journal homepage: www.journals.elsevier.com/molecular-catalysis

Nanoarchitectonics of CuNi bimetallic nanoparticles in ionic liquids for LED-assisted synergistic CO₂ photoreduction

Muhammad I. Qadir^{a,*}, Jonathan Albo^b, Imanol de Pedro^c, Miroslav Cieslar^d, Ignacio Hernández^c, Philipp Br  ner^e, Thomas Grehl^e, Marcus V. Castegnaro^f, Jonder Morais^f, Paulo R. Martins^a, Cristiane G. Silva^a, Muhammad Nisar^g, Jairton Dupont^g

^a Instituto de Química-Universidade Federal de Goiás-UFG, Av. Esperança s/n, Câmpus Samambaia, Goiânia, Goiás 74690-900, Brazil

^b Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros s/n, Santander 39005, Spain

^c CITIMAC, University of Cantabria, Avda. Los Castros s/n, Santander 39005, Spain

^d Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Ke Karlovu 5, Prague 12116, Czech Republic

^e JONTOF GmbH, Münster, Germany

^f Institute of Physics-Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

^g Institute of Chemistry-Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Carbon dioxide photoreduction

CuNi bimetallic NPs

Ionic liquid

Synergistic

Solar fuels

ABSTRACT

An efficient and robust photocatalysts have been developed by combining bimetallic CuNi nanoparticles and TiO₂. Simple co-reduction of CuCl₂·2H₂O and NiCl₂·6H₂O in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BmIm.BF₄) ionic liquid affords small sized (4–5 nm) bimetallic CuNi NPs. Low-Energy Ion Scattering (LEIS) and magnetic measurements analyses reveals that the NPs are alloyed nanostructure-having Ni enriched surface. CuNi NPs decorated on P25-TiO₂ remarkably promote the generation of CH₃OH and syngas as compared to their monometallic counter-parts using 1200 mW LEDs of 450 nm (visible) light irradiations in an optofluidic microreactor. The system continuously produces CH₃OH with a rate of 102.1 μmol.g^{−1}.h^{−1} (AQY 0.90%) and syngas (H₂ 118.8 and CO 24.6 μmol.g^{−1}.h^{−1}), represents a high yield and quantum efficiency. Where as, its counter-part, Ni/TiO₂, generate CH₃OH with a rate of 37.0 μmol.g^{−1}.h^{−1}, H₂ 200.0 μmol.g^{−1}.h^{−1} and CO 15.1 μmol.g^{−1}.h^{−1} having 0.33, 0.59 and 0.1% AQY, respectively. The presence of Cu in CuNi NPs significantly boosts the catalytic performance via metal dilution and synergistic effect, causes the red shift and increases the conductivity, while Ni increases the band gap, thereby achieving a record high CH₃OH rate generation.

1. Introduction

The abundance of CO₂ that accompanies the growing energy sector and the impending shortage of fossil building blocks, has led to the proposal that CO₂ should be the C1 building block of the future [1]. However, CO₂ is very unreactive, residing in a thermodynamic minimum, and its activation requires large amounts of energy. For example, for low demand commodities, CO₂ can be used as a C1 building block for the direct synthesis of carbonates, urea and urethane derivatives, carboxylic acids, esters and lactones, and isocyanates [2]. For larger and more sustainable usages currently under intense investigation is the conversion of CO₂ into useful chemicals and fuels via the hydrogenation reactions. Indeed, the conversion of CO₂ to syngas, formic acid (HCO₂H), methanol (CH₃OH) and dimethyl ether, hydrocarbons (via

CH₄), and Fischer-Tropsch (FT) synthesis yields fuels and chemicals [3–5]. However, the viability of such technologies is limited since it relies on the use of hydrogen that is mainly produced via steam reforming of natural gas and thus is not energetically and economically sustainable [6]. A more potential approach is certainly the direct photo-catalytic reduction of CO₂ to solar fuels and chemicals akin to artificial photosynthesis [7], but this still faces challenges [8].

Different kind of heterogeneous photocatalysts based on TiO₂, ZnO, WO₃, NaNbO₃, CdS, ZnGa₂O₄, Ag/AgX, double layer hydroxides, inorganic perovskite halides, metal-organic framework (MOFs) have been investigated to overcome the thermodynamical and kinetic challenges to convert CO₂ to fuels using solar energy [9–16]. Among them, surface or bulk modified or TiO₂ supported with metal particles are reported as some of the most effective photocatalysts to generate solar fuels, but

* Corresponding author.

E-mail addresses: irfan@ufg.br (M.I. Qadir), jonathan.albo@unican.es (J. Albo), manuel.depedito@unican.es (I. de Pedro), jairton.dupont@ufrgs.br (J. Dupont).

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112654>

Received 27 July 2022; Received in revised form 23 August 2022; Accepted 30 August 2022

Available online 7 September 2022

2468-8231/  2022 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Energy Storage Materials

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

Emerging medium- and high-entropy materials as catalysts for lithium-sulfur batteries

Josué M. Gonçalves^{a,*}, Érick A. Santos^a, Paulo Roberto Martins^b, Cristiane Garcia Silva^b, Hudson Zanin^{a,*}^a Advanced Energy Storage Division, Carbon Sci-Tech Labs, Center for Innovation on New Energies, School of Electrical and Computer Engineering, University of Campinas, Av Albert Einstein 400, Campinas, SP 13083-852, Brazil^b Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Av. Esperança s/n, 74690-900 Goiânia-GO, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Lithium-sulfur batteries
Medium-entropy materials
High-entropy materials
Energy storage
Catalysts

ABSTRACT

Lithium-sulfur batteries (LSBs) have attracted significant attention as a promising next-generation energy storage system due to their high theoretical energy density, low cost, and environmental friendliness. However, the practical implementation of LSBs faces several fundamental challenges, including the rapid capacity decay and poor cycling stability resulting from the dissolution of lithium polysulfides (LiPSs) during cycling, as well as security issues arising from the flammability of ether-based liquid electrolytes. In recent years, significant progress has been achieved in overcoming those drawbacks through the use of catalysts which play a crucial role by promoting the redox reactions and suppressing the shuttle effect. Among the main trends, the concept of medium and high entropy materials (MEMs and HEMs) has emerged as a novel approach for designing advanced functional catalysts, making them suitable multimetallic-based candidates for LSBs. This review focuses on the development and utilization of MEMs and HEMs (alloys, metal oxides, Prussian blue analogues, metal sulfides, metal phosphides, and MXenes) as both sulfur hosts and catalysts for LSBs. The roles of various elements and their synergistic effects on the electrochemical performance are discussed, along with the strategies to optimize the catalyst design for enhanced sulfur utilization and cycling stability. Furthermore, the challenges, future perspectives, and directions in designing MEMs and HEMs-based catalysts for developing high-performance and reliable LSBs are addressed, paving the way for future energy storage applications.

1. Introduction

Lithium-sulfur batteries (LSBs) have attracted significant attention in the last decade due to their extraordinarily high theoretical specific capacity (1675 mAh g^{-1}) and energy density (theoretically 2600 Wh kg^{-1} or 2800 W h L^{-1}) [1,2], which is five times higher than for the traditional lithium-ion batteries (LIBs) [3]. In addition, the low cost and environmental friendliness of the sulfur cathode material makes LSBs one of the most promising next-generation energy storage devices [4,5] and a potential substitute for LIBs in the medium to long term [6].

Despite the obvious advantages of LSBs, there are certain drawbacks, including (1) low electrical conductivity of sulfur (S_8) and discharge product (Li_2S or Li_2S_2) [7], (2) significant volume change in the host electrode from sulfur species during the chemical transformation of lithium polysulfides (LiPSs) transitions phases (solid-liquid-solid) during the charge and discharge, (3) low volumetric energy density [8] and (4)

active material loss caused by the precipitation of low-order lithium polysulfides (Li_2S and Li_2S_2) and successive LiPSs deposition effect into the liquid electrolyte. Therefore, the reciprocating migration of insoluble LiPSs between the cathode and anode causes severe “shuttle effect” and irreversible loss of cathode active materials [9,10] mainly at high sulfur loading. In fact, the shuttle effect has been reported as a critical bottleneck that results in unrealized energy density, low Coulombic efficiency, a short cycle life, self-discharge, and hampering the commercial development of high-performance LSBs [8].

Recent research has proposed some strategies to address the aforementioned issues, and remarkable achievements have also been made regarding the optimization and design of new conductive sulfur host materials and the introduction of solid catalysts or redox mediators as electrocatalysts homogeneously dissolved in the electrolyte solutions into LSBs [11]. As a matter of fact, catalysts can accelerate the electrochemical reaction kinetics and effectively reduce the shuttle of LiPSs.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: joseffisicoquimico@hotmail.com (J.M. Gonçalves), hzanin@unicamp.com.br (H. Zanin).<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102999>

Received 4 August 2023; Received in revised form 25 September 2023; Accepted 25 September 2023

Available online 26 September 2023

2405-8297/© 2023 Published by Elsevier B.V.



Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

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

Electrochemical determination of Roxarsone using preconcentration-based signal amplification on modified screen-printed electrode

Luís M.C. Ferreira^{a,b}, Paulo R. Martins^c, Cristiane G. Silva^c, Luiz H. Marcolino-Junior^b, Marcio F. Bergamini^b, Fernando C. Vicentini^{a,*}

^a Center of Nature Sciences, Federal University of São Carlos, Rod. Lauri Simões de Barros km 12, 18290-000 Buri, SP, Brazil

^b Laboratory of Electrochemical Sensors (LabSensE) - Department of Chemistry, Federal University of Paraná, 81.531-980, Curitiba, PR, Brazil

^c Institute of Chemistry, Federal University of Goiás, Av. Esperança, Goiânia, GO 74690-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Roxarsone
Screen-printed electrode
Graphene
Gold nanoparticles
Preconcentration

ABSTRACT

A lab-made screen-printed electrode based on poly(ethylene terephthalate) (PET) substrate modified with a hybrid film containing gold nanoparticles-decorated graphene (AuNPs-GRA/PET-SPE) was employed for the voltammetric determination of Roxarsone (ROX) in chicken purge and river water samples. The electrode exhibited an increased electroactive area and enhanced charge transfer due to the nanostructured matrix. The electrochemical determination involved a preconcentration approach with a reduction step of ROX at a constant potential of -0.6 V, followed by voltammetric sweep towards the oxidation of the adsorbed hydroxylamine at 0.32 V. The methodology achieved a limit of detection of 60 nM and 97 nM for ROX in diluted river water and chicken purge samples, respectively. This effective methodology offers a promising tool for monitoring ROX levels in environmental and food samples.

1. Introduction

Roxarsone (ROX) is an organoarsenic drug which has been extensively used in the poultry industry to treat coccidiosis caused by enteric parasites alongside with other anticoccidial drugs (Schmidt, 2013). Its use was also associated to other beneficial economic features, such as improved growth rates in broiler chickens (Li, Wang, Li, & Wu, 2012). However, due the concern about potential release and migration of inorganic arsenic in food products and the environment, the production of ROX have been discontinued and banned in several countries as Australia, Canada, China, EU, Malaysia and US. Nevertheless, in other countries including Argentina, Brazil and Mexico, ROX is still found in use (Hu, Cheng, Tao, & Schnoor, 2019; R. Tang, Prommer, Yuan, Wang, Sun, Jamieson, et al., 2021). Although ROX concentrations in poultry meat are considered low, they are not negligible, and there is no consensus about the effects of long exposure to human health (Konkel, 2016), being imperative the monitoring of ROX levels in food products and farms in order to prevent human and environment contamination. For this reason, sensitive analytical methods for ROX determination have gained attention. Separation-based techniques, such as capillary electrophoresis, liquid, ion, and gas chromatography associated to

highly sensitive detection (e.g., fluorescence and inductively-coupled plasma spectroscopy) are commonly employed for ROX determination (Conklin, Shockey, Kubachka, Howard, & Carson, 2012; Liu, Yu, Song, Qiu, Sun, Li, et al., 2008; Roerdink & Aldstadt, 2004; Rosal, Momplaisir, & Heithmar, 2005). However, these techniques are typically associated to large equipment, being restricted to laboratorial environment.

On the other hand, electrochemical approaches have been explored aimed their potential for *in loco* analysis, especially due the advantage of associated to miniaturization and portability without loss of sensitivity (Kokulnathan, Rajagopal, Wang, Huang, & Ahmed, 2021; Tyszczyk-Rotko & Gorylewski, 2022; Waris, Baig, Sirajuddin, Kazi, Solangi, Siddiqui, et al., 2016). Furthermore, electrode performance can be enhanced via surface modification, particularly by incorporating various nanoarchitutures to achieve the required sensitivity for quantification of ROX at environmental levels, including lanthanum molybdate nanoroses (Vinoth, Govindasamy, Wang, Alothman, & Alshgari, 2021), tungsten disulfide (M. Govindasamy, Wang, Jothiramlalingam, Noora Ibrahim, & Al-Lohedan, 2019), rare earth vanadate nanoparticles (Balasubramanian Sriram, Baby, Hsu, Wang, & George, 2023; B. Sriram, Kogularasu, Hsu, Wang, & Sheu, 2022), and hybrid frameworks that combine a carbon material matrix with inorganic nanostructures (Chen,

* Corresponding author.

E-mail address: fcvicentini@ufscar.br (F.C. Vicentini).

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137698>

Received 25 July 2023; Received in revised form 8 September 2023; Accepted 6 October 2023

Available online 9 October 2023

0308-8146/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

SÚMULA CURRICULAR

Dados Pessoais

Nome: Cristiane Garcia Silva

Data de Nascimento: 14/05/1988

Naturalidade: Ceres – GO

E-mail: cristianegarcia@discente.ufg.br

1. Formação Acadêmica

✓ **Doutorado em Química**

Área de Concentração em Química Área de atuação: Química de
Materiais / Química Inorgânica / Eletroquímica

Universidade Federal de Goiás – UFG – Campus Samambaia – Goiânia – GO

Início: 2022

Término: 2026

✓ **Mestrado em Química**

Área de Concentração em Química Área de atuação: Química
Inorgânica / Química de Materiais

Universidade Federal de Goiás – UFG – Campus Samambaia – Goiânia – GO

Início: 2019

Término: 2021

✓ **Especialização em Ciências da natureza, suas tecnologias e o Mundo do trabalho**

Área de Conhecimento EDUCAÇÃO

Universidade Federal do Piauí

Início: 2022

Término: 2023

✓ **Licenciatura em Química**

Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, IF Goiano – Campus Ceres - Ceres – GO

Início: 2014

Término: 2017

2. Histórico profissional

Vínculo institucional

Universidade Federal de Goiás – UFG – GO

2022 – Atual

Vínculo: Doutorado Acadêmico Bolsista CNPq (Número da bolsa 140928/2022-7)

Vínculo profissional

Secretaria de Educação do Estado do Tocantins

Servidora Pública Estadual Efetiva – Professora da Educação Básica – **05/2024**

3. Produção Científica

- 1) Celisnolia M. Leite*, João Honorato de Araujo-Neto, Rodrigo S. Corrêa, Legna Colina-Vegas, Diego Martínez-Otero, Paulo R. Martins, **Cristiane G. Silva**, Alzir A. Batista*. On the Cytotoxicity of Chiral Ruthenium Complexes Containing Sulfur Amino Acids against Breast Tumor Cells (MDA-231 and MCF-7)", *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry* (2021) 21: 1172-1182. DOI: 10.2174/1871520620666200824114816

- 2) Stephany L. S. Ribeiro, **Cristiane G. Silva**, Gabriel E. T. O. Prado, Álvaro F. A. da Mata, Jorge L. S. Milani, Paulo R. Martins, Rafael P. das Chagas. Nickel–Cobalt Hydroxide Catalysts for the Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides. *Research on Chemical Intermediates* (2022) 48:1907-1921. DOI:10.1007/s11164-022-04697-7.

- 3) Muhammad I. Qadir, Jonathan Albo, Imanol de Pedro, Miroslav Cieslar, Ignacio Hernández, Philipp Brünner, Thomas Grehl, Marcus V. Castegnaro, Jonder Moraes, Paulo R. Martins, **Cristiane G. Silva**, Muhammad Nisar, Jairton Dupont. Nanoarchitectonics of CuNi bimetallic nanoparticles in ionic liquids for LED-assisted synergistic CO₂ photoreduction. *Molecular Catalysis* (2022) 531: 112654. DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112654.

- 4) **Cristiane Garcia Silva**, Josué Martins Gonçalves, Paulo Roberto Martins. High electrochemical performance of a nanostructured electrode material based on a cobalt-manganese layered double hydroxide. *Universal Journal of Electrochemical* (2023) 1. DOI: 10.37256/ujec.1120232030.

- 5) Josué M. Gonçalves, Érick A. Santos, Paulo Roberto Martins, **Cristiane Garcia Silva**, Hudson Zanin. Emerging medium- and high-entropy materials as catalysts for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials* (2023) 63: 102999. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.102999.

- 6) Luís M.C. Ferreira, Paulo R. Martins, **Cristiane G. Silva**, Luiz H. Marcolino-Junior, Marcio F. Bergamini, Fernando C. Vicentini. Electrochemical determination of Roxarsone using preconcentration-based signal amplification on modified screen-printed electrode. *Food Chemistry* (2024) 437:137698. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.137698.

7) **Cristiane G. Silva**, Raissa Venâncio, Raylander R. da Silva, Niélcio B. S. Filho, Leonardo Moraes da Silva, Hudson Zanin, Paulo R. Martins. Facile and controlled deposition of MOF-derived CoNi-LDH on NiCo₂O₄ for core-Shell architectures in advanced energy storage devices. *Journal of Solid State Electrochemistry* (2025) DOI: 10.1007/s10008-025-06502-y.

Resumos em Congressos

1) **Cristiane G. Silva**, Raylander Rodrigues, Paulo Roberto Martins. International Symposium on Energy – ISE 2024. Paper: Electrochemical behavior of electrode materials based on nickel cobaltite and cobalt-nickel layered double hydroxide. Goiânia – GO, 21 e 22 de novembro de 2024.