



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAYLANDER RODRIGUES DA SILVA

Heteroestruturas baseadas em manganitas de níquel e sulfetos de cobalto derivados do ZIF-67 para aplicações em supercapacitores híbridos.

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

Raylander Rodrigues da Silva

3. Título do trabalho

“Heteroestruturas Baseadas em Manganitas de Níquel e Sulfetos de Cobalto Derivados do ZIF-67 para Aplicações em Supercapacitores Híbridos”

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(à) autor(a) e ao(à) 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 04/05/2026, às 15:41, 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 **Raylander Rodrigues Da Silva, Discente**, em 05/05/2026, às 11:34, 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 **6170691** e o código CRC **179C733F**.

RAYLANDER RODRIGUES DA SILVA

Heteroestruturas baseadas em manganitas de níquel e sulfetos de cobalto derivados do ZIF-67 para aplicações em supercapacitores híbridos.

Dissertação 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 Mestre em Química. Área de concentração: Química Linha de pesquisa: Armazenamento de energia.

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, Raylander Rodrigues Da
Heteroestruturas baseadas em manganitas de níquel e sulfetos de cobalto derivados do ZIF-67 para aplicações em supercapacitores híbridos. [PDF] / Raylander Rodrigues Da Silva. - 2026.
CXI, 121 f.: il. 2026

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Martins
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2026.
Ilustrações.
Bibliografia.

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

1. Armazenamento de Energia. 2. Supercapacitores Híbridos. 3. Mofs. 4. Heteroestruturas.

I. Martins, Paulo Roberto, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata Nº 1 da sessão de Defesa de Dissertação de **Raylander Rodrigues da Silva** que confere o título de **Mestre em Química**, na área de concentração em **Química**.

Aos **24 (vinte e quatro dias)** do mês de **abril de 2026 (dois mil e vinte e seis)**, a partir das **14h00**, no **Anfiteatro do I.Q 2 do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás e por videoconferência: meet.google.com/one-pgcf-hjx**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação, intitulada **“Heteroestruturas Baseadas em Manganitas de Níquel e Sulfetos de Cobalto Derivados do ZIF-67 para Aplicações em Supercapacitores Híbridos”**. Os trabalhos foram instalados pelo **Orientador, Professor Doutor Paulo Roberto Martins (IQ – UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Professor Doutor Josué Martins Gonçalves (Mackgraphe-Mackenzie)**, **Professor Doutor Rafael Pavão das Chagas (IQ-UFG)**. 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 Dissertação, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo **Professor Doutor Paulo Roberto Martins, Presidente da Banca Examinadora**, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata assinada pelos Membros da Banca Examinadora, **aos 24 (vinte e quatro dias) do mês de abril de 2026 (dois mil e vinte e seis)**.



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Roberto Martins, Professor do Magistério Superior**, em 27/04/2026, às 09:56, 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 **Josué Martins Gonçalves, Usuário Externo**, em 27/04/2026, às 09:59, 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 **Rafael Pavao Das Chagas, Professor do Magistério Superior**, em 27/04/2026, às 10:06, 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_ace_sso_externo=0, informando o código verificador **6152293** e o código CRC **AF08AE7F**.

Referência: Processo nº 23070.016700/2026-35

SEI nº 6152293

Ata de Defesa de Dissertação 7 (6152293)

SEI 23070.016700/2026-35 / pg. 2

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as oportunidades concedidas e por me dar forças e amparo nos momentos em que já não as encontrava para continuar. Agradeço também aos meus pais, Marlene Eugênia Rodrigues da Silva e José Firmino da Silva, por terem construído, com muito esforço e dedicação, o alicerce da nossa família, fundamental para que eu pudesse chegar até aqui.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, Abelardo Gregório Banze, Iara Schlag e Cristiane Garcia Silva, pelo suporte na execução do meu projeto de pesquisa, desde o apoio emocional até as valiosas trocas de conhecimentos científicos. Em especial ao Abelardo, em quem, para além da ciência, encontrei um amigo leal e verdadeiro. Com toda a sua experiência profissional e pessoal, contribuiu grandiosamente para a minha jornada acadêmica.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Paulo Roberto Martins pela oportunidade de integrar o seu grupo de pesquisa, pelos ensinamentos compartilhados, pela paciência e, principalmente, por acreditar no meu potencial, algo que jamais esquecerei, sobretudo porque, em muitos momentos, nem eu mesmo acreditava plenamente na minha própria capacidade. Sou profundamente grato também pela formação científica proporcionada ao longo dessa jornada.

Agradeço ao PPGQ/UFG por me proporcionar a oportunidade de expandir meus conhecimentos, apresentar-me a novas perspectivas de mundo e contribuir significativamente para o meu crescimento pessoal e acadêmico, oferecendo um ambiente científico estimulante e essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também à Meiry Edirges Alvarenga e ao Marcelo Augusto Moraes da Luz pela amizade, pelas conversas, conselhos e pelos cafezinhos nos momentos de estresse.

Agradeço ao CEHTES pela grande oportunidade de conhecer o grupo de pesquisa BREnergies da UNICAMP, experiência fundamental para o desenvolvimento do meu projeto de pesquisa e para o meu crescimento pessoal como pesquisador. Nesse percurso, sou especialmente grato ao seu coordenador, Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso, por sua honestidade, hombridade, generosidade e mente engenhosa. Sem dúvida, essa foi uma das melhores oportunidades que tive em minha vida. Agradeço também pelo suporte e pelos ensinamentos proporcionados, especialmente por Raíssa Venâncio e pelo meu grande amigo João Pedro Aguiar durante minha passagem por Campinas. Agradeço ainda

ao coordenador do grupo BREnergies, Prof. Dr. Hudson Zanin, pela recepção e pela oportunidade de desenvolver meus conhecimentos junto aos pesquisadores de seu grupo.

Agradeço aos Profs. Drs. Rafael Pavão das Chagas, Leonildo Alves Ferreira, Flávio Comalti Júnior, e novamente ao Prof. Dr. Paulo Roberto Martins, por todos os ensinamentos nas disciplinas de Química Inorgânica Avançada A e B, bem como em Fundamentos de Eletroquímica e Métodos Eletroanalíticos, e por serem grandes inspiradores na ciência, despertando em mim a paixão por essas áreas que tanto dominam.

Agradeço de maneira imensurável à CAPES pelo financiamento do meu projeto de pesquisa e pela oportunidade de expandir meus conhecimentos e horizontes. Sou profundamente grato por ter me proporcionado a honra de ser o primeiro de toda a minha família a conquistar um título acadêmico na profissão que escolhi de todo o coração: a Química.

Por fim, estendo meus agradecimentos a toda a sociedade brasileira, que, por meio do financiamento público à ciência e à educação, torna possível a formação de pesquisadores e o avanço do conhecimento científico em nosso país. Espero que, por meio do meu trabalho, eu possa retribuir, ainda que modestamente, o investimento e a confiança depositados na ciência.

Agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste sonho. Esta conquista também pertence a todos que caminharam ao meu lado ao longo desta jornada.

“Se eu não fosse imperador, desejaria ser professor; não conheço missão maior e mais nobre que a de dirigir as inteligências jovens e preparar os homens do futuro”

(Dom Pedro II)

Sumário

LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS.....	16
LISTA DE ABREVIATURAS.....	17
1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Supercapacitores	16
1.1.1 Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada Elétrica (EDLCs)	18
1.1.2 Pseudocapacitores (PCs) e Difusão Em Estado Sólido	20
1.1.3 Supercapacitores Híbridos (SHs).....	22
1.2 Óxidos de Metais de Transição (TMOs)	24
1.3 Estruturas Metalorgânicas (MOFs) e Seus Derivados	26
1.4 Heteroestruturas	29
2. OBJETIVOS	31
2.1 Objetivos gerais.....	31
2.2 Objetivos específicos.....	31
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	32
3.1 Síntese do NiMn ₂ O ₄ e deposição sob substrato de espuma de níquel (NF)	33
3.2 Síntese do ZIF-67	34
3.3 Derivatização do ZIF-67 e deposição de Co ₃ S ₄ sob NiMn ₂ O ₄	34
3.4 Análise Termogravimétrica (TG)	35
3.5 Difração de Raios X (DRX).....	35
3.6 Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS).....	35
3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	36
3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).....	36
3.9 Voltametria Cíclica (CV)	37
3.10 Carga e Descarga galvanostática (CDG)	37
3.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	38
3.12 Preparação de tinta condutora à base de carvão ativado (Kuraray YP-80F) e deposição sobre substrato de aço inoxidável.....	38
3.13 Montagem de dispositivo tipo moeda (coin cell).....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG).....	40
4.2 Difração de Raios X (DRX).....	45

4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).....	50
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	63
4.6 Estudos Voltamétricos (CV).....	70
4.7 Estudo de velocidade de varredura.....	73
4.8 Estudo Carga e Descarga Galvanostática (GCD).....	76
4.9 Durabilidade do eletrodo	80
4.10 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	82
4.11 Estudos eletroquímicos do sistema eletroquímico híbrido (supercapacitor híbrido) NF/NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄ //CA	87
5. CONCLUSÃO.....	94
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico de Ragone. Adaptado de Satpathy et al. ¹⁰	15
Figura 2: Diagrama esquemático de um supercapacitor. Adaptado de Drummond et al. ²²	17
Figura 3: Organograma esquemático das diferentes arquiteturas dos supercapacitores. Adaptado de Dissanayake & Kularatna-Abeywardana ²⁴ e Iqbal et al. ²⁵	18
Figura 4: Modelos de dupla camada elétrica propostos por Helmholtz (A), Gouy–Chapman (B) e Stern (C). Adaptado de Béguin et al. ²⁶	19
Figura 5: Diagrama esquemático comparando os mecanismos fundamentais de armazenamento de carga pseudocapacitivo (A) e do tipo bateria (B). Adaptado de Jiang et al. ²⁸	21
Figura 6: Perfis de voltametria cíclica (CV) e curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) representativos dos comportamentos tipo EDLC, pseudocapacitivo e tipo bateria (A), bem como os diferentes sistemas de supercapacitores híbridos (B). Adaptado de Nguyen, Aberoumand & Dao ²⁷	23
Figura 7: Representação da estrutura cristalina do espinélio NiMn ₂ O ₄ . Compilação de Nobari et al. ⁴¹	26
Figura 8: Estrutura do MOF-5 e esquema representativo das principais áreas de aplicação dos MOFs (A); e homenagem aos laureados com o Prêmio Nobel de Química de 2025 (B). Adaptado de Yaghi <i>et al.</i> ⁴⁸ , Niu, Whang & Zhang ⁴⁹ , Abdelkareem <i>et al.</i> ⁵⁰ & Niklas Elmed © Nobel Prize Outreach ⁵²	28
Figura 9: ZIF-67 (Zeolitic Imidazolate Frameworks). Adaptado de Yang et al. ⁵⁵	28
Figura 10: Esquema representativo formação de uma heteroestrutura. Adaptado Luo et al. ⁶²	30
Figura 11: Substrato de espuma de níquel (NF) (A); e Heteroestrutura NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄ depositado sob substrato de NF (B).....	33
Figura 12: Esquema ilustrativo célula tipo moeda (Coincell). Adaptado Xue <i>et al.</i> ⁷¹	39
Figura 13: (A) Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG); (B) variação percentual de massa (%) em função da temperatura para o NiMn ₂ O ₄ na forma de pó.	40
Figura 14: (A) Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG); (B) variação percentual de massa (%) em função da temperatura para o ZIF-67 na forma de pó.	42
Figura 15: (A) Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG); (B) variação percentual de massa (%) em função da temperatura para o Co ₃ S ₄ derivado do ZIF-67 na forma de pó.	43
Figura 16: Difratogramas de raios X (DRX) do ZIF-67 na forma de pó, do NiMn ₂ O ₄ , Co ₃ S ₄ derivado do ZIF-67 e da heteroestrutura NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄ , depositados sob substrato de NF. O difratograma do ZIF-67 foi incluído para comparação com o Co ₃ S ₄ derivado, evidenciando a conversão estrutural após o processo de sulfetação.	45
Figura 17: Espectros de varredura de levantamento completo (Survey) obtidos por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para NiMn ₂ O ₄ e Co ₃ S ₄ derivado do ZIF-67 na forma de pó, bem como para a heteroestrutura NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄ , depositada sob substrato de NF.	51
Figura 18: Espectros de XPS de alta resolução para: (A) Mn 2p da heteroestrutura NF/NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄ ; (B) Co 2p do Co ₃ S ₄ ; (C) Ni 2p da heteroestrutura NF/NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄ ; (D) Co 2p da heteroestrutura NF/NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄ ; (E) S 2p do Co ₃ S ₄ ; (F) O 1s do Co ₃ S ₄ ; (G) S 2p da heteroestrutura NF/NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄ ; e (H) O 1s da heteroestrutura NF/NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄	54
Figura 19: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (F) espectro de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS); e (E) e (G) mapas de distribuição elementar correspondentes ao NiMn ₂ O ₄ , depositado sob substrato de NF.	57
Figura 20: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (F) espectro de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS); e (E) e (G) mapas de distribuição elementar correspondentes ao ZIF-67 na forma de pó.	59

Figura 21: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (F) espectro de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS); e (E) e (G) mapas de distribuição elemental correspondentes ao Co_3S_4 derivado do ZIF-67, depositado sob substrato de NF.	60
Figura 22: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (F) espectro de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS); e (E) e (G) mapas de distribuição elemental correspondentes à heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositada sob substrato de NF.	62
Figura 23: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET); (D) análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS); (E) imagem de alta resolução (HRTEM); e (F) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do NiMn_2O_4 , obtidos a partir do preparo de uma suspensão contendo o material depositados sob substrato de NF.	65
Figura 24: (A) e (B) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do ZIF-67 na forma de suspensão; (C), (D), (E) e (G) micrografias MET; (F) análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS); e (H) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do Co_3S_4 derivado do ZIF-67, obtidos a partir do preparo de uma suspensão contendo o material depositados sob substrato de NF.	66
Figura 25: (A), (C) e (E) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET); (B) e (D) análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS); e (F) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, obtidos a partir do preparo de uma suspensão contendo o material depositados sob substrato de NF.	69
Figura 26: Voltamogramas cíclicos (CV) dos eletrodos (A) NiMn_2O_4 , (B) Co_3S_4 derivado do ZIF-67, (C) heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ e (D) sobreposição dos perfis voltamétricos para comparação, obtidos a partir de materiais depositados sob substrato de NF.	71
Figura 27: Voltamogramas cíclicos (CV) obtidos em diferentes velocidades de varredura para (A) NiMn_2O_4 , (C) Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e (E) $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$; (B), (D) e (F) análises pelo método de Lindstrom correspondentes aos eletrodos NiMn_2O_4 , Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, respectivamente, depositados sob substrato de NF.	75
Figura 28: Curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) dos eletrodos (A) NiMn_2O_4 , (B) Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e (C) heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$; (D) e (E) sobreposição das curvas GCD para comparação do desempenho eletroquímico; e (F) análise de capacidade dos materiais depositados sob substrato de NF.	79
Figura 29: Análise de durabilidade da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositada sob substrato de NF: (A) variação da capacidade específica (mAh g^{-1}) ao longo de 5000 ciclos de carga e descarga galvanostática (GCD); e (B) voltamogramas cíclicos (CV) obtidos após 5000 ciclos, evidenciando a estabilidade eletroquímica do eletrodo.	81
Figura 30: Resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) plotados no plano complexo (gráficos de Nyquist) para (A) NiMn_2O_4 , (B) Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e (C) heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositados sob substrato de NF, obtidos em diferentes potenciais (0,40–0,50 V); (D) ajuste linear (fitting) dos dados de EIE em 0,45 V; e (E) circuito equivalente utilizado para o ajuste dos sinais de impedância.	83
Figura 31: Sobreposição de curvas CV obtidas a 5 mV s^{-1} para a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositada sob substrato de NF e para o carvão ativado Kuraray YP-80F depositado sob substrato condutor de aço inoxidável.	88
Figura 32: Estudos eletroquímicos do sistema eletroquímico híbrido (supercapacitor assimétrico) NF/ $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4//\text{CA}$, preenchido com eletrólito aquoso de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$: (A) Voltamogramas cíclicos (CV) registrados a uma velocidade de varredura fixa de 5 mV s^{-1} sob diferentes janelas de potencial; (B) Voltamogramas cíclicos (CV) obtidos em velocidades de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1} ; (C) Curvas de carga e descarga galvanostática (GCD)	

registradas a uma densidade de corrente de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ sob diferentes janelas de potencial; (D) Curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) obtidas em diferentes densidades de corrente; (E) Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) medida a um potencial de $1,4 \text{ V}$, incluindo o ajuste ao circuito elétrico equivalente; e (F) Demonstração prática do acionamento de um LED vermelho utilizando o dispositivo híbrido em estudo e Gráfico de Ragone..... 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação de materiais empregados no procedimento experimental.....	32
Tabela 2: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o ZIF-67.....	46
Tabela 3: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o Co_3S_4 derivado do ZIF-67.....	48
Tabela 4: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o NiMn_2O_4	48
Tabela 5: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o substrato NF.....	49
Tabela 6: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o NiMn_2O_4 e Co_3S_4 derivado do ZIF-67 presentes na heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$	50
Tabela 7: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o NiMn_2O_4	64
Tabela 8: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o Co_3S_4 derivado do ZIF-67.....	68
Tabela 9: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para NiMn_2O_4 e Co_3S_4 derivado do ZIF-67 presentes na heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$	70
Tabela 10: Capacidades específicas (mAh g^{-1}) em diferentes densidades de corrente (1 a 14 A g^{-1}) para a NiMn_2O_4 , Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e para a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositados sob substrato de NF.....	78
Tabela 11: Comparação da durabilidade entre outras heteroestruturas reportadas na literatura.	82
Tabela 12: Quantificação da oposição a passagem de corrente para NiMn_2O_4 , Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositados em substrato de NF.	85

LISTA DE ABREVIATURAS

- CV** Voltametria Cíclica (do inglês Cyclic Voltammetry)
- C_s** Capacitância Específica
- DRX** Difração de Raio X
- DTG** Derivada Termogravimétrica
- EDLC** Capacitor de Dupla Camada Elétrica (do inglês Electric Double-Layer Capacitor)
- EDS** Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Elétrons (do inglês Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
- EIE** Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- 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)
- ipa** Corrente de pico anódico
- ipc** Corrente de pico catódico
- MET** Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV** Microscopia Eletrônica de Varredura
- NF** Espuma de níquel (do inglês, Nickel Foam)
- PC** Pseudocapacitor
- SAED** Difração de elétrons de área selecionada (do inglês Selected Area Electron Diffraction)
- SH** Supercapacitor Híbrido
- TAA** Tioacetamida
- TG** Análise Termogravimétrica
- TMOs** óxidos de Metais de Transição (do inglês Transition Metal Oxides)
- TMSs** Sulfetos de Metais de Transição (do inglês Transition Metal Sulfides)
- XPS** Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raio X (do inglês X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

RESUMO

O desenvolvimento de materiais para armazenamento de energia tem se intensificado devido à crescente demanda por dispositivos mais eficientes e sustentáveis. Neste trabalho, foi desenvolvida uma heteroestrutura baseada em manganita de níquel (NiMn_2O_4) e sulfeto de cobalto derivado do ZIF-67 (Co_3S_4), com aplicação como eletrodo positivo em supercapacitores híbridos. O NiMn_2O_4 foi sintetizado por rota hidrotérmica, enquanto o Co_3S_4 foi obtido por sulfetação do ZIF-67, sendo ambos depositados *in situ* sob substrato de espuma de níquel (NF). As análises Termogravimétricas (TG) e de Termogravimetria Derivada (DTG) permitiram identificar os eventos térmicos associados à decomposição dos precursores e à formação das fases após tratamento térmico. Os difratogramas obtidos por Difração de Raios X (DRX) confirmaram a formação das fases cristalinas de NiMn_2O_4 e Co_3S_4 , bem como a conversão do precursor ZIF-67 após a sulfetação e a coexistência das fases na heteroestrutura, sem evidência de fases secundárias dentro do limite de detecção da técnica. A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) evidenciou a presença dos elementos Ni, Mn, Co, S e O, com múltiplos estados de oxidação para Ni, Mn e Co, além de deslocamentos nos picos de energia de ligação, indicando modificações no ambiente químico associadas à interação entre as fases. As análises morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram diferenças entre os materiais, sendo observada a formação de nanofolhas para o NiMn_2O_4 , alterações morfológicas após a sulfetação do ZIF-67 para obtenção do Co_3S_4 e, para a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, a presença de aglomerados constituídos por nanoestruturas interconectadas, resultando em uma morfologia heterogênea ao longo do substrato de NF. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) confirmaram o caráter cristalino e policristalino dos materiais. A Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) confirmou a presença e distribuição dos elementos constituintes nas amostras. O desempenho eletroquímico foi avaliado por Voltametria Cíclica (CV), Carga e Descarga Galvanostática (GCD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). As curvas de CV apresentaram picos redox bem definidos, característicos de processos faradaicos e comportamento do tipo bateria. A heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ apresentou capacidade específica de 266,85 mAh g^{-1} a 1 A g^{-1} , superior aos materiais isolados, além de menor resistência à transferência de carga, indicando melhoria na cinética eletroquímica. Nos testes de estabilidade, o material apresentou retenção de aproximadamente 71% da capacidade inicial após 5000 ciclos a 14 A g^{-1} . Os resultados indicam que a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ apresenta desempenho eletroquímico superior em relação aos materiais individuais, associado à interação entre as fases e à melhoria no transporte de carga, demonstrando potencial para aplicação em supercapacitores híbridos.

ABSTRACT

The development of energy storage materials has intensified in response to the growing demand for more efficient and sustainable devices. In this work, a heterostructure based on nickel manganite (NiMn_2O_4) and cobalt sulfide derived from ZIF-67 (Co_3S_4) was developed for application as a positive electrode in hybrid supercapacitors. NiMn_2O_4 was synthesized via a hydrothermal route, while Co_3S_4 was obtained through sulfuration of ZIF-67, with both materials deposited *in situ* on nickel foam (NF) substrate. Thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) analyses enabled the identification of thermal events associated with precursor decomposition and phase formation after heat treatment. X-ray diffraction (XRD) patterns confirmed the formation of crystalline NiMn_2O_4 and Co_3S_4 phases, as well as the conversion of the ZIF-67 precursor after sulfuration and the coexistence of both phases in the heterostructure, with no evidence of secondary phases within the detection limit of the technique. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed the presence of Ni, Mn, Co, S, and O elements, with multiple oxidation states for Ni, Mn, and Co, in addition to shifts in binding energy peaks, indicating modifications in the chemical environment associated with interfacial interactions between the phases. Morphological analyses by scanning electron microscopy (SEM) showed clear differences among the materials, including the formation of nanosheets for NiMn_2O_4 , morphological changes after sulfuration of ZIF-67 to obtain Co_3S_4 , and, for the $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ heterostructure, the presence of aggregates composed of interconnected nanostructures, resulting in a heterogeneous morphology across the NF substrate. Transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction (SAED) confirmed the crystalline and polycrystalline nature of the materials. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) verified the presence and elemental distribution of the constituent elements in the samples. The electrochemical performance was evaluated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge–discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The CV curves displayed well-defined redox peaks, characteristic of faradaic processes and battery-type behavior. The $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ heterostructure delivered a specific capacity of $266.85 \text{ mAh g}^{-1}$ at 1 A g^{-1} , outperforming the individual materials, along with lower charge-transfer resistance, indicating improved electrochemical kinetics. In cycling stability tests, the material retained approximately 71% of its initial capacity after 5000 cycles at 14 A g^{-1} . These results demonstrate that the $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ heterostructure exhibits superior electrochemical performance compared with the individual materials, owing to synergistic interactions between the phases and enhanced charge transport, highlighting its potential for hybrid supercapacitor applications.

1. INTRODUÇÃO

No decorrer do último século, a demanda energética global vem apresentando um crescimento contínuo, impulsionado por fatores como o aumento populacional mundial, o desenvolvimento industrial e tecnológico, a urbanização e o maior consumo per capita de diferentes fontes de energia ¹⁻³. Como resultado do aumento da demanda energética, intensificado pelo crescente uso em setores relacionados a indústria, construção civil, transportes, residencial, agropecuário e setores não energéticos, observou-se um crescimento significativo na produção e no consumo, principalmente de combustíveis fósseis ^{1, 4-5}.

Esse cenário tem acarretado diversas questões ambientais, como a poluição atmosférica e o aquecimento global, decorrentes do uso intenso de fontes não renováveis de energia ¹⁻⁵. Neste contexto, torna-se essencial o desenvolvimento e adoção de tecnologias de energia limpa e sustentável, como as fontes solar, eólica, geotérmica, bem como o aperfeiçoamento de dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho, capazes de armazenar eficientemente a energia gerada por essas fontes ¹⁻⁵.

Apesar dos avanços alcançados, os dispositivos de armazenamento de energia ainda enfrentam limitações quanto à densidade de energia e densidade de potência ¹⁻². Dessa forma, muitos esforços e pesquisas têm sido voltados à melhoria desses sistemas, principalmente no aumento simultâneo desses dois parâmetros ⁶. Assim, dentre os dispositivos de armazenamento mais utilizados, destacam-se as baterias e os capacitores ⁵. Os capacitores apresentam excelente densidade de potência, mas baixa densidade de energia, enquanto as baterias exibem comportamento oposto, possuindo alta densidade de energia e baixa densidade de potência ⁶. No entanto, como ilustrado no gráfico de Ragone (Figura 1), os supercapacitores, quando comparados a esses dispositivos, apresentam uma melhor relação entre a densidade de potência e densidade de energia. Conseqüentemente, estreitam o vazio existente entre a densidade de potência e de energia, tornando-se uma alternativa promissora frente as baterias e capacitores convencionais ^{1, 6-9}.

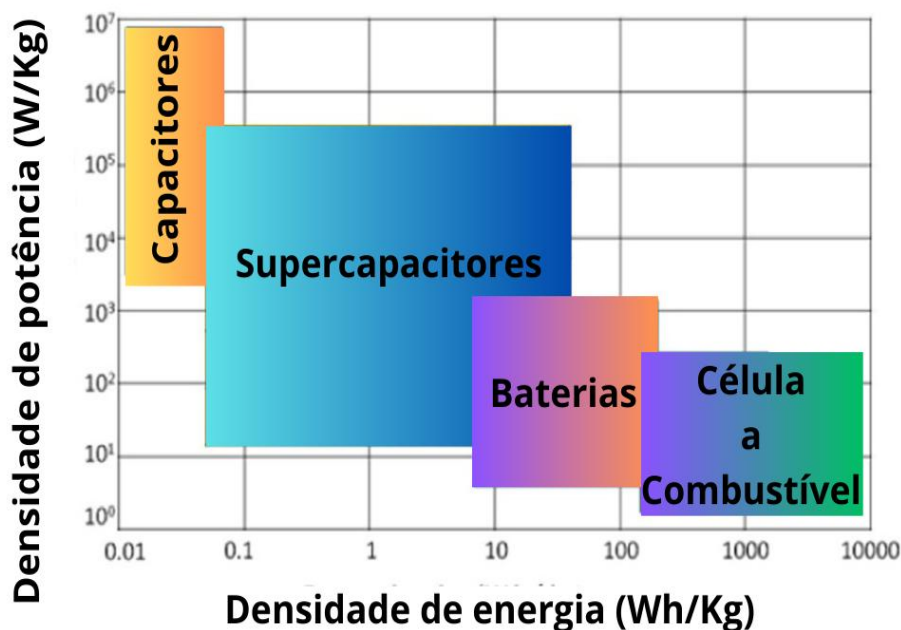


Figura 1: Gráfico de Ragone. Adaptado de Satpathy *et al.* ¹⁰.

Apesar dessa vantagem, os supercapacitores ainda apresentam limitações importantes, especialmente no aumento da densidade de energia¹¹. Para superar esses desafios, os supercapacitores híbridos (SHs) têm se destacado como alternativa promissora ¹¹. Esses dispositivos aliam as características dos capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (*Electrochemical Double-Layer Capacitors*, EDLCs), que operam armazenando energia através do acúmulo eletrostático de cargas na interface entre a superfície do eletrodo e eletrólito e fornecem alta densidade de potência, às propriedades dos materiais do tipo bateria, capazes de fornecer maior densidade de energia por meio de processos faradaicos redox, ou às propriedades de materiais pseudocapacitivos (PCs), que operam por meio de processos redox de superfície rápidas e reversíveis ^{5, 11-13}. A combinação desses mecanismos permite elevar a densidade de energia sem perdas significativas de potência, ampliando a capacidade do dispositivo e tornando os supercapacitores híbridos mais adequados para aplicações que exigem desempenho energético superior ¹³⁻¹⁴.

Além disso, segundo Iqbal *et al.* ⁵, o desenvolvimento de novos materiais de eletrodo, especialmente para eletrodo positivo, é fundamental para aprimorar o desempenho eletroquímico e ampliar a eficiência dos supercapacitores híbridos. Dentre os novos materiais explorados para eletrodos de supercapacitores híbridos, os óxidos de

metais de transição (TMOs) têm despertado grande interesse devido à sua elevada densidade de armazenamento de energia, alta atividade redox e excelentes propriedades eletroquímicas⁵. Por outro lado, os MOFs (Metal Organic Frameworks) se destacam por sua alta área superficial e elevada porosidade, características que os tornam materiais relevantes para aplicações em armazenamento de energia⁵. Além disso, sua estrutura altamente organizada pode atuar como um molde de sacrifício, permitindo a formação de materiais derivados com morfologia herdada e propriedades eletroquímicas superiores^{5, 15}. Entretanto, os MOFs puros possuem baixa condutividade elétrica, o que limita sua aplicação direta como materiais de eletrodo⁵. Por esse motivo, os derivados de MOFs, como óxidos, sulfetos e fosfetos, têm recebido maior atenção, pois mantêm as características da estrutura cristalina original, mas apresentam condutividade superior e melhor transporte de cargas, exibindo, conseqüentemente, um desempenho eletroquímico superior^{5, 16}.

Além disso, outra classe de materiais que vem se destacando são as heteroestruturas, reconhecidas como uma estratégia eficiente para superar limitações individuais e explorar efeitos sinérgicos entre diferentes fases cristalinas^{17, 18}. A interação estrutural presente nessas arquiteturas favorece a transferência de íons e elétrons, melhora a cinética da reação e aumenta a atividade eletroquímica^{17, 18}. Dessa forma, no presente trabalho foi proposto o desenvolvimento de uma heteroestrutura baseada na manganita de níquel (NiMn_2O_4) e no sulfeto de cobalto (Co_3S_4), com o Co_3S_4 sendo obtido a partir do ZIF-67 (Zeolitic Imidazolate Frameworks), utilizado como molde de sacrifício. A combinação dessas duas fases visa explorar efeitos sinérgicos capazes de aumentar a condutividade, aumentar o número de sítios ativos e melhorar a cinética dos processos redox, fatores essenciais para promover a melhoria do desempenho eletroquímico de eletrodos positivos em supercapacitores híbridos.

1.1 Supercapacitores

Os supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia que se baseiam em mecanismos eletrostáticos ou em reações eletroquímicas superficiais rápidas para armazenar cargas na interface eletrodo-eletrólito, apresentando alta densidade de potência, longa vida útil e rápida capacidade de carga e descarga^{2, 19}. Do ponto de vista estrutural, como ilustrado na Figura 2, um supercapacitor consiste em dois eletrodos

separados por uma membrana permeável a íons, também chamada de separador, além dos coletores de corrente, que garantem o transporte eletrônico externo ^{2, 19-21}. Os eletrodos atuam como superfícies condutoras responsáveis por receber e liberar carga elétrica, estando eletricamente conectados aos coletores de corrente e em contato direto com um eletrólito, o qual fornece o meio condutor iônico responsável pelo transporte de íons entre os eletrodos durante os processos de carga e descarga ^{2, 19-21}

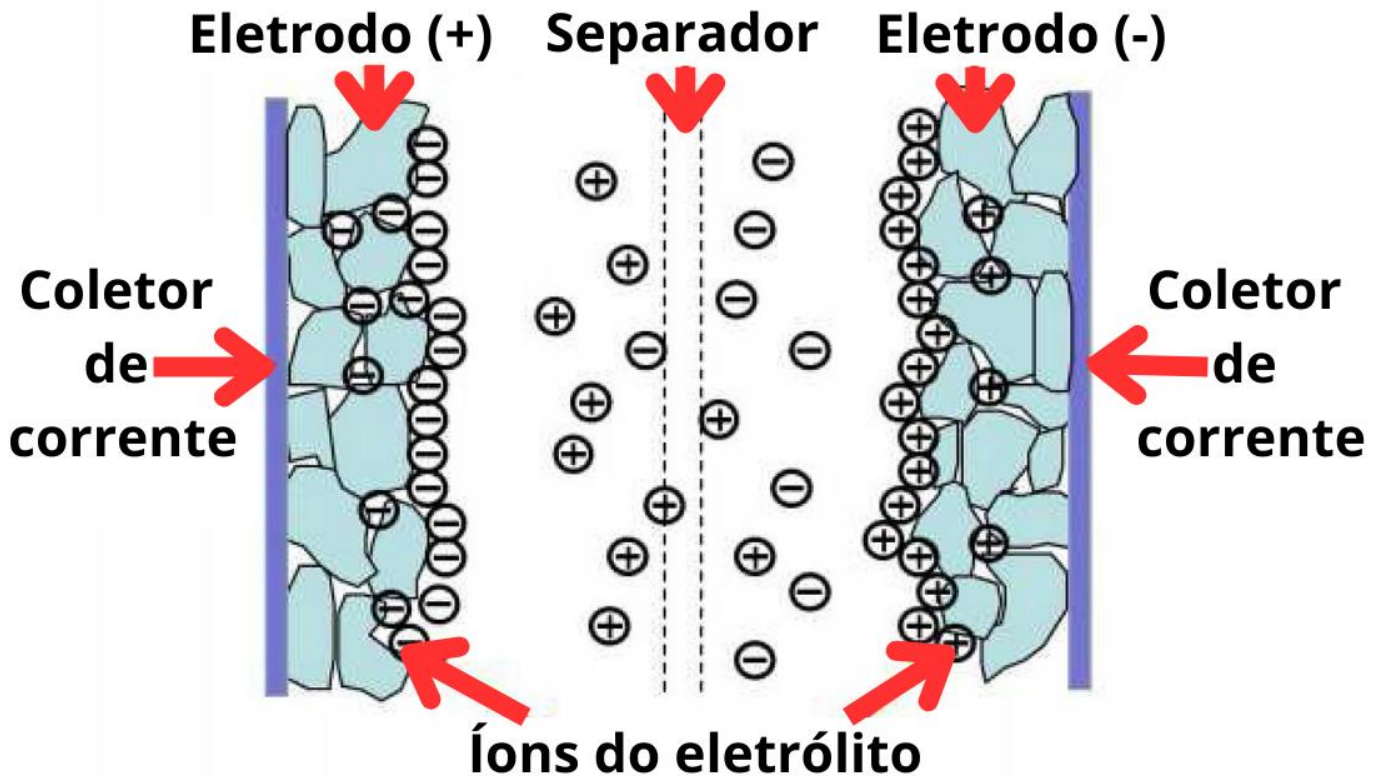


Figura 2: Diagrama esquemático de um supercapacitor. Adaptado de Drummond *et al.* ²².

Segundo Yuan *et al.* ²³, os mecanismos fundamentais de armazenamento de energia em supercapacitores incluem a formação da dupla camada elétrica e a pseudocapacitância. Com base nesses mecanismos, os supercapacitores podem ser classificados em três categorias: capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLCs), pseudocapacitores (PCs) e supercapacitores híbridos (SHs) ^{2, 23}, conforme mostrado na Figura 3.

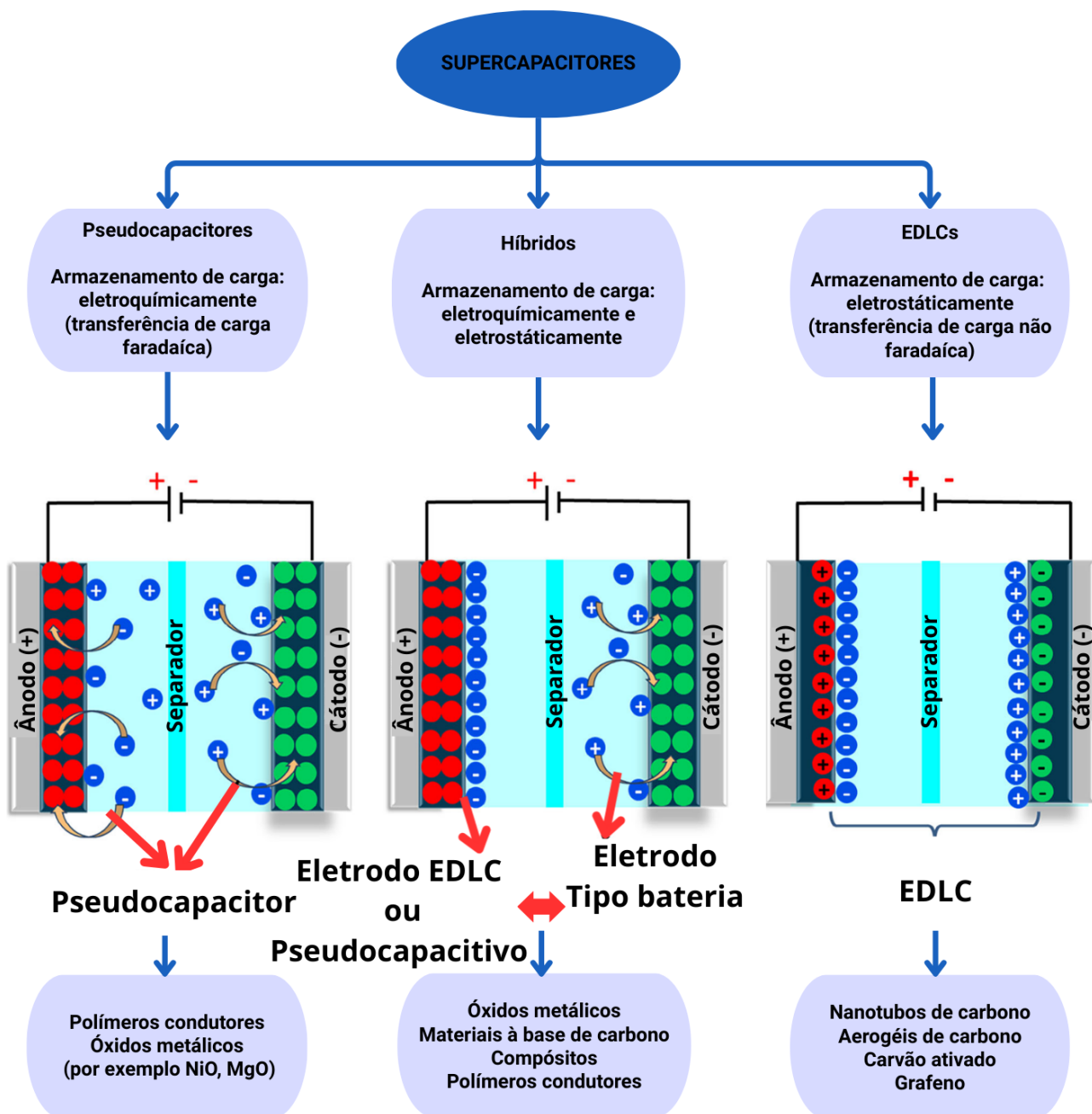


Figura 3: Organograma esquemático das diferentes arquiteturas dos supercapacitores. Adaptado de Dissanayake & Kularatna-Abeywardana ²⁴ e Iqbal *et al.* ²⁵.

1.1.1 Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada Elétrica (EDLCs)

Os EDLCs armazenam energia por um mecanismo essencialmente eletrostático, sem a participação de reações redox faradaicas durante os processos de carga e descarga ^{2, 20-21}. A aplicação de uma diferença de potencial provoca o acúmulo de cargas elétricas na superfície e nos poros dos eletrodos, o que atrai íons de cargas opostas presentes no

eletrólito e leva a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito ^{2, 20 e 21}. Esse processo, baseado no rearranjo físico dos íons na interface, permite processos de carga e descarga rápidos ²⁰.

De acordo com Huseyin & Salih ², a dupla camada elétrica pode ser compreendida por meio dos modelos de Helmholtz, Gouy-Chapman e Stern, os quais descrevem a organização dos íons em regiões distintas próximas à superfície do eletrodo e os fatores que determinam o comportamento capacitivo do sistema. Huseyin & Salih ² ainda explicam que, no modelo proposto por Helmholtz em 1853, representado na Figura 4-A, a dupla camada é tratada como uma estrutura compacta formada por íons rigidamente ordenados próximos ao eletrodo, semelhante a um capacitor de placas paralelas, desconsiderando a adsorção de moléculas de solvente e a presença de contra íons ².

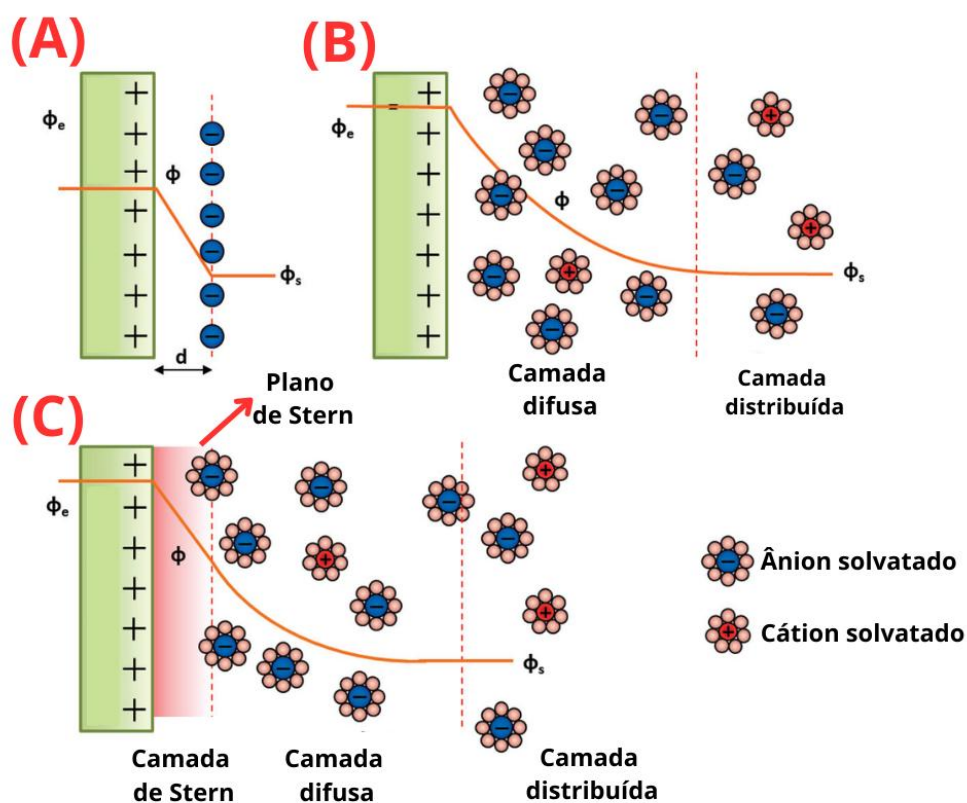


Figura 4: Modelos de dupla camada elétrica propostos por Helmholtz (A), Gouy–Chapman (B) e Stern (C). Adaptado de Béguin *et al.* ²⁶.

Mais tarde, no início do século XX, Gouy e Chapman aprimoraram a compreensão da dupla camada ao propor que os íons não permanecem rigidamente aderidos à superfície do eletrodo, mas se distribuem de forma difusa devido ao movimento térmico ². Nesse modelo, conforme evidenciado na Figura 4-B, os íons são tratados como cargas pontuais

cuja concentração diminui gradualmente com a distância ao eletrodo, seguindo uma distribuição de Boltzmann, representando de maneira mais realista a dinâmica da interface eletrodo-eletrólito ². Entretanto, o modelo de Gouy-Chapman apresenta limitações, pois tende a superestimar a capacitância teórica quando a dupla camada está altamente carregada ².

Em 1924, Stern unificou os modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman ao propor que a dupla camada elétrica é composta por duas regiões distintas ². A primeira, localizada junto à superfície do eletrodo, é uma camada compacta formada por íons fortemente adsorvidos ou atraídos, organizada nos planos interno e externo de Helmholtz ². A seguir, se tem a camada difusa, na qual os íons passam a se distribuir gradualmente no eletrólito, de acordo com o modelo de Gouy-Chapman, como pode ser observado na Figura 4-C ². Dessa forma, a dupla camada passa a ser interpretada como uma camada compacta e uma camada difusa, cuja capacitância total corresponde à associação dessas duas contribuições ².

A capacitância dos EDLCs é influenciada pela área superficial e porosidade dos materiais, em geral, materiais à base de carbono ^{2, 19}, de acordo com o esquema da Figura 3, uma vez que o desempenho depende do tamanho e da distribuição dos poros, bem como da compatibilidade entre o raio dos íons do eletrólito e a dimensão desses poros ^{2, 19}. Os EDLCs apresentam como principais vantagens a elevada densidade de potência e a longa estabilidade cíclica, embora sua densidade de energia seja relativamente baixa ²¹.

1.1.2 Pseudocapacitores (PCs) e Difusão Em Estado Sólido

Os PCs, por sua vez, armazenam energia por meio de reações redox faradaicas rápidas e reversíveis que ocorrem na superfície ou em regiões próximas à superfície ativa dos eletrodos, diferindo do mecanismo puramente eletrostático observado nos EDLCs ^{2, 24}. Quando uma tensão é aplicada, se forma inicialmente uma dupla camada elétrica devido ao acúmulo de íons na interface eletrodo-eletrólito ¹⁹. Parte desses íons, após passar por um processo de dessolvatação, atravessa a camada de solvente e são adsorvidos pelo eletrodo, gerando uma corrente faradaica que complementa o armazenamento eletrostático e marca a transição para o comportamento típico desses dispositivos ¹⁹.

O armazenamento de energia em PCs decorre da mudança no estado de valência do material ativo do eletrodo, associada à transferência de elétrons que ocorre na interface

^{2, 20}. A pseudocapacitância resulta dessa transferência de carga faradaica e pode ocorrer por diferentes mecanismos, como reações redox superficiais rápidas, eletrossorção ou intercalação pouco profunda de íons ¹⁹. Esses processos são geralmente classificados em pseudocapacitância redox, de intercalação, de dopagem ou baseada em potencial ².

Segundo Huseyin & Salih ², o termo “pseudocapacitor” se refere a materiais que exibem comportamento capacitivo, embora armazenem carga por meio de reações faradaicas termodinamicamente reversíveis ². Assim, a capacitância dos PCs resulta da relação linear entre a carga (Q) e a variação de tensão (ΔV), resultando em um comportamento eletroquímico intermediário entre o mecanismo eletrostático em EDLCs e o mecanismo difusional em estado sólido, dominado por reações faradaicas em materiais do tipo bateria ².

Com base em suas diferenças cinéticas, os materiais de eletrodo que exibem processos faradaicos podem ser classificados como pseudocapacitivos e do tipo bateria ²⁷. Nos PCs, o armazenamento de carga não é controlado por difusão, permanecendo restrito à superfície ou em regiões próximas a superfície dos materiais ativos, o que resulta em reações redox rápidas e reversíveis, como representado na Figura 5-A ²⁷. Por outro lado, materiais do tipo bateria apresentam processos faradaicos limitados por difusão em estado sólido, nos quais os íons precisam penetrar no interior do material ativo para promover o armazenamento de carga ²⁷. Esse mecanismo ocorre dentro de uma faixa estreita de potencial e é marcado por limitações difusionais em estado sólido características do transporte de íons no interior do sólido ²⁷, conforme esquema ilustrado na Figura 5-B ²⁷.

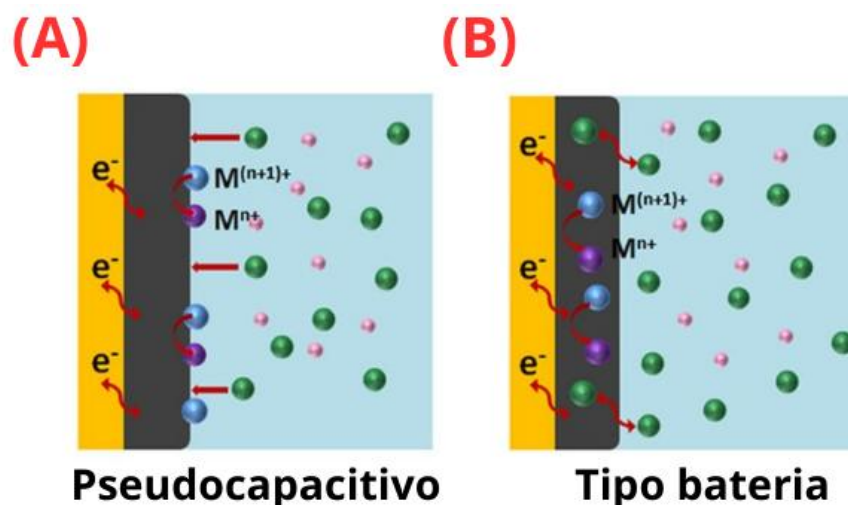


Figura 5: Diagrama esquemático comparando os mecanismos fundamentais de armazenamento de carga pseudocapacitivo (A) e do tipo bateria (B). Adaptado de Jiang *et al.* ²⁸.

O desempenho dos PCs é fortemente influenciado pela cinética das reações redox superficiais e pelo comportamento da dupla camada elétrica nos processos envolvidos¹⁹. No geral, materiais como óxidos de metais de transição e polímeros condutores apresentam características eletroquímicas ideais para aplicações em PCs^{2, 5, 19, 24}, conforme ilustrado na Figura 3. Essas características permitem aos PCs alcançar capacitâncias e densidades de energia significativamente superiores às dos EDLCs devido às reações ativas na superfície, no entanto, apresentam uma menor densidade de potência, tempos de carga e descarga mais longos e ciclo de vida útil inferior quando comparado aos EDLCs^{5, 19, 24}.

1.1.3 Supercapacitores Híbridos (SHs)

Os SHs integram os princípios de armazenamento dos EDLCs, dos PCs e de sistemas tipo bateria, resultando em dispositivos capazes de combinar a alta densidade de potência, típica dos EDLCs ou PCs, com maior densidade de energia proporcionada por mecanismos faradaicos^{2, 21}. Nesses sistemas, um eletrodo de natureza eletrostática (EDLCs) ou faradaica de superfície (PCs) é combinado a outro com comportamento do tipo bateria, de acordo com a Figura 3, formando um arranjo híbrido que explora simultaneamente mecanismos capacitivos e faradaicos^{2, 21}.

Assim, a caracterização dos diferentes mecanismos de armazenamento presentes em SHs é normalmente realizada por meio de voltametria cíclica (CV) e curvas de carga e descarga galvanostática (GCD), técnicas que permitem identificar o comportamento eletroquímico de cada eletrodo e determinar qual mecanismo de armazenamento é dominante em cada caso²⁹. A principal característica dos EDLCs é a ausência de transferência de carga, ou seja, a ausência de processos faradaicos nas interfaces eletrodo-eletrólito, resultando em perfis de CV com formato retangular e curvas de GCD com perfil triangular característico desse mecanismo, conforme observado na Figura 6-A^{27, 30}. Em pseudocapacitores, o armazenamento de carga não é controlado por difusão, ocorrendo na superfície ou próximo à superfície dos materiais ativos. Como não há restrição difusional nem mudança de fase dos materiais ativos durante o processo de polarização eletroquímica, o comportamento pseudocapacitivo geralmente apresenta um perfil de CV simétrico e suavemente distorcidos, semelhante à observada em EDLCs, na qual os picos,

quando presentes, são largos e exibem uma separação de potencial insignificante, também visível na Figura 6-A^{27,30}. Já os materiais do tipo bateria, por outro lado, apresentam um processo faradaico controlado por difusão, no qual o armazenamento de carga ocorre no volume do material, sendo limitado pela difusão em estado sólido e evidenciado por picos redox proeminentes nos perfis de CV e por um platô nas curvas GCD, como destacado na Figura 6-A^{27,30}.

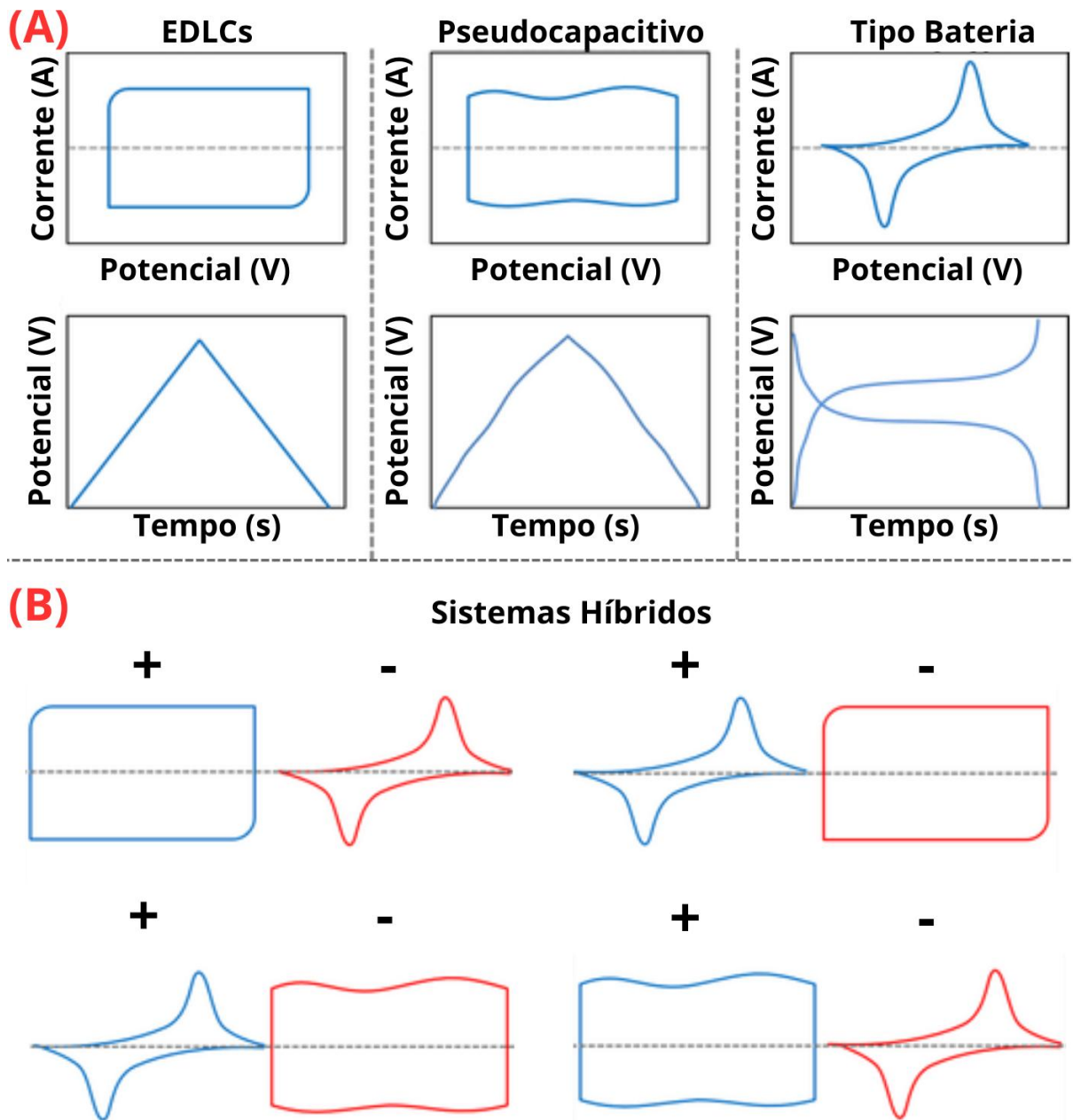


Figura 6: Perfis de voltametria cíclica (CV) e curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) representativos dos comportamentos tipo EDLC, pseudocapacitivo e tipo bateria (A), bem como os diferentes sistemas de supercapacitores híbridos (B). Adaptado de Nguyen, Aberoumand & Dao²⁷.

Segundo Jiang *et al.*²⁸, os SHs podem apresentar quatro combinações possíveis envolvendo mecanismos de armazenamento distintos, conforme ilustrado na Figura 6-B. Em uma delas, o eletrodo positivo atua como EDLC enquanto o eletrodo negativo apresenta comportamento do tipo bateria²⁸. Em outra configuração, o eletrodo positivo apresenta comportamento do tipo bateria e o eletrodo negativo funciona como EDLC²⁸. Também é possível que o eletrodo positivo apresente comportamento do tipo bateria enquanto o eletrodo negativo seja pseudocapacitivo²⁸. Por fim, existe a possibilidade de o eletrodo positivo ser pseudocapacitivo e o eletrodo negativo apresentar comportamento do tipo bateria²⁸.

O comportamento desses sistemas híbridos é marcado pela combinação de alta capacitância e longa vida útil, características dos supercapacitores, com a maior densidade de energia observada em materiais do tipo bateria². Essa integração sinérgica amplia as possibilidades de armazenamento eletroquímico, permitindo o desenvolvimento de dispositivos capazes de atender simultaneamente a demanda de elevada potência e maior capacidade de armazenamento, aprimorando o desempenho em aplicações que tradicionalmente dependem tanto de baterias quanto de supercapacitores².

1.2 Óxidos de Metais de Transição (TMOs)

Os TMOs têm recebido destaque como materiais promissores para eletrodos de supercapacitores devido à sua elevada atividade redox, que permite a transferência rápida e reversível de elétrons, favorecendo o armazenamento eficiente de carga³¹. Segundo Bulla *et al.*³² e Shaikh *et al.*³³, esse comportamento está relacionado à presença de orbitais *d* parcialmente preenchidos em metais de transição dos grupos 3 a 11, que possibilitam múltiplos estados de oxidação e uma rica química redox. Esses metais apresentam propriedades intrínsecas como alta densidade e elevados pontos de fusão, e o caráter das ligações em seus compostos varia com o estado de oxidação: estados mais baixos tendem a apresentar maior caráter iônico ou metálico, enquanto estados mais elevados favorecem maior covalência³³. A participação de elétrons *d* deslocalizados também contribui para a coesão da rede cristalina³³. As variações na natureza da ligação, associadas às diferenças na eletronegatividade, influenciam diretamente o comportamento eletroquímico dos TMOs³³.

A estrutura cristalina dos TMOs facilita a intercalação e desintercalação de íons presentes no eletrólito, permitindo que as reações de oxidação e redução ocorram de forma rápida e eficiente ³³. Dentre os TMOs mais explorados como materiais para supercapacitores, destacam-se RuO₂, MnO₂, NiO, Co₃O₄, MoO₂, V₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃ e SnO₂, devido ao baixo custo, à versatilidade morfológica e o bom desempenho eletroquímico ^{31, 32}. Suas características únicas, incluindo multivalência, elevada eficiência eletroquímica, alta capacitância específica teórica, densidade de energia e potência adequadas, abundância de recursos, controlabilidade volumétrica e estabilidade química, tornam os TMOs materiais de eletrodo altamente promissores para supercapacitores ³³. Apesar dessas vantagens, muitos TMOs sofrem com baixa condutividade elétrica e instabilidade estrutural durante os processos eletroquímicos, o que restringe suas aplicações práticas ³⁴.

Com objetivo de superar essas limitações, óxidos de metais de transição mistos (MTMOs), especialmente aqueles com estrutura espinélio, têm sido amplamente explorados, pois a presença de diferentes estados de oxidação entre seus metais constituintes favorece maior condutividade elétrica, aumento de sítios ativos redox, maior estabilidade estrutural e desempenho eletroquímico superior ³⁵⁻³⁷. Recentemente, vários MTMOs têm sido aplicados em sistemas eletroquímicos, incluindo NiFe₂O₄, CuFe₂O₄, NiCo₂O₄, MnCo₂O₄, NiMn₂O₄ e entre outros ^{31,36}. Entre esses materiais, o NiMn₂O₄ vem se destacando em pesquisas voltadas ao desenvolvimento de materiais para eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia, devido sua estrutura espinélio estável, elevada atividade redox, boa condutividade, alta estabilidade durante a ciclagem, facilidade de síntese, não toxicidade e baixo custo, sendo considerado um candidato promissor para eletrodos de supercapacitores ^{35,36}. Essa eficiência é ilustrada em estudos de Wei *et al.* ³⁸, nos quais, em eletrólito KOH 6 M, o NiMn₂O₄ apresentou capacitância específica (Cs) de 662,5 F g⁻¹ a uma densidade de corrente de 1 A g⁻¹, evidenciando seu excelente desempenho em processos de armazenamento de carga.

Os óxidos de espinélio cristalizam em um arranjo cúbico compacto de ânions O²⁻, nos quais cátions se distribuem em sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos ³⁹. Sua fórmula geral é AB₂O₄, onde os cátions divalentes normalmente ocupam sítios tetraédricos e cátions trivalentes se localizam em sítios octaédricos ³⁸. Segundo Saranya *et al.* ³⁵ e Cheng *et al.* ⁴⁰, no NiMn₂O₄ os cátions de Ni²⁺ ocupam sítios de coordenação tetraédricos, enquanto os cátions Mn³⁺ são distribuídos em sítios octaédricos, conforme

ilustrado na Figura 7. A estrutura cristalina do espinélio confere-lhes propriedades físico-químicas estáveis e canais de difusão iônica tridimensionais ⁴⁰.

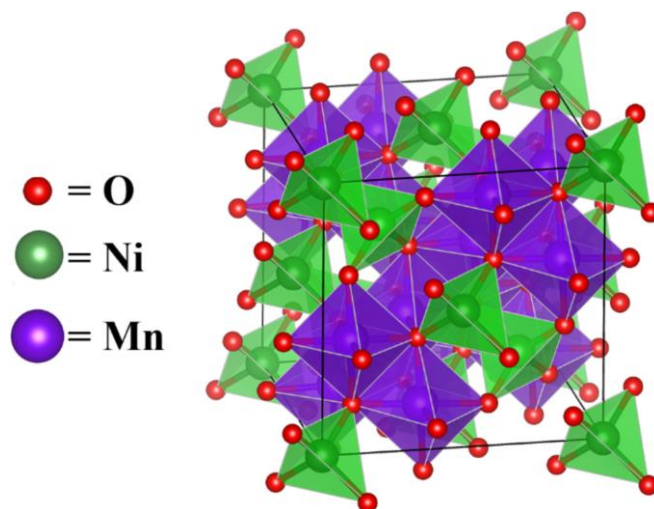


Figura 7: Representação da estrutura cristalina do espinélio NiMn₂O₄. Compilação de Nobari *et al.* ⁴¹.

Assim, as principais desvantagens dos TMOs residem na sua baixa condutividade eletrônica e na limitada estabilidade cíclica, fatores que comprometem seu desempenho prático em supercapacitores ³⁸. Em contraste, os MTMOs conseguem mitigar essas limitações devido à contribuição combinada de diferentes metais de transição nas reações redox reversíveis e a maior condutividade eletrônica ^{38, 42}. Dessa forma, os eletrodos baseados em MTMOs despontam como candidatos promissores para a próxima geração de materiais de alto desempenho para dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica ³⁸.

1.3 Estruturas Metalorgânicas (MOFs) e Seus Derivados

Os MOFs constituem uma classe de materiais cristalinos porosos caracterizada por uma estrutura de rede periódica, formadas pela automontagem de ligantes orgânicos e íons metálicos ou unidades de construção baseada em clusters de átomos metálicos via ligações de coordenação ⁴³. O desenvolvimento dos MOFs está intimamente relacionado à química de polímeros de coordenação e aos conceitos de automontagem entre centros metálicos e ligantes orgânicos, com o objetivo de construir redes cristalinas estendidas com elevada porosidade estrutural ⁴³⁻⁴⁵. As bases dessa área foram consolidadas no final da década de 1980 a partir dos trabalhos pioneiros de Brian F. Hoskins e Richard Robson,

nos quais foram demonstradas redes tridimensionais de coordenação contendo cavidades internas periódicas e bem definidas, estabelecendo princípios de conectividade estrutural que orientariam o desenvolvimento posterior desses materiais ⁴³⁻⁴⁵.

Na década de 1990, Susumo Kitagawa ⁴⁶ demonstrou que polímeros de coordenação poderiam apresentar porosidade permanente e propriedades funcionais, incluído adsorção reversível de pequenas moléculas gasosas, estabelecendo o conceito de polímeros de coordenação porosos como materiais funcionais. Omar M. Yaghi ⁴⁷ demonstrou que unidades inorgânicas rígidas, como o cluster Zn_4O , conectadas por ligantes orgânicos carboxilatos (1,4-benzodicarboxilato) podem formar redes metal-orgânicas tridimensionais altamente estáveis, culminando na publicação do MOF-5 em 1999, ilustrado na Figura 8-A, material que apresentou elevada área superficial e porosidade permanente. Ao longo dos anos 2000, Yaghi e colaboradores formalizaram essa abordagem no conceito de química reticular, consolidando os MOFs como uma classe distinta de materiais porosos e demonstrando a construção racional, previsível e modular das redes cristalinas porosas ⁴⁸.

Assim, segundo Niu, Whang & Zhang ⁴⁹, nos últimos anos os MOFs têm atraído crescente interesse de diversas comunidades científicas devido à sua elevada capacidade de ajuste estrutural e à sua multifuncionalidade. Essas características têm impulsionado um amplo espectro de aplicações, particularmente em sistemas de armazenamento e conversão de energia eletroquímica, catálise, armazenamento de gases e separação, sensoriamento, meio ambiente, óptica e biomedicina, conforme esquema representativo das principais áreas de aplicação dos MOFs ilustrado na Figura 8-A ^{49,50}. Nesse contexto, de acordo com Liu, Jiang & Lu ⁵⁰, o presidente do Comitê Nobel de Química, Heiner Linke, destacou que “*As estruturas metalorgânicas (MOFs) têm um enorme potencial, trazendo oportunidades antes inimagináveis para materiais personalizados com novas funções*”. Os mesmos autores ainda afirmam que, em reconhecimento a essas contribuições fundamentais, o Prêmio Nobel de Química de 2025 foi concedido aos pioneiros das estruturas metalorgânicas (MOFs), homenageando o químico japonês Susumu Kitagawa, o cientista australiano Richard Robson e o químico americano Omar M. Yaghi, pela criação dessas extraordinárias arquiteturas moleculares, conforme ilustrado na Figura 8-B. Liu, Jiang & Lu ⁵⁰ ainda relatam que, a Real Academia Sueca de Ciências descreveu esse feito de maneira poética: “*Eles criaram novos espaços para a química.*”.

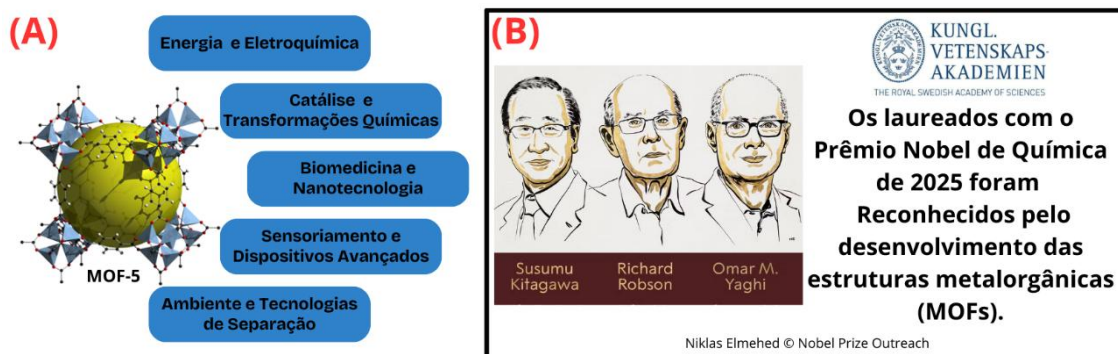


Figura 8: Estrutura do MOF-5 e esquema representativo das principais áreas de aplicação dos MOFs (A); e homenagem aos laureados com o Prêmio Nobel de Química de 2025 (B). Adaptado de Yaghi *et al.*⁴⁸, Niu, Whang & Zhang⁴⁹, Abdelkareem *et al.*⁵⁰ & Niklas Elmed © Nobel Prize Outreach⁵².

Diante disso, de acordo com Liu *et al.*⁵³, os MOFs, principalmente suas subclasses, como o ZIF-67 (Zeolitic Imidazolate Frameworks), têm sido amplamente explorados em pesquisas voltadas ao armazenamento de energia eletroquímica, devido a presença de abundantes sítios ativos redox, alta área superficial, alta porosidade e capacidade de ajuste em sua estrutura química. Basicamente, o ZIF-67 é composto por cátions metálicos Co^{2+} coordenados ao ligante orgânico 2-metilimidazol, formando uma estrutura altamente porosa e vantajosa para aplicações de armazenamento de energia, conforme ilustrado na Figura 9⁵⁴.

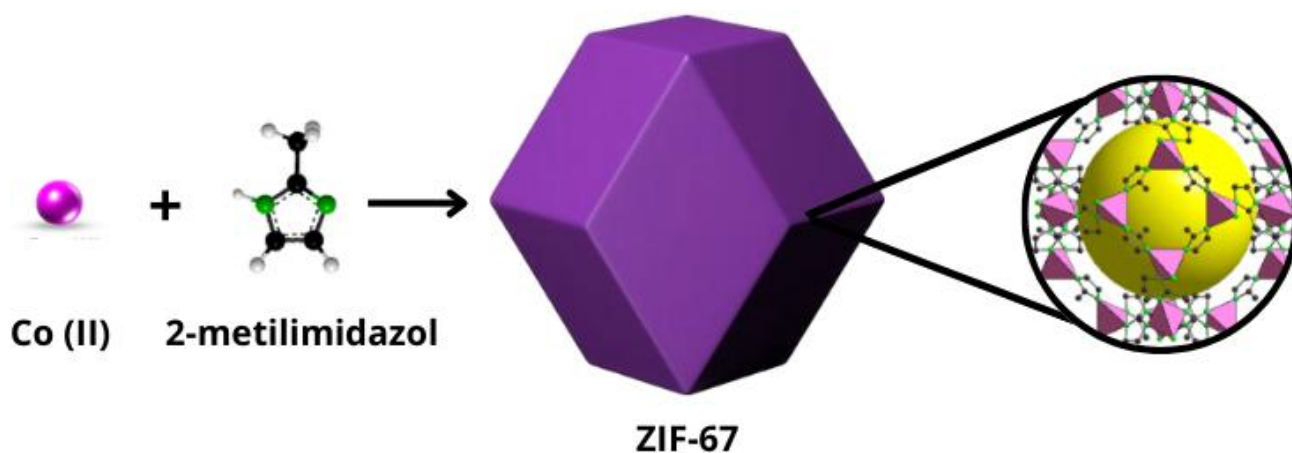


Figura 9: ZIF-67 (Zeolitic Imidazolate Frameworks). Adaptado de Yang *et al.*⁵⁵.

Khan *et al.*⁵⁴ afirmam que, em comparação com outros MOFs, como ZIF-8, MIL-101 ou UiO-66, o ZIF-67 apresenta atributos diferenciados, se destacando pela presença de centro metálicos de cobalto com múltiplos estados redox acessíveis, poros de dimensões reduzidas, que favorecem a diminuição dos caminhos de difusão iônica, e elevada área superficial específica, garantindo uma grande densidade de sítios eletroativos. No entanto, apesar das características estruturais do ZIF-67 serem apropriadas para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, a baixa condutividade elétrica se torna um problema⁵.

Segundo Iqbal *et al.*⁵ e Mohamed, Ramadan & Allam⁵⁶, para superar essas limitações, pesquisadores têm explorado a utilização do ZIF-67 como moldes sacrificiais para obtenção de estruturas porosas derivadas, tais como óxidos metálicos, sulfetos, fosfetos, HDLs e seus compósitos. Dentre esses materiais derivados do ZIF-67, sulfetos de metais de transição, como o Co_3S_4 , tem apresentado capacidades aperfeiçoadas de condutividade elétrica e, devido a morfologia do ZIF-67 ser mantida, propriedades como abundância de sítios ativos redox, alta área superficial e alta porosidade permanecem, conseqüentemente, se obtém um material com propriedades eletroquímicas superiores⁵⁷. Nesse sentido, conforme descrito por Khan *et al.*⁵⁴ e Zhu *et al.*⁵⁸, foi possível observar a melhoria dessa limitação em estudos comparativos realizados em eletrólito aquoso de KOH 1 M, nos quais microfiores de ZIF-67 puro apresentam Cs de 188 F g^{-1} a 1 A g^{-1} , enquanto materiais derivados, como nanopoliédros ocas de Co_3S_4 , exibem desempenho significativamente superior, alcançando Cs de 668 F g^{-1} a 1 A g^{-1} . Esses atributos têm atraído considerável atenção da comunidade científica para o desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos avançados de armazenamento de energia eletroquímica⁵⁹.

1.4 Heteroestruturas

Segundo Magray *et al.*⁶⁰, o desenvolvimento recente de heteroestruturas como materiais de eletrodo para armazenamento e conversão de energia tem crescido de forma significativa, impulsionado pela presença de interfaces entre múltiplos materiais com propriedades distintas, o que resulta na melhoria do desempenho eletroquímico geral. De acordo com Magray *et al.*⁶⁰ e Li *et al.*⁶¹, as heteroestruturas consistem na hibridização de dois ou mais materiais diferentes, tipicamente inorgânicos, orgânicos ou híbridos, ligados

física ou quimicamente, formando interfaces complexas capazes de gerar propriedades ausentes nos componentes individuais. Quando integradas em escala atômica ou nanométrica, como ilustrado na Figura 10, essas estruturas exploram efeitos sinérgicos que permitem superar limitações intrínsecas dos materiais isolados, sendo particularmente promissoras para aplicações em armazenamento e eletrocatalise ⁶⁰.

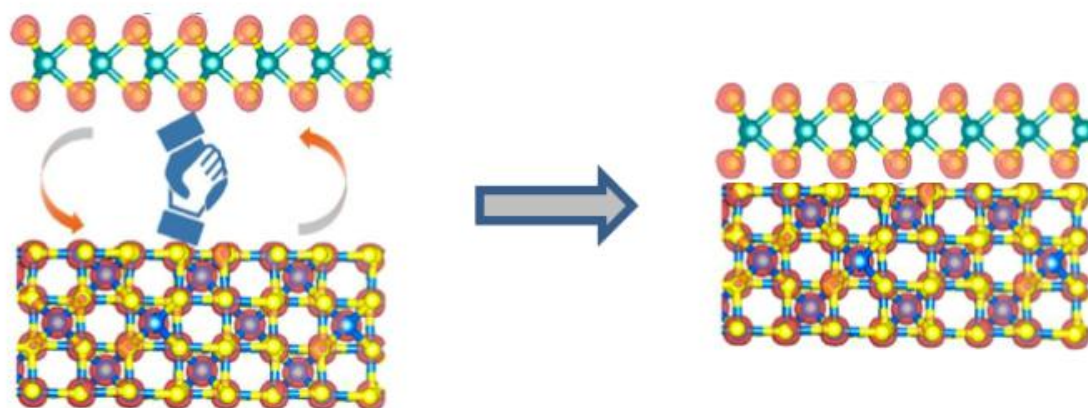


Figura 10: Esquema representativo formação de uma heteroestrutura. Adaptado Luo *et al.* ⁶².

As heteroestruturas compartilham certas semelhanças com os materiais compósitos, uma vez que ambos são constituídos por múltiplos componentes ^{60, 61}. Contudo, os princípios de projeto e os mecanismos fundamentais que regem esses sistemas são substancialmente distintos ^{60, 61}. Nos materiais compósitos, o foco principal reside no aprimoramento de propriedades macroscópicas específicas, como resistência mecânica, condutividade elétrica e estabilidade estrutural ^{60, 61}. Em contrapartida, as heteroestruturas enfatizam o papel das propriedades intrínsecas dos componentes individuais e como essas características influenciam o comportamento eletrônico e eletroquímico do material como um todo ^{60, 61}.

Segundo Han *et al.* ⁶³, ao introduzir deliberadamente descontinuidades estruturais ou composicionais, as heterointerfaces promovem redistribuição de carga, distorções estruturais e modificações no ambiente de coordenação, resultando na formação de campos elétricos internos, sítios ativos adicionais e caminhos preferenciais para o transporte de carga, o que acelera a cinética eletroquímica e aumenta a durabilidade dos eletrodos. Nesse contexto, microesferas heteroestruturadas de NiS₂/Co₃S₄ derivadas de Ni/Co-MOFs, reportadas por Ni *et al.* ⁶⁴, apresentaram elevada capacitância específica, com Cs de 2270 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ em eletrólito de KOH 3 M, evidenciando os efeitos

sinérgicos associados às heterointerfaces. Como consequência, tais características impactam diretamente parâmetros fundamentais do desempenho eletroquímico, incluindo Cs, densidade de energia, densidade de potência e estabilidade cíclica ^{60, 61}, sendo determinantes para aplicações em armazenamento e conversão de energia. Assim, as heteroestruturas consolidam-se como uma estratégia avançada de engenharia de materiais, estabelecendo novos paradigmas para o desenvolvimento de eletrodos em sistemas eletroquímicos de próxima geração ⁶⁰.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- ✓ Sintetizar, caracterizar e avaliar as propriedades eletroquímicas e o potencial de aplicação de heteroestruturas baseadas em NiMn₂O₄ e Co₃S₄ derivado do ZIF-67 como materiais de eletrodos para supercapacitores de alto desempenho.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar NiMn₂O₄, Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄;
- ✓ Realizar caracterizações estruturais, morfológicas e composicional por meio de técnicas de Análise Termogravimétrica (TG), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS), Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV), Microscopia de Varredura Eletrônica (MET), Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS);
- ✓ Investigar o desempenho eletroquímico dos materiais isolados e da heteroestrutura por meio de técnicas de Voltametria Cíclica (CV), Carga e Descarga Galvanostática (GCD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);
- ✓ Estimar o potencial de aplicação do material em eletrodos de supercapacitores.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A realização dos procedimentos experimentais foram possíveis por meio da utilização de reagentes de grau analítico, adquiridos comercialmente, sem qualquer necessidade de tratamento de purificação prévia, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Relação de materiais empregados no procedimento experimental.

Substância química	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9 %
Permanganato de potássio	KMnO_4	Sigma-Aldrich	99,9 %
Fluoreto de amônio	NH_4F	Sigma-Aldrich	99,9 %
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Sigma-Aldrich	99,9 %
Tioacetamida	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	Sigma-Aldrich	99,9 %
2-metilimidazol	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	Sigma-Aldrich	99,9 %
Metanol	CH_3OH	Sigma-Aldrich	99,9 %
Etanol absoluto	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich	99,9 %
Água ultrapura	H_2O	Merck (sistema MILLI-Q)	99,9 %
Ácido clorídrico	HCl	Synth	37,0 %
Espuma de níquel	NF	Alfa Aesar	99,9 %
Hidróxido de potássio	KOH	NEON	80,0 %

A espuma de níquel (NF) foi adotada como substrato condutor para a deposição das fases ativas visando à obtenção da heteroestrutura final. As Figuras 11-A e 11-B apresentam o aspecto macroscópico do substrato de NF nas condições pré e pós-modificação superficial, conforme os procedimentos descritos nos itens 3.1 e 3.3.

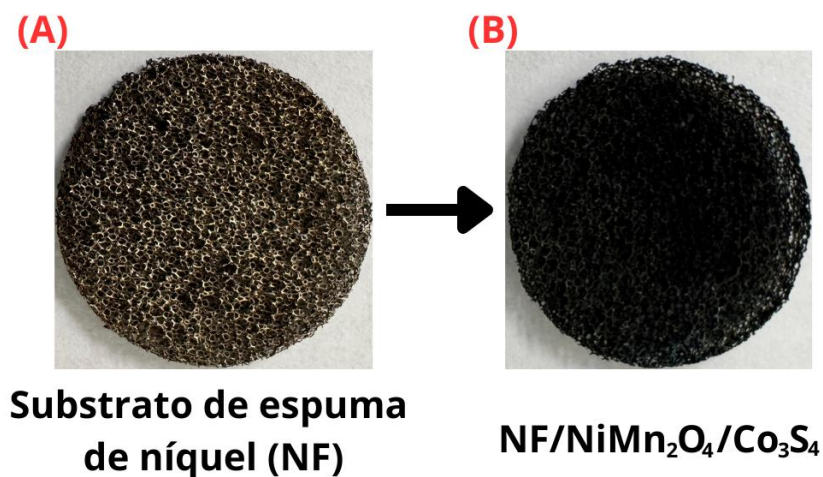


Figura 11: Substrato de espuma de níquel (NF) (A); e Heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ depositado sob substrato de NF (B).

3.1 Síntese do NiMn₂O₄ e deposição sob substrato de espuma de níquel (NF)

O método empregado na síntese do NiMn₂O₄ seguiu metodologia proposta na literatura por Wei *et al.* ⁶⁵. Inicialmente, 1 mmol de Ni(NO₃)₂ · 6H₂O e 15 mmol de CO(NH₂)₂ foram dissolvidos em 30 mL de água ultrapura em um frasco de Erlenmeyer, sob agitação contínua por 60 minutos, formando uma solução mista. Em seguida, 2 mmol de KMnO₄ foram adicionados a solução mista, anteriormente relatada, sob agitação complementar de 30 minutos. Logo em seguida, um substrato de NF com diâmetro de 16 mm, previamente tratado com HCl 37 %, visando à remoção da camada passivante de óxido de níquel presente na superfície, foi imerso na solução reacional. A solução mista contendo o substrato NF foi transferida para uma autoclave revestida por Teflon de 50 mL e submetida a tratamento hidrotérmico a 160 ° C por 12 horas, após esse período, a autoclave foi resfriada naturalmente à temperatura ambiente. O material depositado no substrato NF foi lavado em banho ultrassônico com etanol absoluto, com objetivo de remover partículas fracamente aderidas ao a ele, e posteriormente seco em estufa a 80 °C por 5 horas, visando à eliminação de resíduos de solvente. Por fim, o material foi calcinado a 400 °C por 2 horas, obtendo-se o óxido de espinelio NiMn₂O₄ depositado sob substrato NF. O pó precipitado do processo hidrotérmico foi filtrado a vácuo e lavado repetidamente com etanol para remoção de impurezas de maneira a realizar os estudos do item 3.4, bem como após tratamento térmico a 400 °C por 2 horas para estudos no item 3.8. Alguns substratos de NF modificados com NiMn₂O₄ foram separados antes de

deposição do Co_3S_4 derivado do ZIF-67 para realização dos estudos dos itens 3.5, 3.6, 3.9, 3.10 e 3.11.

3.2 Síntese do ZIF-67

A síntese do ZIF-67 seguiu metodologia previamente descrita na literatura por Li *et al.*⁶⁶ e Duan *et al.*⁶⁷, de maneira que, duas soluções foram produzidas previamente, na primeira solução, 79,04 mmol de $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ foi solubilizado em 200 mL de metanol, já na segunda solução, 10,01 mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi solubilizado em 200 mL de metanol, logo em seguida, as duas soluções foram misturadas rapidamente em um balão de reação e mantidas sob agitação constante por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse processo, a solução resultante foi filtrada a vácuo e o pó precipitado de ZIF-67 obtido foi seco a 60 °C por 2 horas. O pó precipitado de ZIF-67 também foi utilizado nos estudos do item 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7.

3.3 Derivatização do ZIF-67 e deposição de Co_3S_4 sob NiMn_2O_4 .

O método de derivatização do ZIF-67 por sulfetação foi adaptado ao procedimento descrito por Hou *et al.*⁶⁸, com algumas modificações. Inicialmente, 130 mg de ZIF-67 foram dispersos em 30 mL de metanol, juntamente com 150 mg de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, utilizada como fonte de enxofre, com auxílio de um banho ultrassônico, formando uma suspensão homogênea. Em seguida, a suspensão obtida, juntamente com os substratos de NF, previamente modificados com o NiMn_2O_4 , foi transferida para uma autoclave revestida por Teflon de 50 mL e submetida a tratamento hidrotérmico a 160 °C por 12 horas. Após esse período, a autoclave foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. De forma análoga ao procedimento adotado na síntese do NiMn_2O_4 , o material depositado no substrato de NF, $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, foi lavado com etanol absoluto, utilizando banho ultrassônico, com o objetivo de remover espécies fracamente aderidas. Posteriormente, o material foi seco em estufa a 80 °C por 5 horas, visando à eliminação de resíduos de solvente. O mesmo procedimento de derivatização do ZIF-67 foi empregado para a obtenção do Co_3S_4 isolado diretamente sob substrato de NF, sendo a única diferença o uso de NF previamente tratada apenas com HCl 37 %, sem a modificação com NiMn_2O_4 . O pó precipitado de Co_3S_4 obtido no processo hidrotérmico foi filtrado a vácuo e lavado

várias vezes com etanol para remoção de impurezas de maneira a realizar os estudos do item 3.4 e 3.8. Alguns substratos de NF modificados Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ foram separados para realização dos estudos dos itens 3.5, 3.6, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11.

3.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises Termogravimétricas (TG) das amostras de NiMn_2O_4 , do ZIF-67 e do Co_3S_4 derivado do ZIF-67 foram realizadas em um analisador termogravimétrico PrepAsh® (340). As amostras, na forma de pó, foram analisadas em uma faixa de temperatura $\pm 25^\circ\text{C}$ a 1000°C , utilizando um cadinho de alumina, com gradiente de temperatura de 5°C min^{-1} , em atmosfera oxidante de N_2/O_2 , com vazão aproximada de 50 mL min^{-1} . Essas análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) presente no parque tecnológico samambaia da Universidade Federal de Goiás (UFG).

3.5 Difração de Raios X (DRX)

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Shimadzu® (DRX-6000), utilizando radiação de $\text{Cu (K}\alpha)$ ($1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV , 30 mA) e passo de $0,02^\circ$, aplicados na faixa angular de 2Θ variando de 10° a 90° . Essas análises foram realizadas nas amostras de NiMn_2O_4 , Co_3S_4 derivado do ZIF-67, $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositados em substrato de NF, a análise do ZIF-67 foi realizada em seu precipitado previamente tratado. Essas medidas foram realizadas na Central de Análises Multiusuários (CAM) do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Goiás (UFG).

3.6 Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanomateriais foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Tescan® (Amber-X) com as seguintes características, MEV - FEG de alta resolução com sistemas de detecção de

elétrons secundários, retroespalhados e transmissão (STEM), resolução de 1,2 nm a 30kV e 2,0 nm a 1,0kV e sistema de EDS com detector de 100 mm² com software de imageamento de grandes áreas. A amostra de ZIF-67 foi analisada dispersando-se cerca de 3 µL do composto, previamente diluído em metanol, em uma lamínula de microscópio, as amostras do NiMn₂O₄, do Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e da NiMn₂O₄/Co₃S₄ foram analisadas sob deposição prévia em substrato de NF. Essas análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) presente no Parque Tecnológico Samambaia da Universidade Federal de Goiás (UFG).

3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) dos nanomateriais foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão da Jeol (JEM-2100 FEG®) com as seguintes características, feixe eletrônico por filamento de hexaborato de lantânio (LaB₆), resolução em 200 kV: 2.5 Angstrom, Câmera ORIUSTM SC 1000 CCD Gatan e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) com detector da Thermo scientific NSS Spectral Imaging. As amostras de ZIF-67, do NiMn₂O₄, do Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e da NiMn₂O₄/Co₃S₄ foram preparadas em redes de cobre (TedPella) mediante a deposição de aproximadamente 3 µL de uma suspensão previamente diluída. Essa suspensão foi obtida por banho ultrassônico da espuma de NF recoberta com os materiais ativos, utilizando metanol como solvente. Essas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Goiás (UFG).

3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

As análises de superfície química do NiMn₂O₄, do Co₃S₄ derivado do ZIF-67 na forma de pó, e da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ depositada em substrato NF foram realizadas por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X, por meio de um Espectrômetro de Fotoelétrons de Raios X K-Alpha (Thermo Fisher Scientific®, UK) com analisador hemisférico de elétrons e fonte de radiação monocromática Al K α (1486,7

eV) com energia de passagem de 50 eV, onde os espectros de varredura completa e de alta resolução foram obtidos para os elementos cobalto (Co), enxofre (S), níquel (Ni), manganês (Mn), oxigênio (O) e carbono (C). Essas análises foram realizadas pelo Laboratório de XPS do Grupo de Pesquisa em Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (XPS-NACA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC – USP).

3.9 Voltametria Cíclica (CV)

O comportamento eletroquímico das amostras de NiMn_2O_4 , Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositados em substrato de NF, foi avaliado por meio da técnica de voltametria cíclica (CV), utilizando um Potenciostato/Galvanostato com módulo de impedância Metrohm Autolab® (AUTOLAB AUT84605) e um sistema padrão de célula eletroquímica com três eletrodos, de maneira que, o eletrodo de trabalho consistiu nos materiais ativos depositados no substrato de NF, o eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl 1 mol L⁻¹) E = 0,222 V vs EPH) e eletrodo auxiliar de fio de platina. A análise de voltametria cíclica foi conduzida em uma faixa de potencial de -0,2 V a +0,65 V, em solução aquosa de KOH(aq) 1 mol L⁻¹ como eletrólito. Antes dos registros das medições, o eletrodo de trabalho foi submetido a um processo de estabilização eletroquímica, realizando 30 ciclos voltamétricos com uma velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹. As curvas voltamétricas foram então registradas em velocidades de varredura variando de 5 mV s⁻¹ a 50 mV s⁻¹.

3.10 Carga e Descarga galvanostática (CDG)

A capacidade de armazenamento de energia das amostras de NiMn_2O_4 , Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositados em substrato de NF, foi avaliada através da técnica de carga e descarga galvanostática (GCD), utilizando um Potenciostato/Galvanostato com módulo de impedância Metrohm Autolab® (AUTOLAB AUT84605) e um sistema padrão de célula eletroquímica com três eletrodos, de maneira que, o eletrodo de trabalho consiste nos materiais depositados no substrato de espuma de NF, o eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl 1 mol L⁻¹) E = 0,222 V vs EPH) e eletrodo auxiliar de fio de platina. As curvas de carga e descarga foram verificadas em faixa de potencial variando de +0,0V a +0,45V, com densidades de corrente variando de 1 A g⁻¹ a

14 A g⁻¹ (densidade de corrente proporcional a massa de material ativo depositado em substrato de NF e em meio alcalino (KOH(aq) 1 mol L⁻¹), além disso, as curvas de carga e descarga para as diferentes densidades de corrente foram realizadas em duplicata (2 ciclos) de forma a validar os resultados obtidos e estimar a capacidade específica inerente dos materiais analisados. A estabilidade cíclica e durabilidade do eletrodo com maior potencial de armazenamento de energia foi avaliada com aplicação de 5.000 ciclos de carga e descarga galvanostática em uma densidade de corrente de 14 A g⁻¹, temperatura ambiente e estabilização prévia de 30 ciclos voltamétricos em uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

3.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A dinâmica dos processos eletroquímicos, resistência e difusão iônica, do NiMn₂O₄, Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e da NiMn₂O₄/Co₃S₄ depositados em substrato de NF, foram avaliados através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) realizada em um Potenciostato/Galvanostato com módulo de impedância Metrohm Autolab® (AUTOLAB AUT84605), de maneira que, os espectros foram obtidos na faixa frequência de 0,01 a 50.000 Hz, com amplitude de ± 0,01 V, variando o potencial de circuito aberto em +0,40 V, +0,45 V e +0,50 V, sendo realizado após estabilização dos eletrodos de trabalho com 30 ciclos voltamétricos em 20 mV s⁻¹. Essas análises foram realizadas em meio alcalino (KOH(aq) 1 mol L⁻¹) utilizando o mesmo sistema padrão de célula eletroquímica de três eletrodos, empregado nos testes de CV e GCD. Os espectros de impedância eletroquímica foram avaliados em diferentes softwares de forma a validar o circuito equivalente que descreve os processos físicos que ocorrem na célula eletroquímica, sendo eles, Nova® versão 2.1.8 (Metrohm Autolab), ZVIEW® versão 4 (SCRIBNER) e ZSIMPWIN® versão 3.2 (AMETEC).

3.12 Preparação de tinta condutora à base de carvão ativado (Kuraray YP-80F) e deposição sobre substrato de aço inoxidável

Como eletrodo de comportamento capacitivo, foi empregado o carvão ativado comercial Kuraray YP-80F (CA), amplamente reportado na literatura como material de referência para aplicações em supercapacitores, conforme demonstrado nos trabalhos de

Venâncio *et al.* ⁶⁹ e Kattainen *et al.* ⁷⁰. Para a preparação do eletrodo, seguindo a metodologia descrita por Venâncio *et al.* ¹⁴⁵, uma pasta condutora foi obtida a partir da mistura de carvão ativado YP-80F (Kuraray Co., Ltd.), negro de fumo (Cabot) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) como aglutinante, na proporção mássica de 8:1:1, respectivamente. A mistura foi dispersa em 1-metil-2-pirrolidona (NMP) e mantida sob agitação contínua por 12 h, visando à completa homogeneização. Posteriormente, a pasta resultante foi depositada sobre um substrato condutor de aço inoxidável (diâmetro de 16 mm). Por fim, o eletrodo foi seco em estufa a 80 °C por 1 h.

3.13 Montagem de dispositivo tipo moeda (coin cell)

A montagem do dispositivo eletroquímico do tipo moeda (coin cell) foi realizada com base no arranjo clássico descrito por Xue *et al.* ⁷¹, conforme ilustrado na Figura 12.



Figura 12: Esquema ilustrativo célula tipo moeda (Coincell). Adaptado Xue *et al.* ⁷¹

O eletrodo positivo foi constituído pela heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, enquanto o eletrodo negativo foi preparado a partir de tinta de carvão ativado Kuraray YP-80F previamente depositada sobre substrato condutor. Entre os eletrodos, foi inserido um separador poroso embebido em eletrólito aquoso de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, garantindo o isolamento elétrico e a condução iônica. Os componentes internos, incluindo espaçador e mola, foram organizados de modo a assegurar adequado contato elétrico e pressão no sistema. Por fim, a célula foi selada entre as cápsulas metálicas (cases positivo e negativo), formando um dispositivo compacto adequado para avaliação eletroquímica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG)

Com objetivo de avaliar as propriedades intrínsecas do NiMn_2O_4 , ZIF-67 e Co_3S_4 derivado do ZIF-67, tais como a temperatura de calcinação, a decomposição dos precursores e a estabilidade térmica, foram realizadas análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) dos materiais na forma de pó, cujos resultados são mostrados nas Figuras 13, 14 e 15 (A-B). Segundo Saadatkah *et al.*⁷², as curvas TG indicam a variação de massa de uma determinada amostra a ser analisada em função da temperatura (T) ou do tempo (t), enquanto as curvas DTG, obtidas a partir da primeira derivada das curvas TG, permitem identificar de forma mais evidente os pontos de inflexão associados às perdas de massa. Dessa forma, essas análises foram realizadas em atmosfera oxidante, utilizando uma mistura gasosa de 50% N_2 e 50% O_2 .

A amostra precursora do NiMn_2O_4 foi obtida por síntese hidrotérmica e, posteriormente, submetida a um tratamento térmico controlado, conforme metodologia descrita no item 3.1. Esse procedimento promoveu a decomposição das fases intermediárias formadas durante a etapa hidrotérmica e favoreceu a cristalização da fase espinélio. Na curva DTG mostrada na Figura 13-A, são evidenciados 3 eventos de decomposição térmica distintos, refletindo etapas sucessivas de eliminação de espécies voláteis e transformação dos precursores em compostos oxidados mais estáveis ao longo do aquecimento.

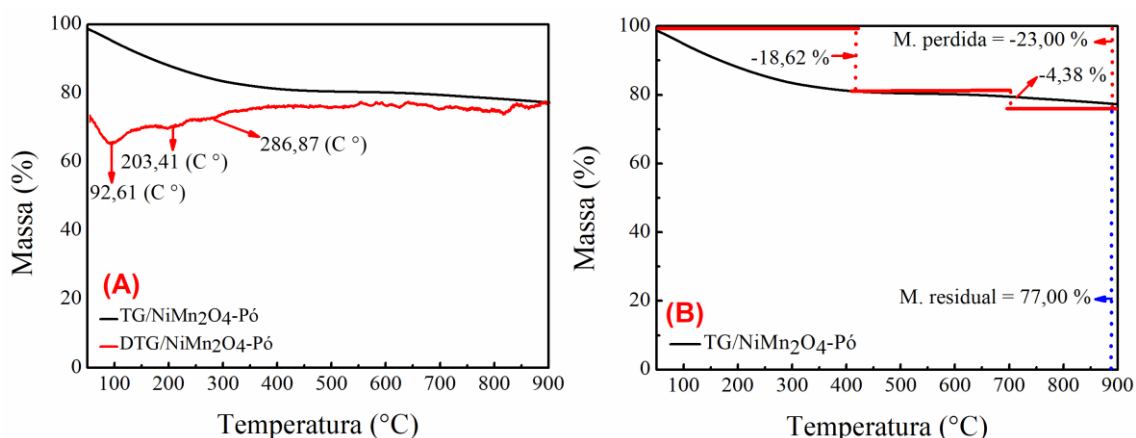


Figura 13: (A) Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG); (B) variação percentual de massa (%) em função da temperatura para o NiMn_2O_4 na forma de pó.

Segundo Zhang *et al.*⁷³, os eventos observados abaixo de 150 °C são atribuídos à remoção de água fisicamente adsorvida, enquanto aqueles que ocorrem até aproximadamente 295 °C correspondem à decomposição térmica de ânions residuais, subprodutos orgânicos e cristalização do óxido misto de níquel-manganês em escala nanométrica. Na amostra precursora do NiMn₂O₄, essas perdas de massa podem ser atribuídas à eliminação de água de hidratação de sais hidratados, como o Ni(NO₃)₂.6 H₂O, bem como à remoção de solvente residual, especialmente a água utilizada no processo hidrotérmico. Adicionalmente, contribuem para esse comportamento térmico a decomposição de ânions residuais, como o nitrato (NO₃⁻), e de subprodutos orgânicos oriundos da decomposição da CO(NH₂)₂. De acordo com Ding *et al.*⁷⁰, o processo reacional acompanhado de perda de massa entre a faixa de temperatura de 350 °C a 450 °C está relacionado à formação da fase espinélio.

A curva TG correspondente, ilustrada na Figura 13-B, evidencia quantitativamente os eventos discutidos, permitindo correlacionar as etapas de decomposição e cristalização com as variações de massa observadas. É possível observar uma perda de massa inicial de aproximadamente 18,5% até 400 °C, associada principalmente à remoção de água fisicamente adsorvida do processo hidrotérmico, à eliminação de espécies voláteis provenientes de sais hidratados, à decomposição de ânions residuais e resíduos orgânicos, bem como aos processos envolvidos na formação da fase espinélio. Em seguida, se observa uma perda adicional mais sutil, na ordem de 4,5 %, possivelmente relacionada a processos residuais de reorganização estrutural e densificação da rede cristalina.

Acima de 350 °C, a curva TG passa a apresentar variações de massa menos pronunciadas, comportamento compatível com a faixa de temperatura reportada por Ding *et al.*⁷⁴ como associada à cristalização da fase espinélio NiMn₂O₄. Os resultados indicam que, a 400 °C, a massa residual é de aproximadamente 81,5 %, correspondendo a uma perda de cerca de 18,5 % em massa. A partir dessa temperatura, a massa residual decresce gradualmente até 77 % aos 900 °C, representando uma perda adicional de 4,5 % ao longo de um intervalo de aproximadamente 500 °C. Esse comportamento evidencia que, a partir de 400 °C, o material se encontra praticamente estabilizado do ponto de vista térmico, uma vez que variações adicionais de temperatura resultam em perdas de massa pouco expressivas.

Conforme descrito por Harisankar *et al.*⁷⁵, Gong *et al.*⁷⁶ e Chen *et al.*⁷⁷ em estudos semelhantes, de modo geral, o ZIF-67 apresenta três processos característicos de variação de massa ao longo do aquecimento. O primeiro evento, claramente observado na curva DTG da Figura 14-A, ocorre em torno de 173,53 °C e está associado a uma perda em massa de aproximadamente 11,43 %, quantificada na Figura 14-B. Esse processo pode ser atribuído à decomposição térmica de moléculas de solvente utilizadas na síntese, como o metanol, que permanecem aprisionadas nos poros da rede cristalina do material⁷⁵⁻⁷⁷. Entretanto, esse evento não provoca alterações na estrutura metalorgânica do ZIF-67, uma vez que essas espécies não fazem parte da rede cristalina, sendo caracterizadas apenas como resíduos do processo de síntese.

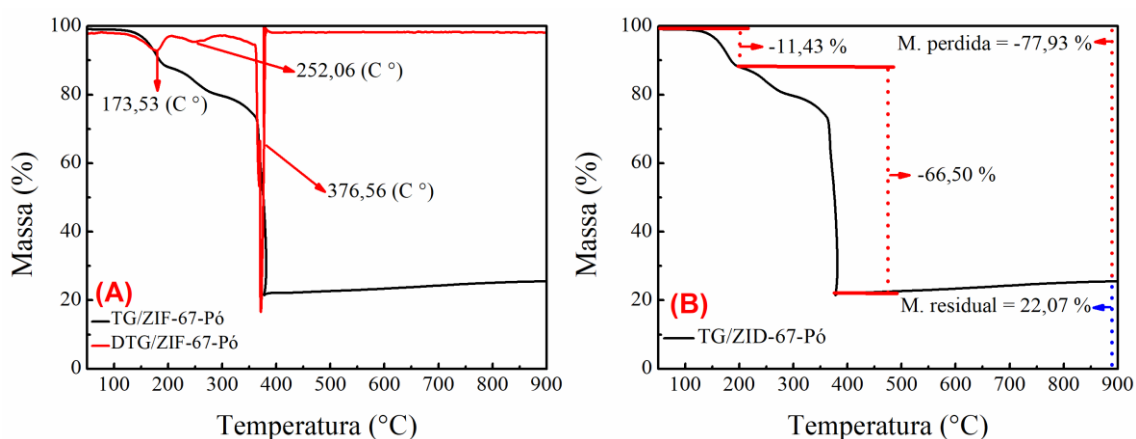


Figura 14: (A) Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG); (B) variação percentual de massa (%) em função da temperatura para o ZIF-67 na forma de pó.

O segundo processo é observado, entre 200 e 300 °C, enquanto o terceiro ocorre entre 300 e 380 °C. Em conjunto, esses dois eventos resultam em uma perda de massa total de aproximadamente 66,50%, associada à decomposição térmica do ligante orgânico utilizado como precursor na síntese do ZIF-67, como o 2-metilimidazol, que se encontra coordenado pelo nitrogênio ao cátion metálico Co^{2+} , resultando, provavelmente, na liberação de espécies voláteis, incluindo vapor de H_2O , bem como gases como NO_x e CO_2 ⁷⁵⁻⁷⁷. Esses dois eventos evidenciam a degradação completa da rede cristalina do ZIF-67, de modo que, a partir de 400 °C, conforme mencionado por Harisankar *et al.*⁷⁵ e Gong *et al.*⁷⁶, o resíduo remanescente é provavelmente o óxido de cobalto (Co_3O_4), devido à baixa variação de massa com o aumento da temperatura, o que é justificável devido à alta estabilidade térmica de óxidos metálicos.

Nesse contexto, a análise termogravimétrica do Co_3S_4 derivado do ZIF-67, cujos perfis DTG/TG são apresentados nas Figuras 15-A e 15-B, permite compreender os efeitos da conversão do precursor metalorgânico ZIF-67, que atua como molde sacrificial, em Co_3S_4 por meio de um processo de sulfetação, bem como as implicações dessa transformação sobre a estabilidade térmica do material. As diferenças observadas entre os perfis DTG/TG do ZIF-67 e do Co_3S_4 derivado estão diretamente relacionadas à mudança da natureza das ligações químicas, uma vez que a estrutura cristalina do ZIF-67 é sustentada por ligações coordenativas entre o centro metálico (Co^{2+}) e o ligante orgânico 2-metilimidazol, predominantemente do tipo Co-N, no material derivado essa coordenação possivelmente é substituída por ligações Co-S, conforme evidenciado nos resultados de XPS e EDS discutidos nos itens 4.3 e 4.4. Segundo Shen *et al.*⁷⁸, as ligações metal-enxofre em sulfetos de metais de transição, como Ni_3S_4 , NiCo_2S_4 e Co_3S_4 , apresentam caráter predominantemente iônico, com contribuições covalentes significativas, o que resulta em maior robustez estrutural e estabilidade térmica.

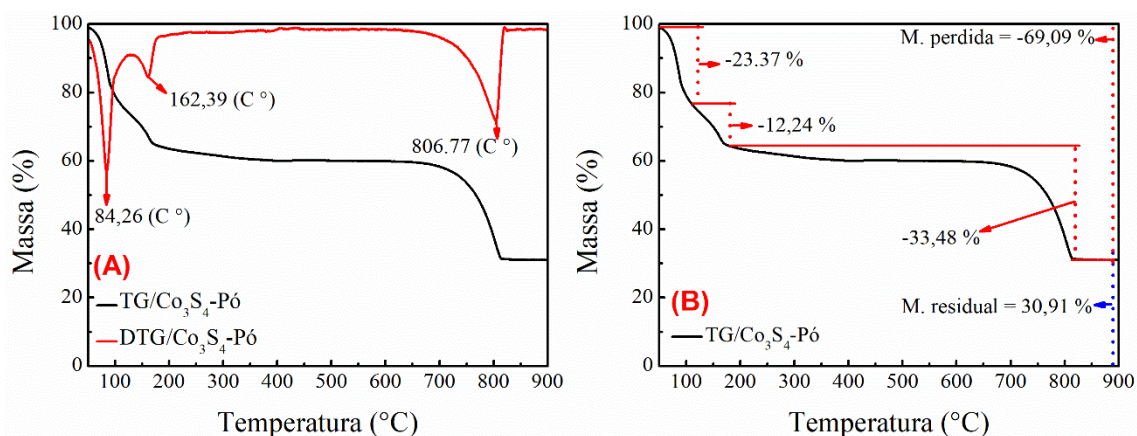


Figura 15: (A) Análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG); (B) variação percentual de massa (%) em função da temperatura para o Co_3S_4 derivado do ZIF-67 na forma de pó.

A curva DTG do Co_3S_4 , mostrada na Figura 15-A, evidencia que os primeiros eventos de perda de massa ocorrem em temperaturas significativamente inferiores às associadas à degradação estrutural do ZIF-67. O primeiro evento, observado em torno de 84,26 °C, está relacionado principalmente à eliminação de espécies voláteis fracamente adsorvidas e água fisicamente adsorvida, bem como de solventes residuais, como o metanol empregado na rota hidrotérmica, além da remoção de espécies superficiais não estruturais formadas durante a sulfetação, acumulados ao longo das diferentes etapas de síntese, que, após a conversão do ZIF-67 em Co_3S_4 com preservação morfológica do

precursor, passam a se encontrar apenas superficialmente retidas, sendo removidas a baixas temperaturas. O segundo evento, registrado em aproximadamente 162,39 °C, pode ser atribuído à remoção e decomposição de espécies orgânicas residuais e sem papel estrutural, herdadas tanto da síntese do ZIF-67 quanto da etapa de sulfetação, tais como fragmentos carbonáceos remanescentes do ligante 2-metilimidazol e de subprodutos da decomposição da tioacetamida (TAA). Essas espécies não desempenham função estrutural na fase Co_3S_4 e sua eliminação não implica em alterações estruturais significativas, uma vez que, após a conversão, o cobalto já se encontra predominantemente ligado ao enxofre.

Esses dois eventos iniciais são quantificados na curva TG da Figura 15-B, que indica perdas de massa de aproximadamente 23,37 % e 12,24 %, respectivamente. Diferentemente do ZIF-67, que inicia a decomposição térmica de seus ligantes orgânicos a partir de 200 °C, o Co_3S_4 não apresenta colapso estrutural nessa faixa de temperatura, mantendo sua integridade ao longo de um amplo intervalo térmico. A principal etapa de degradação do sulfeto ocorre apenas em temperaturas mais elevadas, com um evento máximo registrado em aproximadamente 806,77 °C, acompanhado de uma perda de massa de cerca de 33,48 %, conforme evidenciado nas curvas DTG/TG apresentadas nas Figuras 15-A e B. Esse evento está associado à oxidação térmica do Co_3S_4 , envolvendo a conversão de sulfeto em óxidos de cobalto termicamente estáveis, com liberação de espécies sulfuradas voláteis (SO_x), o que justifica a elevada perda de massa observada. Esse comportamento evidencia a elevada estabilidade térmica do Co_3S_4 quando comparado ao seu precursor metalorgânico.

Esse perfil térmico justifica a escolha da rota hidrotérmica conduzida a 160 °C para a síntese do Co_3S_4 derivado do ZIF-67, uma vez que essa temperatura foi definida com base no referencial de estabilidade térmica observada na análise TG do ZIF-67, permanecendo na faixa de eliminação de solventes residuais e abaixo do início da decomposição do ligante orgânico. Nessas condições, o ZIF-67 atua efetivamente como um molde sacrificial, no qual ocorre a ruptura progressiva das ligações coordenativas Co-N e a incorporação de espécies sulfuradas ao entorno do cobalto, permitindo a conversão para a fase sulfetada sem o colapso morfológico do material, resultando na preservação da morfologia inicial herdada do precursor.

Como resultado dessa conversão controlada, o Co_3S_4 exibe elevada estabilidade térmica ao longo de um amplo intervalo de temperatura, sem apresentar eventos associados ao colapso estrutural observados no precursor metalorgânico. Enquanto o ZIF-

67 sofre degradação térmica em função da decomposição de seus ligantes orgânicos, o Co_3S_4 mantém sua integridade até temperaturas significativamente mais elevadas, o que evidencia que a formação de uma fase sulfetada inorgânica confere maior robustez estrutural e térmica ao material.

4.2 Difração de Raios X (DRX)

Com o intuito de elucidar as fases cristalinas dos materiais sintetizados e confirmar a deposição sob substrato de NF, foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX) para as amostras de NiMn_2O_4 , Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e o material heteroestruturado $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositados sob substrato de NF, conforme apresentado na Figura 16. Adicionalmente, o DRX do ZIF-67 na forma de pó foi obtido separadamente, com o objetivo de compará-lo aos padrões de difração do Co_3S_4 derivado do ZIF-67, permitindo avaliar as mudanças estruturais associadas ao processo de sulfetação e à conversão do precursor metalorgânico.

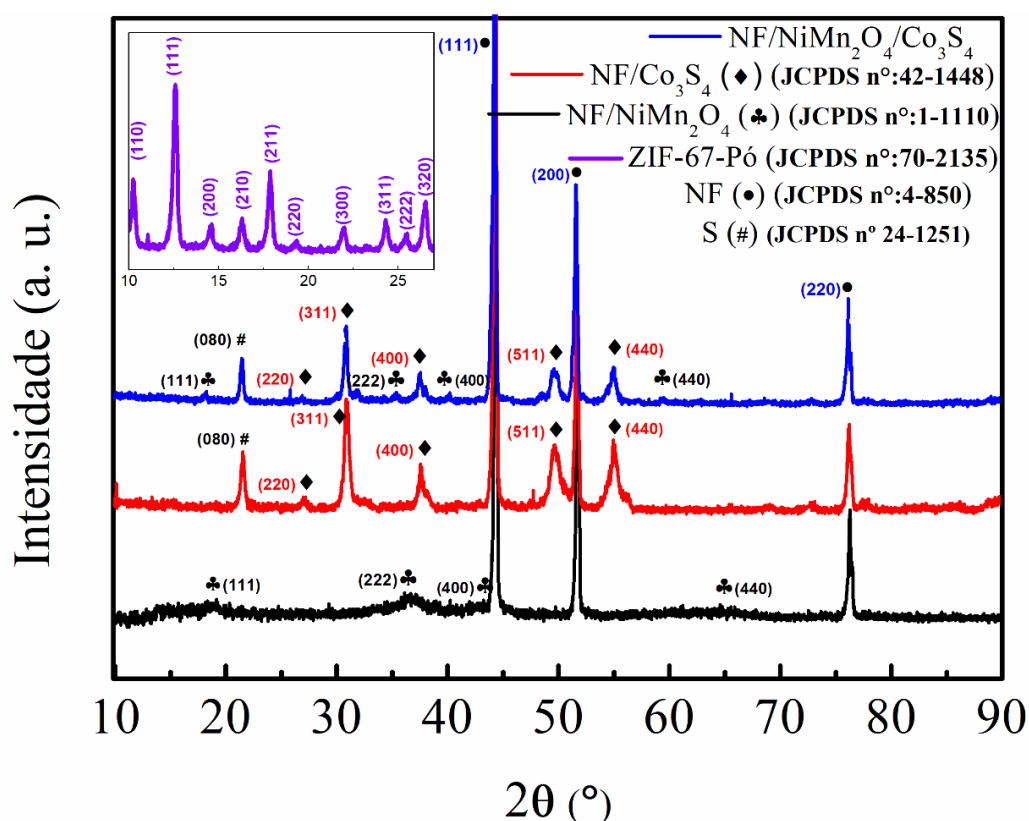


Figura 16: Difratoformas de raios X (DRX) do ZIF-67 na forma de pó, do NiMn_2O_4 , Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositados sob substrato de NF. O difratograma do ZIF-67 foi incluído para comparação com o Co_3S_4 derivado, evidenciando a conversão estrutural após o processo de sulfetação.

O padrão de difração do ZIF-67 exibiu picos característicos em $2\Theta = 10,37^\circ$, $12,61^\circ$, $14,57^\circ$, $16,26^\circ$, $17,82^\circ$, $19,27^\circ$, $21,93^\circ$, $24,30^\circ$, $25,40^\circ$ e $26,49^\circ$. De acordo com Bindu & Thomas ⁷⁹ e Samanta ⁸⁰, os espaçamentos entre os planos da rede cristalina ($d_{(hkl)}$) podem ser calculados a partir do ângulo de difração 2Θ obtido experimentalmente, aplicando a lei de Bragg, conforme Equação 1 demonstrada a seguir:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\Theta \quad (1)$$

Onde, λ é o comprimento de onda da radiação, geralmente $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$), Θ é o ângulo de difração e n é a ordem de difração, assumida como $n = 1$ ^{79, 80}. Os espaçamentos entre os planos do cristal (d_{hkl}) obtidos experimentalmente podem ser comparados com os dados cristalográficos teóricos contidos nos cartões da *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) para atribuição correta dos planos cristalinos (hkl), como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o ZIF-67.

Ângulo de difração (2Θ) ($^\circ$)	Ângulo de difração (Θ) ($^\circ$)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) experimental (nm)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) teórico (nm)	Planos cristalinos (hkl) correspondentes ao espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl})
10,37	5,18	0,85	0,85	(110)
12,61	6,30	0,70	0,69	(111)
14,57	7,28	0,60	0,60	(200)
16,26	8,13	0,54	0,54	(210)
17,82	8,91	0,49	0,49	(211)
19,27	9,63	0,46	0,42	(220)
21,93	10,96	0,40	0,40	(300)
24,30	12,15	0,36	0,36	(311)
25,40	12,70	0,35	0,34	(222)
26,49	13,24	0,33	0,33	(320)

Riley, P.E., Seff, K. INOCAJ 13 1355 (1974)
Cartão JCPDS n° 70-2135.

De acordo com a análise comparativa realizada na Tabela 2, os picos de difração do ZIF-67 podem ser atribuídos aos planos cristalinos (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (311), (222) e (320), respectivamente, estando em conformidade com os apontamentos de Zhang *et al.*⁸¹ e com os dados cristalográficos contidos no cartão **JCPDS n° 70-2135**. Além disso, Lo *et al.*⁸² sugere em seus estudos que esses resultados confirmam a obtenção de uma estrutura altamente cristalina típica do ZIF-67.

De maneira a confirmar a conversão estrutural completa do precursor ZIF-67 em Co₃S₄, por meio de análises de DRX, já se esperava, previamente, que os planos cristalinos inerentes do ZIF-67 sofreriam alterações e que essas alterações deveriam ser coerentes com os planos cristalinos de Co₃S₄ obtido por rotas convencionais, já elucidados na literatura, de maneira que, os picos de difração do material obtido por derivatização do ZIF-67 foram observados em $2\Theta = 27,10^\circ, 31,02^\circ, 37,52^\circ, 49,73^\circ$ e $54,84^\circ$. Conforme demonstrado na Tabela 3, os ângulos de difração experimentais obtidos para o Co₃S₄ derivado do ZIF-67 podem ser atribuídos aos planos (220), (311), (400), (511) e (440), estando em conformidade com os dados cristalográficos contidos no cartão **JCPDS n° 42-1448** e com os dados relatados por Sahu *et al.*⁸³ relacionados ao Co₃S₄.

Além dos picos característicos, foi observado um pico adicional em $2\Theta = 21,7^\circ$. De acordo com Yang *et al.*⁸⁴, esse pico pode ser atribuído ao plano (080) do enxofre, originado da decomposição da TAA, em concordância com os dados cristalográficos contidos no cartão **JCPDS n° 24-1251**. Ao comparar os padrões de DRX do material obtido com aqueles apresentados anteriormente para o ZIF-67 se observa uma modificação nos planos cristalinos e conseqüentemente a confirmação da obtenção de uma nova fase cristalina.

Tabela 3: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o Co_3S_4 derivado do ZIF-67.

Ângulo de difração (2Θ) ($^\circ$)	Ângulo de difração (Θ) ($^\circ$)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) experimental (nm)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) teórico (nm)	Planos cristalinos (hkl) correspondentes ao espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl})
27,10	13,55	0,32	0,33	(220)
31,02	15,51	0,28	0,28	(311)
37,52	18,76	0,23	0,23	(400)
49,73	24,86	0,18	0,18	(511)
54,84	27,42	0,16	0,16	(440)

Riley, J. MNLMBB 43 733 (1980)
Cartão *JCPDS n° 42-1448*.

Para o óxido, NiMn_2O_4 , os picos de difração localizados em $2\Theta = 18,74^\circ$, $36,74^\circ$, $44,32^\circ$, $63,04^\circ$, conforme Tabela 4, correspondem aos planos (111), (222), (400) e (440), esses resultados estão em conformidade com o cartão *JCPDS n° 01-1110*, bem como com os trabalhos de Saha *et al.*⁸⁵, Ouyang *et al.*⁸⁶ e Wei *et al.*⁸⁷, confirmando assim a estrutura de espinélio do composto.

Tabela 4: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o NiMn_2O_4 .

Ângulo de difração (2Θ) ($^\circ$)	Ângulo de difração (Θ) ($^\circ$)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) experimental (nm)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) teórico (nm)	Planos cristalinos (hkl) correspondentes ao espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl})
18,30	9,15	0,48	0,48	(111)
36,74	18,37	0,24	0,24	(222)
44,32	22,16	0,20	0,20	(400)
63,04	31,52	0,14	0,14	(440)

Hanawalt, J., Rinn, H., Frevel, L. ANCHAM 10 457 (1938)
Cartão *JCPDS n° 01-1110*.

Já para o substrato de NF, os picos de difração característicos foram identificados em $2\Theta = 44,33^\circ$, $51,57^\circ$ e $76,27^\circ$, o que são equivalentes aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, de acordo Tabela 5, estando coerente com as informações cristalográficas do cartão *JCPDS n° 4-850* e com os apontamentos de Wei *et al.*⁸⁷.

Tabela 5: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o substrato NF.

Ângulo de difração (2Θ) (°)	Ângulo de difração (Θ) (°)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) experimental (nm)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) teórico (nm)	Planos cristalinos (hkl) correspondentes ao espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl})
44,33	22,16	0,20	0,20	(111)
51,57	25,78	0,17	0,17	(200)
76,27	38,13	0,12	0,12	(220)
Swanson, Tatge. NBSCAA I 13 (1953) Cartão <i>JCPDS n° 4-850</i> .				

O padrão de difração da heteroestrutura $NiMn_2O_4/Co_3S_4$ apresenta simultaneamente os picos característicos do $NiMn_2O_4$ e Co_3S_4 derivado do ZIF-67. Os picos localizados em $2\Theta = 18,01^\circ$, $21,04^\circ$, $27,02^\circ$, $30,80^\circ$, $35,46^\circ$, $37,52^\circ$, $40,26^\circ$, $50,05^\circ$, $55,05^\circ$ e $59,49^\circ$, são atribuídos, respectivamente, aos planos (111) da $NiMn_2O_4$, (220) Co_3S_4 , (311) Co_3S_4 , (222) $NiMn_2O_4$, (400) Co_3S_4 , (400) $NiMn_2O_4$, (511) Co_3S_4 , (440) Co_3S_4 e (440) $NiMn_2O_4$, como apresentado na Tabela 6. Esses resultados indicam a formação de uma estrutura composta pela coexistência de ambas as fases cristalinas, evidenciando a integração dos dois componentes sob o substrato de NF durante o processo de síntese. Também é possível observar pequenos deslocamentos nos ângulos de difração e redução das intensidades relativas dos picos, atribuídos à modificação do ambiente químico local e às interações interfaciais entre as fases $NiMn_2O_4$ e Co_3S_4 .

Com base nos dados cristalográficos contidos nos cartões JCPDS, em artigos da literatura referentes ao ZIF-67, à $NiMn_2O_4$ e o Co_3S_4 , bem como os resultados experimentais apresentados, foi realizada a avaliação das fases cristalinas envolvidas, assegurando a correta validação estrutural dos materiais sintetizados. Esses resultados confirmam a eficiência da abordagem sintética proposta e o potencial dos materiais para aplicações eletroquímicas avançadas.

Tabela 6: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o $NiMn_2O_4$ e Co_3S_4 derivado do ZIF-67 presentes na heteroestrutura $NiMn_2O_4/Co_3S_4$.

Ângulo de difração (2Θ) ($^\circ$)	Ângulo de difração (Θ) ($^\circ$)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) experimental (nm)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) teórico (nm)	Planos cristalinos (hkl) correspondentes ao espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl})
18,01	9,00	0,49	0,48	(111) $NiMn_2O_4$
27,02	13,51	0,32	0,33	(220) Co_3S_4
30,80	15,40	0,29	0,28	(311) Co_3S_4
35,46	17,73	0,25	0,24	(222) $NiMn_2O_4$
37,52	18,76	0,23	0,23	(400) Co_3S_4
40,26	20,13	0,22	0,20	(400) $NiMn_2O_4$
50,05	25,02	0,18	0,18	(511) Co_3S_4
55,05	27,52	0,16	0,16	(440) Co_3S_4
59,49	29,74	0,15	0,14	(440) $NiMn_2O_4$

Hanawalt, J., Rinn, H., Frevel, L. ANCHAM 10 457 (1938) & Riley, J. MNLMBB 43 733 (1980).
 Cartões *JCPDS n° 01-1110 & JCPDS n° 42-1448*.

4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

A análise de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foi empregada de maneira a verificar a composição elementar, os estados de oxidação e o ambiente químico na superfície das amostras. Nesse contexto, as fases $NiMn_2O_4$ e Co_3S_4 derivado do ZIF-67 foram analisadas na forma de pó, enquanto a heteroestrutura $NiMn_2O_4/Co_3S_4$, depositada sob substrato de NF, foi investigada visando interpretar indícios de interações eletrônicas interfaciais entre as fases distintas. Adicionalmente, a técnica possibilitou, de maneira indireta, identificar possíveis contaminantes superficiais e a validação do método de síntese proposto.

De maneira que, no espectro de varredura de levantamento completo (Survey), apresentado na Figura 17, para a amostra de Co_3S_4 derivado do ZIF-67, foi possível identificar a presença de elementos como o cobalto (Co), enxofre (S), carbono (C) e

oxigênio (O), segundo Ali *et al.*⁸⁸ e Wu *et al.*⁸⁹, a detecção simultânea de Co e S, é indicativo da formação predominante da fase sulfetada.

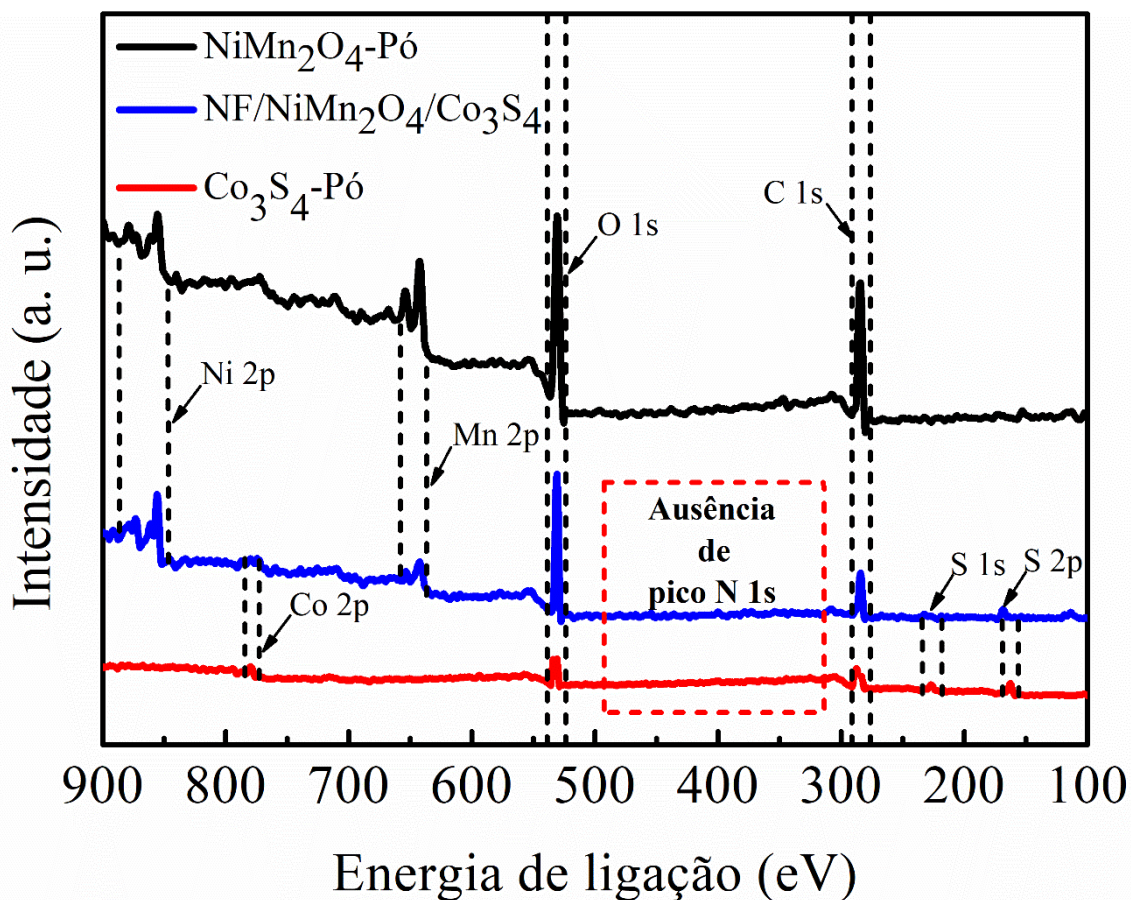


Figura 17: Espectros de varredura de levantamento completo (Survey) obtidos por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para NiMn_2O_4 e Co_3S_4 derivado do ZIF-67 na forma de pó, bem como para a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositada sob substrato de NF.

Por outro lado, a ausência do sinal de nitrogênio (N 1s) no espectro Survey indica a eliminação do ligante 2-metilimidazol, e, conseqüentemente, a ausência de coordenação Co-N característica do ZIF-67, no qual íons Co^{2+} se encontram coordenados aos átomos de nitrogênio (N) do ligante, conforme descrito por Liu *et al.*⁹⁰. Esse resultado sugere que o processo de sulfetação ocorre principalmente pela ruptura das ligações coordenativas Co-N e a formação de ligações Co-S. Para comparação, sugere-se fortemente aos leitores a verificação da análise completa de XPS do ZIF-67 no estudo de Soosaimanickam *et al.*⁹¹, a qual confirma a presença do N 1s em alta intensidade na região de 400 eV no espectro Survey.

Neste contexto, o ZIF-67 atua como um molde sacrificial, no qual a estrutura metalorgânica é progressivamente convertida em uma fase sulfetada inorgânica,

preservando a morfologia original ⁹⁰. Como consequência, pequenas frações de carbono permanecem incorporadas ao material, provenientes tanto de fragmentos residuais do ligante 2-metilimidazol quanto a subprodutos carbonáceos oriundos da decomposição da TAA durante a etapa de sulfetação, os quais se encontram predominantemente na superfície do Co_3S_4 . A presença de oxigênio, por sua vez, não está relacionada ao ligante 2-metilimidazol, sendo atribuída principalmente à oxidação superficial do sulfeto metálico ⁸⁸.

No espectro Survey, apresentado na Figura 17, da amostra do NiMn_2O_4 , é possível identificar a presença dos elementos intrínsecos da fase espinélio, sendo eles, Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Oxigênio (O), bem como o Carbono (C). Conforme relatado por Saha *et al.* ⁹², em estudos de XPS sobre o NiMn_2O_4 , a presença desses elementos confirma a formação da fase espinélio.

Curiosamente, o sinal de C aparece no espectro Survey, apesar de a única fonte de carbono ser $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ empregada na rota hidrotérmica, que, conforme discutido no item 4.1, se decompõe totalmente a temperaturas inferiores a 295 °C, enquanto a amostra foi submetida a um tratamento térmico de 400 °C por 2 h. Embora não se descarte a possibilidade de traços residuais de espécies orgânicas, Grey, Nie & Biesinger ⁹³ descrevem o chamado carbono adventício como uma fina camada de material carbonáceo que se deposita na superfície da maioria das amostras expostas ao ar. De forma complementar, Greczynski & Hultman ⁹⁴ demonstraram que essa contaminação superficial consiste em uma mistura de hidrocarbonetos, carbóxidos e óxidos nativos, sendo fortemente influenciada pelas condições de manuseio e armazenamento das amostras. Os autores evidenciaram em seus estudos que o simples acondicionamento das amostras em ambientes abertos pode resultar em um aumento de até 6 % no teor de carbono detectado por XPS.

Já para a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, o espectro Survey, também apresentado na Figura 17, revelou simultaneamente a presença dos elementos cobalto (Co), enxofre (S), níquel (Ni), manganês (Mn), oxigênio (O) e carbono (C). A coexistência desses elementos, intrínsecos às fases cristalinas do NiMn_2O_4 e Co_3S_4 derivado do ZIF-67, está em concordância com estudos semelhantes reportados por Chen *et al.* ⁹⁵ e Hu *et al.* ⁹⁶, corroborando a formação da heteroestrutura.

Com base nos espectros de alta resolução de Mn 2p, Ni 2p e O 1s, demonstrados nas Figuras 18-B, C e H, foi possível identificar com maior clareza a presença da fase cristalina NiMn_2O_4 na heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ bem como indícios consistentes

de interações eletrônicas interfaciais entre as fases constituintes. Nesse sentido, por meio das deconvoluções do espectro de XPS do Mn 2p, Figura 18-B, em particular do pico correspondente ao duplete spin-órbita Mn 2p_{3/2} centrado em 641,9 eV, é possível observar indícios da coexistência de múltiplos estados de oxidação do manganês. As contribuições localizadas em 637,6 eV, 641,9 eV e 645,6 eV foram atribuídas aos estados Mn²⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺, respectivamente. Adicionalmente, foi identificado o pico correspondente ao duplete spin-órbita Mn 2p_{1/2}, cujas deconvoluções ajustadas em 651,8 eV, 652,7 eV e 654,3 eV foram associadas aos sinais de Mn²⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺, respectivamente. Esse comportamento está em concordância com os resultados reportados por Saha *et al.* ⁹².

O espectro do Ni 2p, Figura 18-C, revelou picos bem evidentes em 855,1 eV e 872,9 eV, que podem ser atribuídos ao duplete spin-órbita Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2}, já os picos observados em 861,2 eV e 879,1 eV são característicos de picos satélites do níquel. Após deconvoluções dos picos referentes ao duplete spin-órbita foi possível atribuir os sinais ajustados em 854,9 eV e 872,4 eV as espécies Ni²⁺, enquanto os sinais em 856,9 eV e 874,9 eV são indicativos da presença de Ni³⁺, conforme descrito por Chen *et al.* ⁹⁷ e Nagajyothi *et al.* ⁹⁸.

No espectro de alta resolução Co 2p, ilustrado na figura 18-D, é possível observar a existência do duplete spin-órbita com picos de energia em 778,7 eV e 793,7 eV, referentes ao Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2}, por meio da deconvolução desses picos de energia foi possível identificar a coexistência de dois estados de oxidação do cobalto, Co²⁺ e Co³⁺, de maneira que, os picos em 778,8 eV e 794,0 eV são atribuídos as espécies Co³⁺, enquanto aqueles presentes em 779,38 eV e 797,29 eV são atribuídos ao Co²⁺, conforme descrito por Ali *et al.* ⁹⁵ e Luo *et al.* ⁹⁶. Ao se comparar o espectro de alta resolução Co 2p da amostra de Co₃S₄ puro com o da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄, é notável os mesmos estados de oxidação do cobalto, entretanto, se observa deslocamentos de picos para maiores energias de ligação ao se tratar das espécies de cobalto presentes na heteroestrutura, além da presença de um pico incomum localizado em 775,6 eV, o qual esse sinal é atribuído as interações interfaciais do tipo Co-O-M (M = Ni, Mn). De acordo com estudos semelhantes conduzidos por Chaubey, Sarkar e Sharma ⁹⁸, esse comportamento é um indicativo de alterações no ambiente químico do cobalto, relacionadas à hibridização dos orbitais de valência resultante das interações eletrônicas interfaciais que ocorre no acoplamento entre as fases constituintes da heteroestrutura, evidenciando que o contato entre NiMn₂O₄ e Co₃S₄ promove modificações eletrônicas, afastando a hipótese de uma simples mistura física dos materiais.

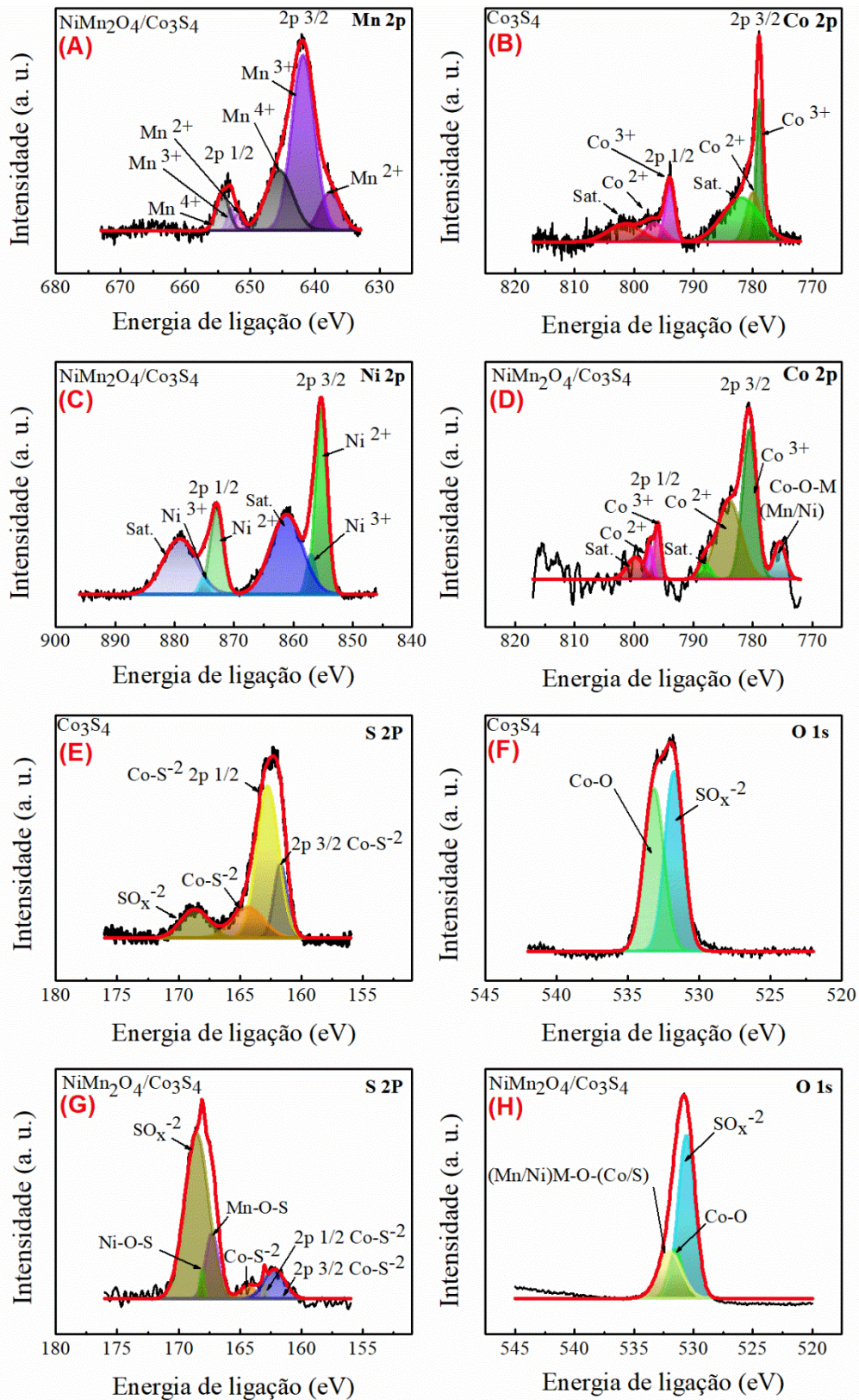


Figura 18: Espectros de XPS de alta resolução para: (A) Mn 2p da heteroestrutura NF/NiMn₂O₄/Co₃S₄; (B) Co 2p do Co₃S₄; (C) Ni 2p da heteroestrutura NF/NiMn₂O₄/Co₃S₄; (D) Co 2p da heteroestrutura NF/NiMn₂O₄/Co₃S₄; (E) S 2p do Co₃S₄; (F) O 1s do Co₃S₄; (G) S 2p da heteroestrutura NF/NiMn₂O₄/Co₃S₄; e (H) O 1s da heteroestrutura NF/NiMn₂O₄/Co₃S₄.

O espectro de alta resolução S 2p, demonstrado na Figura 18-E, foi fundamental para entender as interações entre o enxofre e cobalto presentes no sulfeto de cobalto Co_3S_4 , tal como, entender as interações que ocorrem na heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, ao passo que, essa etapa foi determinante na elucidação de aspectos importantes de suas estruturas cristalinas. No Co_3S_4 puro, se observa picos de energia em 162,3 eV e 162,9 eV, correspondentes ao duplete spin-órbita S $2p_{3/2}$ e S $2p_{1/2}$, a deconvolução desses sinais permitiu identificar três picos convergentes localizados em 161,6 eV, 162,84 eV e 164,3 eV, os quais são atribuídos a presença das espécies de sulfeto (S^{2-}) associados às ligações S-Co. Posteriormente, um pico em 168,7 eV é observado e atribuído às espécies oxidadas do enxofre S-O, possivelmente, relacionadas à formação de grupos iônicos SO_x^{2-} , resultante da oxidação superficial da amostra após exposição ao ar atmosférico, estando de acordo com os apontamentos de Ali *et al.*⁹⁹ e Luo *et al.*¹⁰⁰.

No espectro de alta resolução do S 2p da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, analogamente ao caso relatado para no Co 2p, verifica-se deslocamentos dos picos para maiores energias de ligação, acompanhados de aumento da intensidade relativas. Esse efeito é particularmente evidente no aumento das espécies de enxofre oxidadas SO_x^{2-} , observadas em 168,7 eV, bem como no surgimento de dois picos incomuns localizados em 167,3 eV e 168,16 eV, atribuídos às interações interfaciais do tipo S-O-M (M = Ni, Mn). Em uma heteroestrutura semelhante descrita por Chaubey, Sarkar e Sharma¹⁰¹, esses sinais incomuns observados, como S-O-M (M = Ni, Mn), é interpretado como uma evidência clara da existência de interações químicas na interface da heterojunção. Ademais, o aumento da intensidade relativa do sinal associado às espécies de enxofre oxidadas na heteroestrutura sugere que este efeito não está relacionado apenas à oxidação superficial por exposição ao ar atmosférico, mas também possíveis interações com espécies mais eletronegativas presente na fase NiMn_2O_4 , como o oxigênio, que retira densidade eletrônica do Co_3S_4 e promove mudanças no ambiente químico local, refletidas nas diferenças observadas nos espectros de XPS.

Por fim, na Figura 18-F, é possível notar que o espectro de alta resolução do O 1s do Co_3S_4 puro apresenta duas contribuições distintas, evidenciadas por duas deconvoluções bem definidas. Os picos correspondentes a essas interações são localizadas em 531,7 eV e 533,1 eV, os quais, conforme relatado por Yan *et al.*¹⁰² em estudos semelhantes, podem ser atribuídos às ligações S-O e M-O, respectivamente. Esse comportamento está provavelmente associado à oxidação parcial da superfície do Co_3S_4 em concordância com as evidências observadas no espectro de alta resolução do S 2p.

Em contraste, no espectro do O 1s da heteroestrutura, Figura 18-H, foi possível realizar três deconvoluções convergentes. Os sinais ajustados foram atribuídos às ligações associadas a espécies oxigenadas provenientes de oxidações superficiais do Co_3S_4 , do tipo S-O e Co-O, como também reportado nos estudos de Yan *et al.*¹⁰², além de um terceiro pico adicional. Esse sinal, ausente no espectro Co_3S_4 puro, pode ser associado às modificações no ambiente químico do oxigênio na interface entre Co_3S_4 e NiMn_2O_4 , corroborando com as diferenças observadas nos espectros de Co 2p e S 2p. Dessa forma, os resultados de O 1s reforçam a presença de interações interfaciais mediadas por oxigênio, confirmando que a formação da heteroestrutura, promove rearranjos eletrônicos significativos entre as fases constituintes.

A análise conjunta dos espectros de XPS, tanto de levantamento (Survey) quanto de alta resolução, permitiu identificar a composição elementar das amostras de Co_3S_4 , NiMn_2O_4 e da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, bem como os estados de oxidação e os ambientes químicos superficiais de Co, Ni, Mn, S e O. A ausência do sinal de N 1s confirmou a conversão do ZIF-67 em uma fase sulfetada, evidenciando a eliminação das ligações Co-N e a substituição por ligações Co-S, enquanto a presença de carbono foi atribuída majoritariamente à contaminação adventícia e a resíduos superficiais oriundos do processo de síntese. Adicionalmente, os deslocamentos de energia de ligação, o surgimento de picos incomuns e o aumento relativo de espécies oxidadas nos espectros de Co 2p, S 2p e O 1s da heteroestrutura, indicam alterações significativas no ambiente químico local, associadas à formação de interações eletrônicas interfaciais entre de Co_3S_4 e NiMn_2O_4 , afastando a hipótese de uma simples mistura física das fases. Embora, a técnica XPS forneça evidências robustas e indiretas dessas interações químicas, a elucidação completa da natureza eletrônica da interface e dos mecanismos de transferência de carga requer estudos complementares, como a realização de cálculos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a fim de compreender os rearranjos eletrônicos, a possível hibridização de orbitais e estimar a Superfície de Energia Potencial (SEP) da heteroestrutura.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para a caracterização estrutural e morfológica do ZIF-67 na forma de pó, e do NiMn_2O_4 , do

Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositados sob substrato de NF. De forma complementar, a Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) foi utilizada para a identificação qualitativa dos elementos químicos presentes e para a avaliação da distribuição elementar das amostras. Conforme observado nas micrografias de MEV apresentadas nas Figuras 19-A, B e C, o NiMn_2O_4 cresce de maneira uniforme sobre a superfície do substrato de NF, formando uma cobertura contínua composta por nanofolhas finas e interconectadas. Essa morfologia indica um crescimento bem distribuído do óxido espinel ao longo da estrutura tridimensional do NF, em concordância com os resultados previamente reportados por Nagajyothi *et al.*¹⁰³ e Wei *et al.*¹⁰⁴.

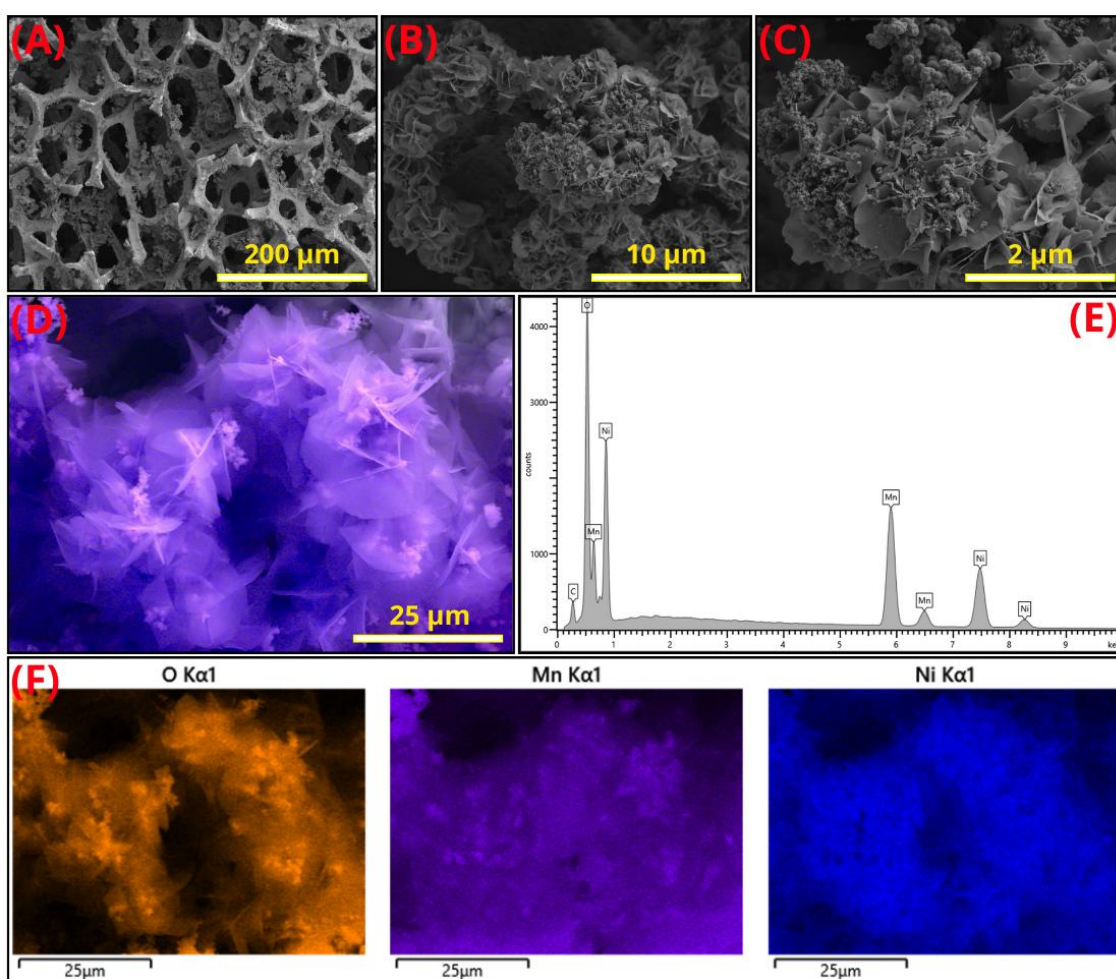


Figura 19: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (F) espectro de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS); e (E) e (G) mapas de distribuição elementar correspondentes ao NiMn_2O_4 , depositado sob substrato de NF.

A análise por EDS, ilustrada na Figura 19-E, confirma a presença dos elementos níquel (Ni), manganês (Mn) e oxigênio (O), característicos da fase espinélio NiMn_2O_4 . Adicionalmente, se observa um sinal de baixa intensidade associado ao carbono (C), o qual está relacionado com o manuseio da amostra e à fita de carbono utilizada para fixação da amostra no porta-amostras durante as análises MEV. Os mapas elementares apresentados nas Figuras 19-D e 19-F evidenciam uma distribuição homogênea desses elementos em toda região analisada, indicando a ausência de segregação química e corroborando a formação de uma fase cristalina pura e bem definida de NiMn_2O_4 .

De acordo com as micrografias MEV apresentadas nas Figuras 20-A, B e C, a estrutura cristalina do ZIF-67 apresenta uma significativa distribuição homogênea de partículas com superfície bem definida, com poucas deformações e morfologia dodecaédrica, estando de acordo com Peng *et al.*¹⁰⁵ e Zhang *et al.*¹⁰⁶ em seus estudos sobre o ZIF-67.

A análise por EDS, apresentada na Figura 20-E, indica a presença de elementos característicos da composição elementar do ZIF-67, destacando-se o cobalto (Co), que atua como centro metálico da estrutura, bem como os elementos associados ao ligante orgânico, como o carbono (C), que apresenta um sinal de alta intensidade. Ressalta-se que o sinal de carbono detectado no ZIF-67, diferentemente na análise do NiMn_2O_4 , é atribuído integralmente ao ligante orgânico de sua estrutura, uma vez que as análises foram realizadas utilizando uma lamínula de microscópio como suporte, sem o emprego de fita de carbono para fixação do material no porta-amostras.

Observa-se ainda a presença de nitrogênio (N) com sinal bem definido, além de oxigênio (O). Conforme discutido no item 4.3, esses sinais detectados no EDS indicam claramente os elementos característicos do ZIF-67, sendo consistentes com a coordenação Co-N, na qual íons Co^{2+} encontram-se coordenados aos átomos de nitrogênio do ligante orgânico, conforme reportado por Liu *et al.*⁹⁰. Adicionalmente, os mapas elementares exibidos nas Figuras 20-D e 20-F evidenciam a distribuição homogênea desses elementos ao longo da amostra, corroborando a formação adequada da estrutura cristalina do ZIF-67 e a ausência de contaminantes detectáveis.

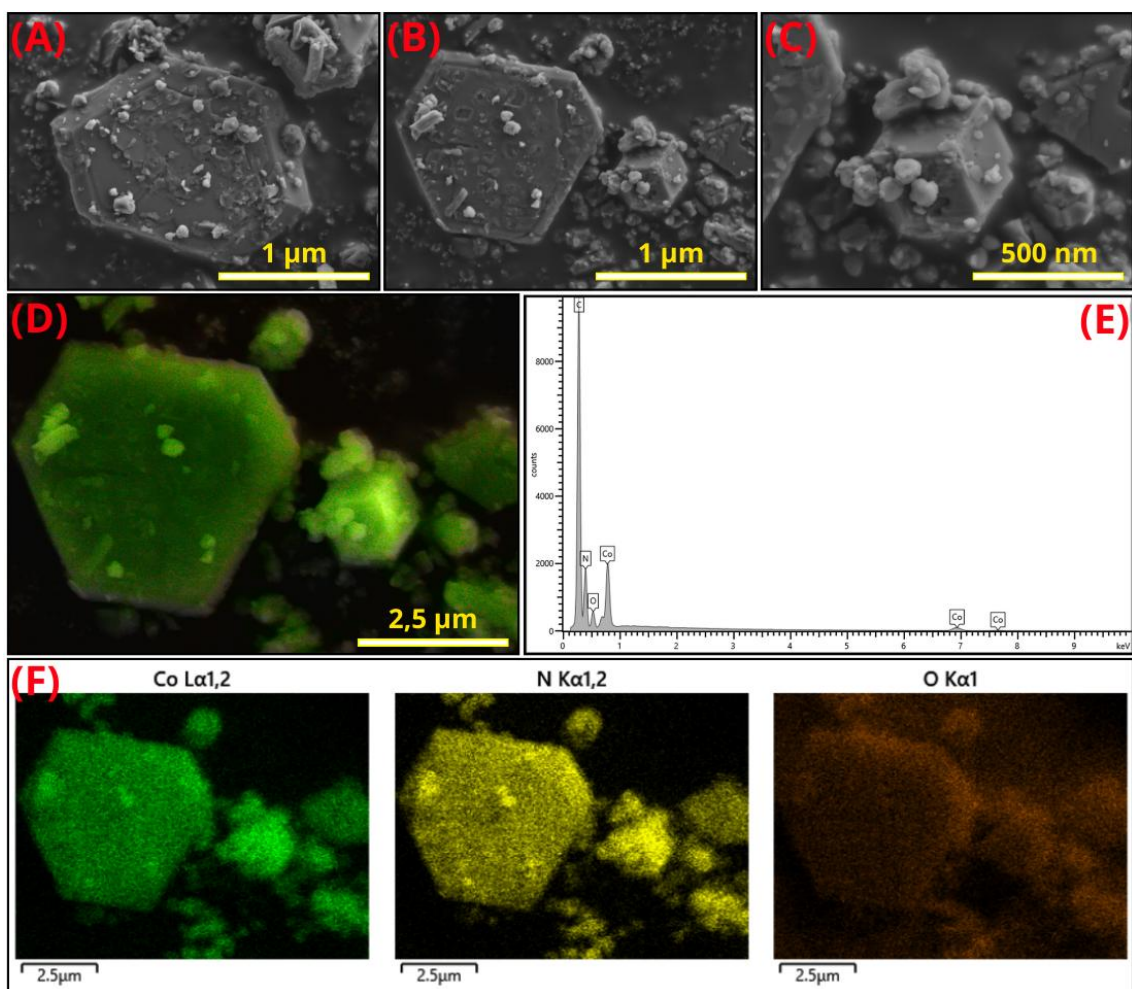


Figura 20: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (F) espectro de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS); e (E) e (G) mapas de distribuição elementar correspondentes ao ZIF-67 na forma de pó.

O Co_3S_4 derivado do ZIF-67, conforme evidenciado pelas micrografias MEV demonstradas nas Figuras 21-A, B e C, apresenta uma morfologia dodecaédrica semelhante à do material precursor, formada sob substrato de NF. Entretanto, diferentemente do ZIF-67 original, as partículas sulfidizadas exibem uma superfície mais rugosa, composta por nanofolhas interconectadas, indicando que o processo de sulfetação promoveu a formação de uma nova fase cristalina, preservando, contudo, parte da morfologia herdada do MOF precursor, em concordância com os resultados reportados por Jiang *et al.*¹⁰⁷ em estudos semelhantes.

A análise por EDS, apresentado na Figura 21-E, confirma a presença dos elementos cobalto (Co) e enxofre (S) como constituintes majoritários da amostra, evidenciando a conversão do precursor metalorgânico em sulfeto de cobalto. Observa-se ainda um sinal residual de carbono (C), o qual está associado tanto ao uso da fita de

carbono empregada para fixação da amostra no porta-amostras durante as análises de MEV e ao manuseio das amostras, quanto a traços de resíduos orgânicos provenientes dos reagentes utilizados na síntese. Ressalta-se, entretanto, que a intensidade do sinal de carbono é drasticamente reduzida quando comparada ao EDS do ZIF-67, Figura 20-E, evidenciando a decomposição dos ligantes orgânicos durante o processo de sulfetação.

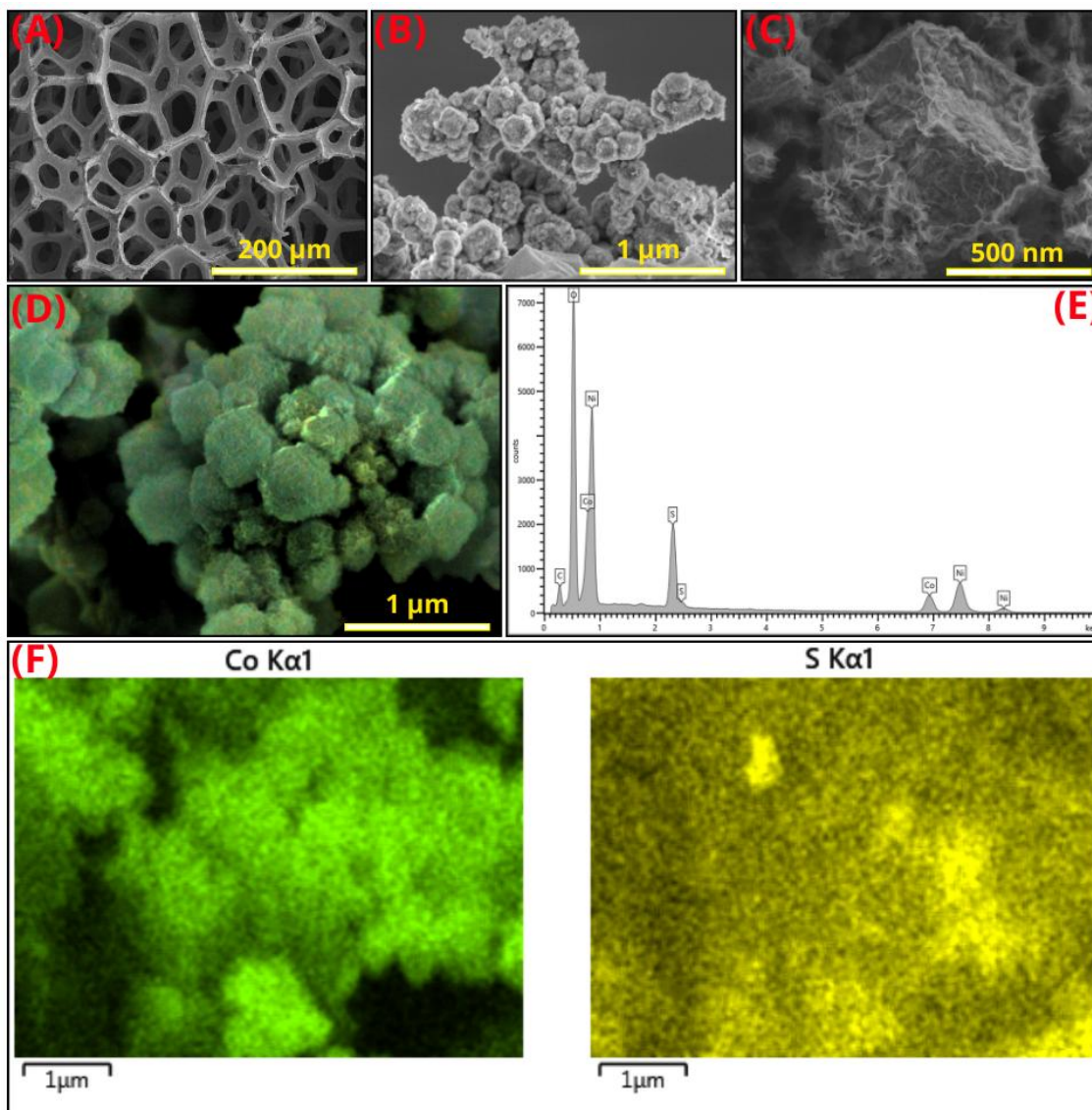


Figura 21: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (F) espectro de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS); e (E) e (G) mapas de distribuição elemental correspondentes ao Co_3S_4 derivado do ZIF-67, depositado sob substrato de NF.

Em comparação com o precursor ZIF-67, observa-se ainda a completa ausência de sinal de nitrogênio (N), indicando a ruptura das ligações coordenativas Co-N típicas da rede metalorgânica do MOF e a conseqüente substituição por ligações Co-S

características da fase Co_3S_4 , conforme corroborado pelas análises de XPS discutidas no item 4.3. Os mapas elementares apresentados nas Figuras 21-D e 21-F evidenciam uma distribuição homogênea de Co e S ao longo das partículas, indicando a formação uniforme da fase Co_3S_4 sem indícios de segregação elementar.

As micrografias obtidas por MEV da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, ilustradas nas Figuras 22-A, B e C, evidenciam a formação do material sob substrato de NF. Conforme apresentado na Figura 22-B, é possível notar a formação de aglomerados micrométricos com superfície altamente irregular, os quais são constituídos por estruturas nanométricas interconectadas, conferindo ao material uma morfologia rugosa. Na Figura 22-C, observa-se com maior clareza que os aglomerados micrométricos são formados por nanoestruturas densamente agrupadas, apresentando morfologia irregular e heterogênea. As estruturas nanométricas exibem contornos não uniformes, com evidências de aglomeração, empilhamento local e sobreposição parcial, resultando em regiões de maior compactação intercaladas por áreas menos densas. Esse arranjo morfológico indica um crescimento sucessivo e interligado do material, no qual diferentes domínios estruturais coexistem, conferindo à superfície um caráter rugoso e não uniforme.

Na análise de EDS, apresentada na Figura 22-E, confirma a presença dos elementos níquel (Ni), manganês (Mn), cobalto (Co), enxofre (S) e oxigênio (O), os quais são consistentes com a coexistência das fases NiMn_2O_4 e Co_3S_4 na heteroestrutura formada. Observa um sinal residual de carbono (C), associado ao uso da fita de carbono empregada na fixação da amostra no porta-amostras durante as análises de MEV, bem como traços de resíduos orgânicos provenientes dos reagentes utilizados na síntese, não fazendo parte da estrutura do sulfeto de cobalto.

Adicionalmente, conforme evidenciado pelos mapas elementares apresentados nas Figuras 22-D e 22-F, os elementos Ni, Mn, Co, S e O encontram-se homogeneamente distribuídos ao longo de toda a região analisada, sem indícios de segregação elementar. Observa-se que o enxofre apresenta regiões localizadas com maior intensidade de sinal, associadas a áreas de maior espessura ou acúmulo da fase Co_3S_4 , coexistindo com um sinal de menor intensidade, continuamente distribuído no fundo, o que sugere um recobrimento efetivo do material por regiões aglomeradas e camadas mais finas. Esse comportamento indica uma integração eficiente entre as fases NiMn_2O_4 e Co_3S_4 , corroborando a formação de uma heteroestrutura com heterojunção bem definida entre as fases constituintes.

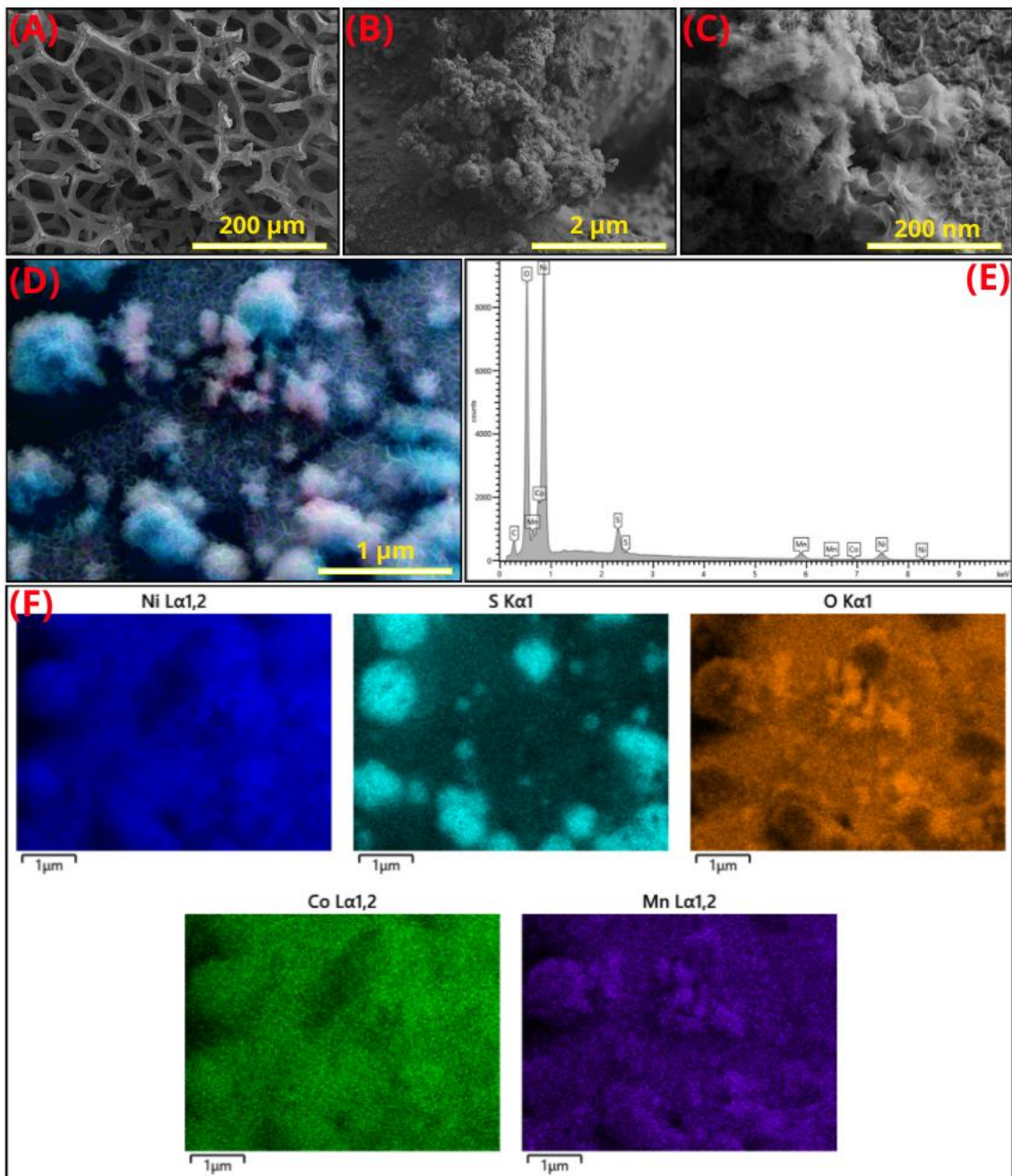


Figura 22: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (D) espectro de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS); e (E) e (G) mapas de distribuição elemental correspondentes à heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositada sob substrato de NF.

A combinação entre essas técnicas foi fundamental para interpretação de características superficiais das estruturas cristalinas dos materiais, permitindo a análise aprofundada da morfologia, textura e organização estrutural. Além disso, o EDS e o mapeamento elemental, acoplado ao MEV, permitiram identificar a composição química e distribuição elemental intrínsecas dos materiais obtidos, como também informações relacionadas a homogeneidade de formação cristalina e possíveis contaminantes.

4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com intuito de complementar as análises MEV e aprofundar o estudo sobre a estrutura cristalina do NiMn_2O_4 , do Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e, de maneira a compreender a formação estrutural da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram empregadas, bem como, de maneira complementar, Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS). As análises foram conduzidas a partir do preparo de uma suspensão obtida do material depositado sob substrato de NF.

Nas figuras 23-A, B e C, são apresentadas as micrografias MET da amostra de NiMn_2O_4 , nas quais é possível observar uma estrutura cristalina com morfologia em nanofolhas, conforme verificado anteriormente nas análises MEV e em estudos semelhantes reportados por Nagajyothi *et al.*¹⁰³ e Wei *et al.*¹⁰⁴. Na Figura 23-D, a partir do espectro de EDS, é possível validar a composição elementar da estrutura cristalina analisada, evidenciando de forma clara a presença dos elementos manganês (Mn) e níquel (Ni), característicos do óxido de espinel NiMn_2O_4 .

Por sua vez, a Figura 23-E apresenta a micrografia de HRTEM em elevado grau de magnificação, na qual são observadas franjas de interferência bem definidas, evidenciando a elevada cristalinidade do material. O espaçamento interplanar, estimado em 0,233 nm, está em boa concordância com o valor atribuído ao plano cristalino (222), conforme dados de elucidação cristalográfica reportados no cartão *JCPDS n° 01-1110*, referente à fase NiMn_2O_4 .

Na Figura 23-F, por meio de análise SAED, foi possível notar no padrão de difração de elétrons da área selecionada da amostra um conjunto de diferentes anéis concêntricos de difração, o que indica uma amostra policristalina, conforme descrito por Asadabad & Eskandari¹⁰⁸, ou seja, a amostra apresenta vários cristais de NiMn_2O_4 .

Segundo Asadabad & Eskandari¹⁰⁸, esses anéis correspondem as difrações de elétrons em um conjunto de planos cristalinos intrínsecos da amostra analisada e podem ser compreendidos por meio do entendimento do espaço recíproco, de maneira que, cada ponto no espaço recíproco representa um conjunto de planos cristalográficos (hkl) característicos da estrutura cristalina no espaço real, cada ponto na rede recíproca está a uma distância $1/d_{(hkl)}$ a partir da origem e é representada por um vetor difração ($g_{(hkl)}$) que é perpendicular ao plano da rede cristalina no espaço real, $g_{(hkl)} = 1/d_{(hkl)}$, ou seja, o padrão de difração dos anéis concêntricos podem ser compreendidos como uma projeção

bidimensional da rede recíproca, de modo que, o raio (r) dos anéis concêntricos seria análogo ao módulo do vetor difração ($g_{(hkl)}$) e estão relacionados com o espaçamento entre os planos (hkl) dos átomos presentes no cristal ($d_{(hkl)}$).

Considerando o ângulo de difração pequeno característico das análises em MET, assumindo aproximações geométricas retiradas da construção da esfera de Ewald, bem como, respeitando as condições de difração estabelecidas na lei de Bragg, a relação pode ser expressa pela equação 1 a seguir:

$$d_{(hkl)} = (\lambda L)/r \quad (2)$$

Onde, r é o raio do anel de difração, d_{hkl} é o espaçamento entre planos do cristal, L é o comprimento da câmara e λ é o comprimento de onda dos elétrons, o produto λL pode ser interpretado como a constante da câmara e está relacionada com as condições do microscópio eletrônico de transmissão (MET).

Desta forma, foi possível determinar o raio (r) dos anéis concêntricos do padrão de difração do $NiMn_2O_4$, e a partir desses valores, calcular os espaçamentos entre os planos do cristal (d_{hkl}) utilizando a equação derivada da geometria de difração e comparar com os dados previstos no cartão *JCPDS n° 01-1110*, esses resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o $NiMn_2O_4$.

Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) experimental (nm)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) teórico (nm)	Planos cristalinos (hkl) correspondentes ao espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}).
0,48	0,48	(111)
0,23	0,24	(222)
0,20	0,20	(400)
0,14	0,14	(440)

Hanawalt, J., Rinn, H., Frevel, L. ANCHAM 10 457 (1938)
Cartão *JCPDS n° 01-1110*.

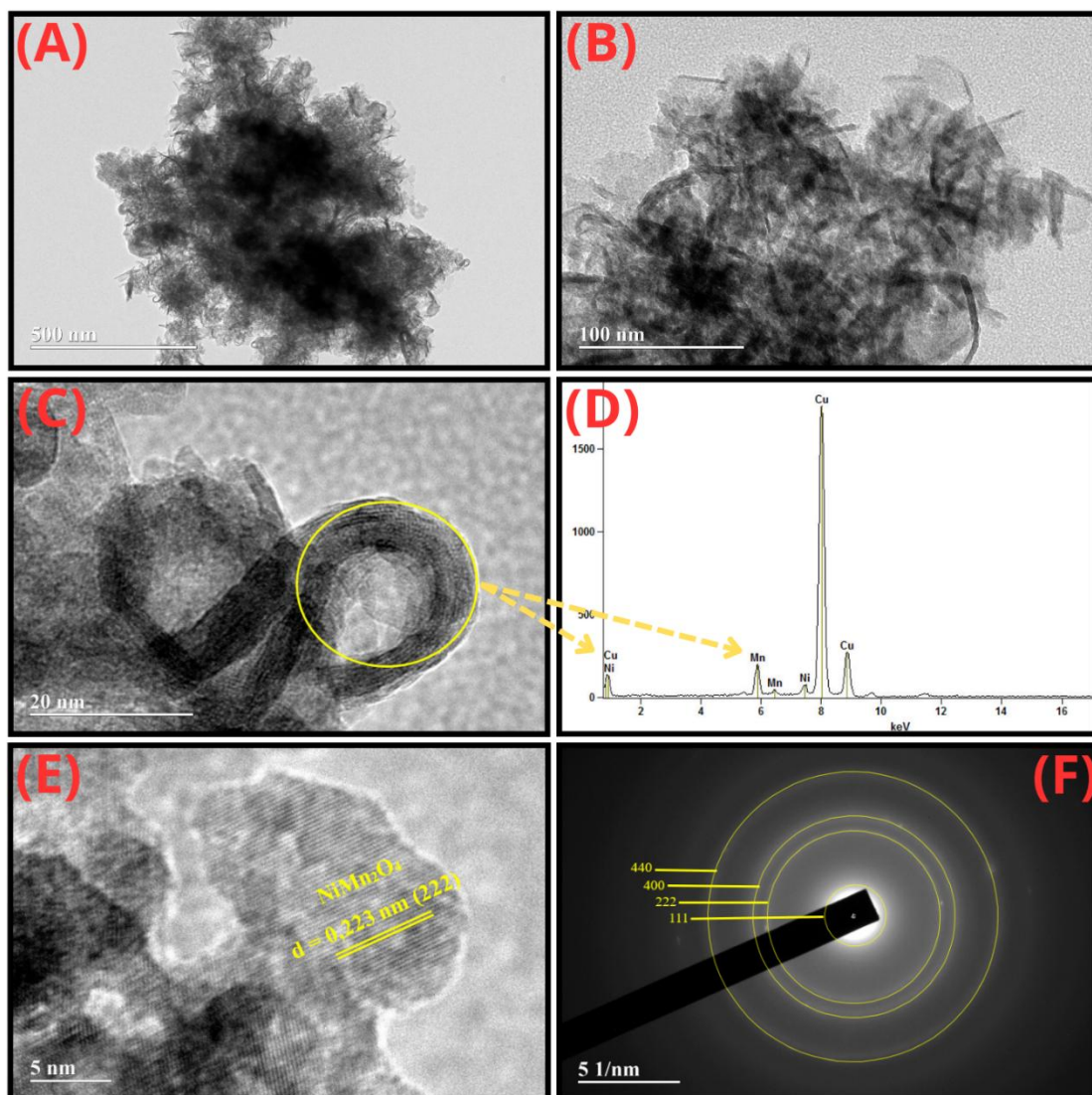


Figura 23: (A), (B) e (C) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET); (D) análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS); (E) imagem de alta resolução (HRTEM); e (F) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do NiMn_2O_4 , obtidos a partir do preparo de uma suspensão contendo o material depositados sob substrato de NF.

A Figura 24-A apresenta a micrografia de MET do ZIF-67. Observa-se, inicialmente, uma estrutura cristalina com morfologia dodecaédrica, em concordância com as micrografias de MEV e com os resultados reportados por Peng *et al.*¹⁰⁵ e Zhang *et al.*¹⁰⁶. A Figura 24-B corresponde à micrografia de HRTEM dos cristais de ZIF-67, na qual são identificadas franjas de interferência bem definidas, indicativas da elevada cristalinidade do material. O espaçamento interplanar medido, estimado em 0,333 nm, pode ser atribuído ao plano cristalino (320), estando em concordância com os dados cristalográficos contidos no cartão *JCPDS n° 70-2135*, característico da estrutura cristalina do ZIF-67. Por fim, também na Figura 24-B, a análise por EDS evidencia de

forma clara a presença do elemento cobalto (Co), confirmando sua presença na estrutura do ZIF-67, em concordância com a composição química esperada para esse material.

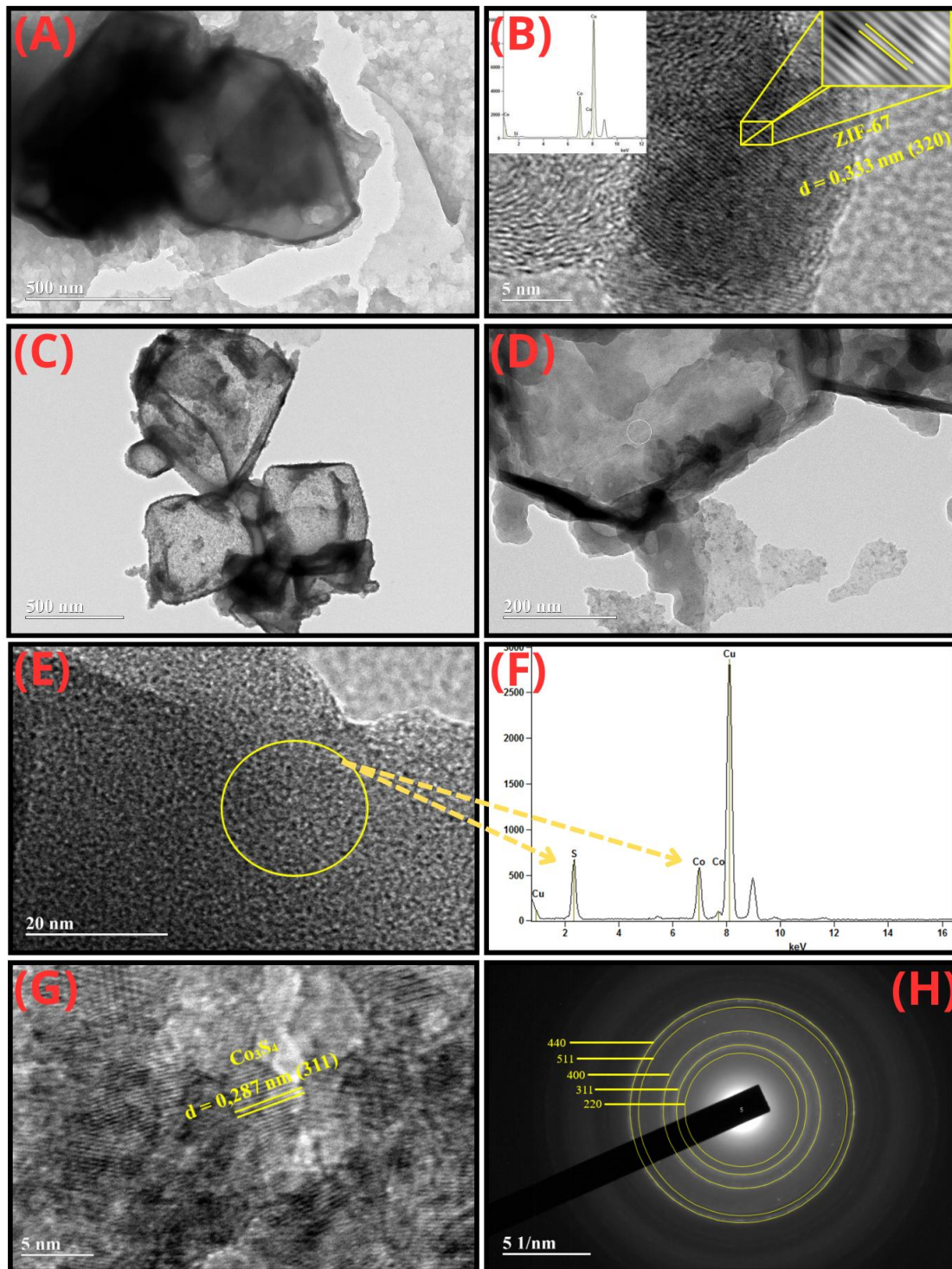


Figura 24: (A) e (B) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do ZIF-67 na forma de suspensão; (C), (D), (E) e (G) micrografias MET; (F) análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS); e (H) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) do Co_3S_4 derivado do ZIF-67, obtidos a partir do preparo de uma suspensão contendo o material depositados sob substrato de NF.

As Figuras 24-C, D e E ilustram as micrografias MET para o Co_3S_4 derivado do ZIF-67. Observa-se, especialmente na Figura 24-C, que o sulfeto metálico preserva, em parte, características morfológicas da estrutura cristalina do ZIF-67, embora com modificações evidentes, resultando em dodecaedros estruturalmente alterados. Tal comportamento sugere que, durante o processo de conversão, a incorporação do enxofre, mais especificamente da espécie S^{2-} , conforme identificado nas análises de XPS, promoveu transformações na estrutura original do ZIF-67, levando à formação do Co_3S_4 . Esse resultado encontra-se em concordância com as micrografias MEV e com estudos semelhantes reportados por Xu *et al.*¹¹⁰, que descrevem a manutenção parcial da morfologia do precursor após processo de sulfetação.

Na Figura 24-F, é apresentado o espectro EDS, no qual é evidente a presença dos elementos cobalto (Co) e enxofre (S), constituindo um forte indício da incorporação do enxofre na estrutura cristalina do material após processo de conversão do ZIF-67. Complementarmente, a Figura 24-G apresenta uma micrografia de HRTEM desses cristais, na qual é possível observar franjas de interferência bem definidas, correspondentes a um espaçamento interplanar de aproximadamente 0,287 nm, o qual pode ser atribuído ao plano cristalino (311). Esse valor encontra-se em boa concordância com os dados cristalográficos reportados no cartão *JCPDS n° 42-1448* e com estudos descritos por Sahu *et al.*¹⁰⁸ para o Co_3S_4 . Adicionalmente, conforme mostrado na Figura 24-H, o padrão SAED da amostra apresenta um conjunto de anéis concêntricos de difração, característicos de materiais policristalinos. A presença desses anéis, e à comparação com os dados cristalográficos do *cartão JCPDS n° 42-1448* para o Co_3S_4 , permite confirmar a conversão do ZIF-67 em sulfeto de cobalto, conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para o Co_3S_4 derivado do ZIF-67.

Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) experimental (nm)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) teórico (nm)	Planos cristalinos (hkl) correspondentes ao espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl})
0,31	0,34	(220)
0,26	0,28	(311)
0,22	0,23	(400)
0,17	0,18	(511)
0,16	0,16	(440)

Riley, J. MNLMBB 43 733 (1980)
Cartão *JCPDS n° 42-1448*.

A Figura 25-A apresenta uma micrografia MET em baixo grau de magnificação, na qual se observa um aglomerado de partículas nanométricas com morfologia irregular. O contraste heterogêneo da imagem, caracterizado por regiões mais escuras e outras mais claras, está associado a variações locais de espessura e a sobreposição de partículas das fases distintas ao longo da direção de propagação do feixe eletrônico.

O espectro de EDS, apresentado na Figura 25-B, foi obtido a partir da região destacada na Figura 25-A. Nesse espectro, são identificados picos correspondentes aos elementos Níquel (Ni), Manganês (Mn), Cobalto (Co) e Enxofre (S), além do sinal de Cobre (Cu), atribuído ao suporte da grade utilizada na análise. A detecção simultânea desses elementos confirma a coexistência dos constituintes característicos da heteroestrutura na região analisada. A Figura 25-C apresenta a micrografia MET em maior grau de magnificação, permitindo visualizar com maior detalhe as partículas que compõem o aglomerado observado na Figura 25-A. Nessa imagem, as partículas apresentam dimensões nanométricas e contornos irregulares, mantendo-se o contraste heterogêneo ao longo da estrutura. O espectro EDS correspondente à região destacada na Figura 25-C é apresentado na Figura 25-D. De forma semelhante ao observado anteriormente, são detectados picos referentes aos elementos Níquel (Ni), Manganês (Mn), Cobalto (Co) e Enxofre (S), além do sinal de Cobre (Cu) proveniente do suporte, indicando que esses elementos estão presentes em diferentes regiões da amostra analisada por MET.

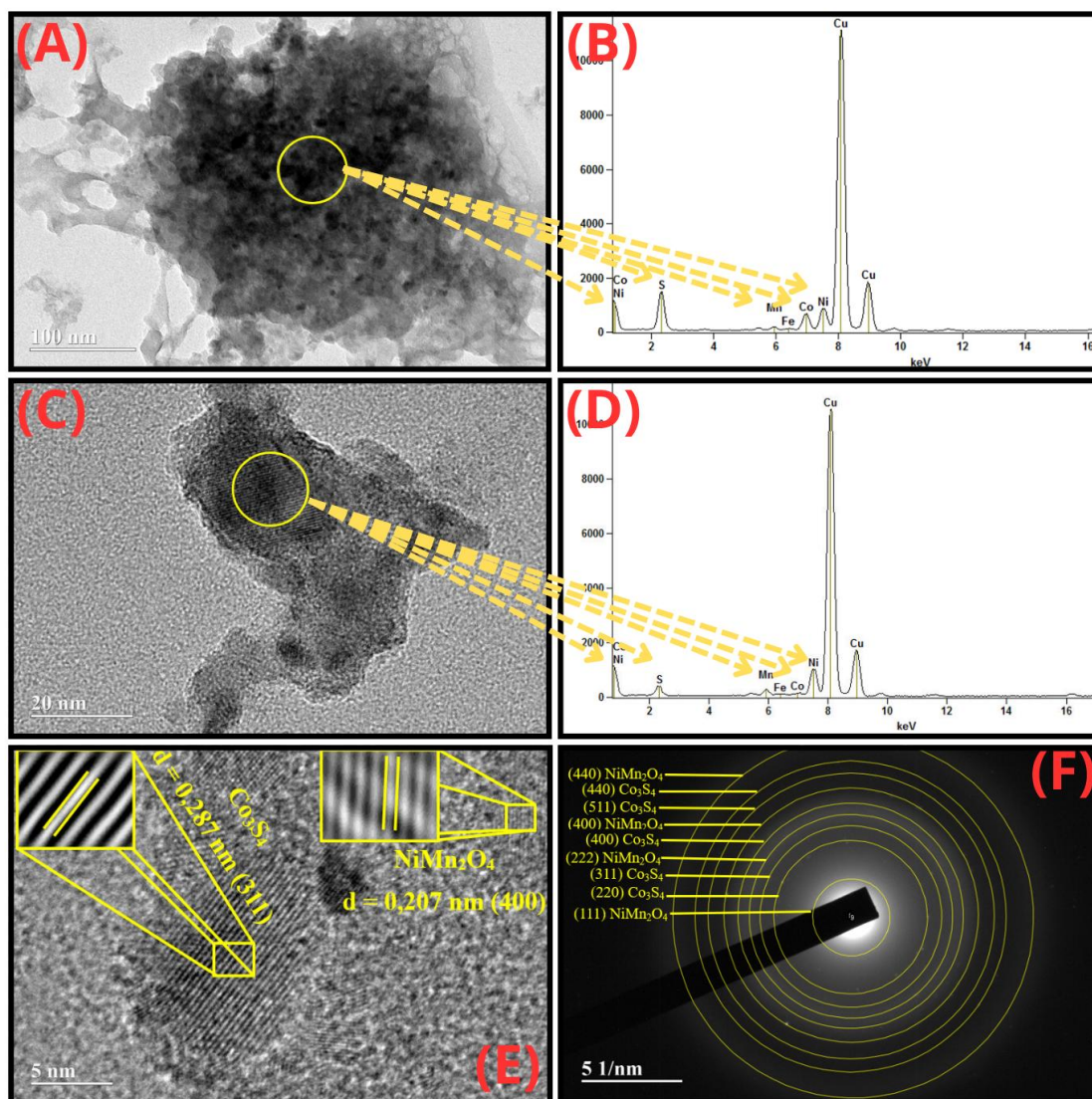


Figura 25: (A), (C) e (E) micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET); (B) e (D) análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS); e (F) padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄, obtidos a partir do preparo de uma suspensão contendo o material depositados sob substrato de NF.

Adicionalmente, na Figura 25-E, a análise HRTEM possibilita a observação direta das franjas de interferência características das fases Co₃S₄ e NiMn₂O₄ em coexistência. São identificados espaçamentos estimados em 0,207 nm e 0,287 nm, atribuídos aos planos (400) NiMn₂O₄ e (311) Co₃S₄, respectivamente. Além disso, conforme mostrado na Figura 25-F, os padrões SAED exibem anéis concêntricos de difração com leves variações em seus respectivos raios (r), indicando pequenas alterações nos espaçamentos entre planos da estrutura cristalina da heteroestrutura. Essas variações são atribuídas às possíveis interações interfaciais entre as fases distintas, conforme ilustrado na Tabela 9.

Tabela 9: Comparação de espaçamentos interplanares (d_{hkl}) teóricos e experimentais para $NiMn_2O_4$ e Co_3S_4 derivado do ZIF-67 presentes na heteroestrutura $NiMn_2O_4/Co_3S_4$.

Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) experimental (nm)	Espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl}) teórico (nm)	Planos cristalinos (hkl) correspondentes ao espaçamento entre planos do cristal (d_{hkl})
0,51	0,48	(111) $NiMn_2O_4$
0,31	0,33	(220) Co_3S_4
0,26	0,28	(311) Co_3S_4
0,25	0,24	(222) $NiMn_2O_4$
0,22	0,23	(400) Co_3S_4
0,19	0,20	(400) $NiMn_2O_4$
0,17	0,18	(511) Co_3S_4
0,15	0,16	(440) Co_3S_4
0,14	0,14	(440) $NiMn_2O_4$

Hanawalt, J., Rinn, H., Frevel, L. ANCHAM 10 457 (1938) & Riley, J. MNLMBB 43 733 (1980)
JCPDS n° 01-1110 & JCPDS n° 42-1448.

As análises por MET, EDS, HRTEM e SAED confirmam a formação da heteroestrutura $NiMn_2O_4/Co_3S_4$, evidenciando a coexistência das duas fases em escala nanométrica. A morfologia irregular, o contraste heterogêneo e a identificação dos espaçamentos interplanares característicos, bem como padrões de difração observados, corroboram com a presença de interfaces entre as fases $NiMn_2O_4$ e Co_3S_4 .

4.6 Estudos Voltamétricos (CV)

De acordo com El-Zohiray *et al.*¹¹¹, a voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica versátil que permite obter informações fundamentais sobre o comportamento redox, bem como as propriedades termodinâmicas e a cinética dos processos envolvidos em um sistema eletroquímico. Neste contexto, a CV constitui um ponto de partida essencial para a caracterização eletroquímica de materiais destinados a aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. A Figura 26 apresenta os voltamogramas cíclicos individuais dos três materiais ativos, bem como a sobreposição desses voltamogramas para fins comparativos.

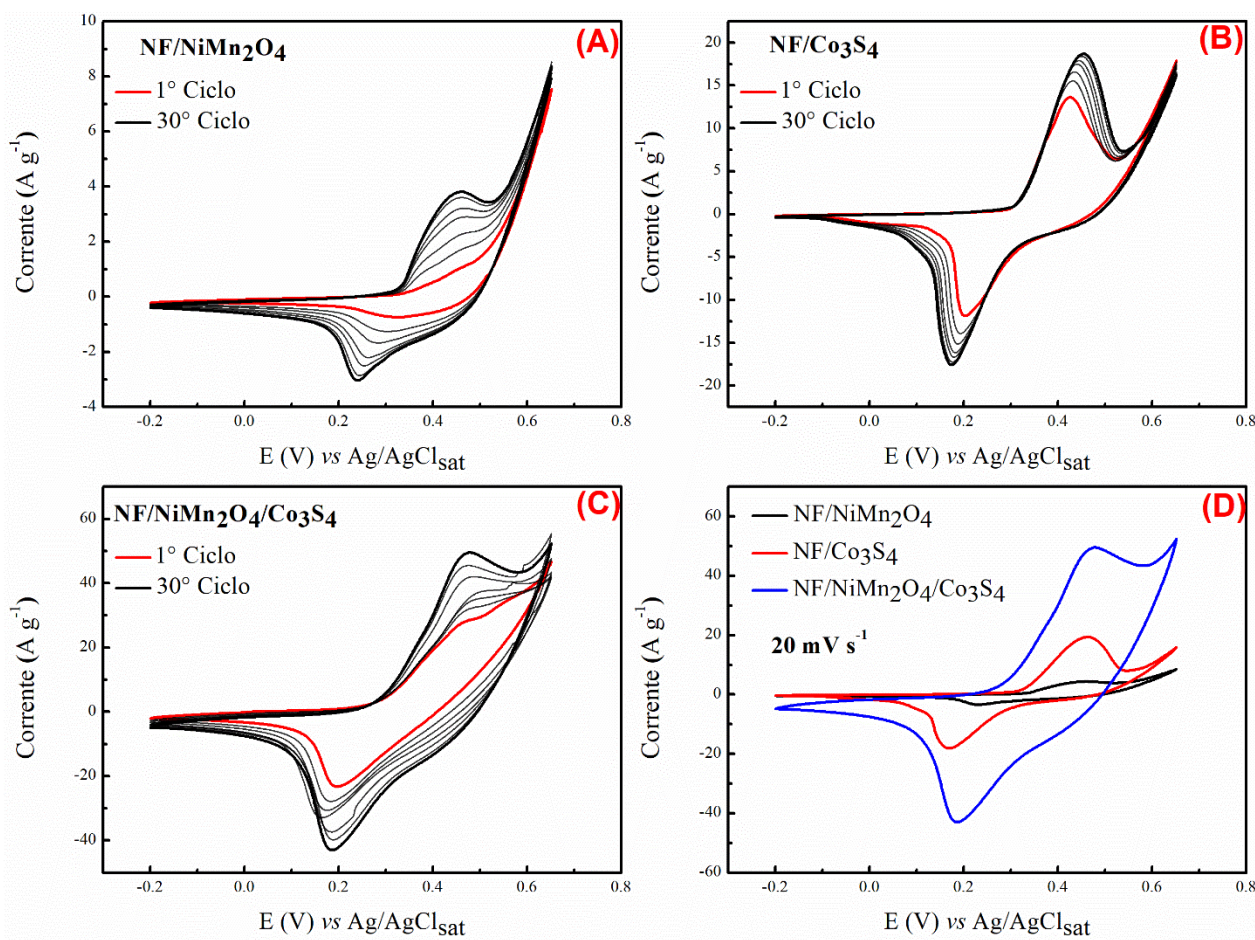
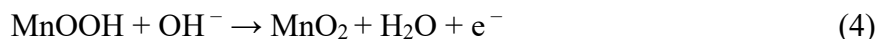
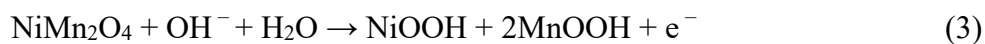


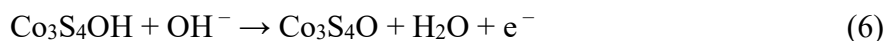
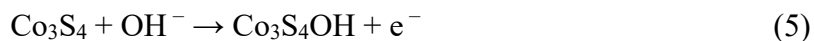
Figura 26: Voltamogramas cíclicos (CV) dos eletrodos (A) NiMn_2O_4 , (B) Co_3S_4 derivado do ZIF-67, (C) heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ e (D) sobreposição dos perfis voltamétricos para comparação, obtidos a partir de materiais depositados sob substrato de NF.

As análises de CV foram realizadas com o objetivo de investigar o desempenho eletroquímico do NiMn_2O_4 , do Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, todos depositados em substrato de NF. As análises foram conduzidas em eletrólito aquoso de KOH 1 mol L^{-1} , na faixa de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $+0,65 \text{ V}$, com realização de 30 ciclos voltamétricos até estabilização do sistema eletroquímico.

Na Figura 26-A, observa-se que o perfil voltamétrico da NiMn_2O_4 exibe uma onda anódica em $+0,45 \text{ V}$ e catódica em $+0,24 \text{ V}$. De acordo com Kumar *et al.*¹¹², Ray *et al.*¹¹³ e Duddi *et al.*¹¹⁴, esses sinais estão associados aos pares redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Dhas *et al.*¹¹⁵ e Shahanas, Harichandran & Muthuraaman¹¹⁶ relatam ainda que as reações de oxidação e redução em meio alcalino podem ser descritas pelas Equações 3 e 4:



De maneira semelhante, o voltamograma do Co_3S_4 derivado do ZIF-67, mostrado na Figura 26-B, apresenta uma onda anódica em +0,45 V e uma catódica em +0,17 V. Segundo Nikman *et al.*¹¹⁷, essas respostas eletroquímicas decorrem principalmente dos processos redox envolvendo $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, favorecidos pela presença de íons OH^- no eletrólito. Conforme descrito por Ni *et al.*¹¹⁸, os processos redox na interface entre o Co_3S_4 e o eletrólito alcalino podem ser representados pelas Equações 5 e 6:



A análise dos perfis voltamétricos da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ fornece informações relevantes sobre seu comportamento. Embora a associação dos materiais pudesse resultar em uma simples combinação de propriedades individuais, a heteroestrutura apresenta características distintas. Conforme ilustrado na Figura 26-C, observam-se ondas anódica e catódica em +0,47 V e +0,18 V, respectivamente. Esses sinais podem ser atribuídos à intercalação das fases cristalinas da NiMn_2O_4 e Co_3S_4 , envolvendo os pares redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Dessa forma, sugere-se que o processo eletroquímico na interface entre a heteroestrutura com o eletrólito ocorre por meio da combinação das reações faradáicas propostas por Dhas *et al.*¹¹³, Shahanas, Harichandran & Muthuraaman¹¹⁶ e Ni *et al.*¹¹⁸.

Nesse contexto, a Figura 26-D evidencia o aumento expressivo das correntes anódicas e catódicas da heteroestrutura em comparação com os materiais individuais. Para uma velocidade de varredura (v) de 20 mV s^{-1} , a corrente de onda anódica da NiMn_2O_4 é de $3,76 \text{ A g}^{-1}$, enquanto o Co_3S_4 derivado do ZIF-67 apresentou $18,87 \text{ A g}^{-1}$. Em contraste, a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ alcançou $49,37 \text{ A g}^{-1}$. Esses resultados indicam uma interação sinérgica entre as fases constituintes, resultando em propriedades eletroquímicas significativamente superiores às dos materiais isolados.

Observa-se ainda que o aumento do número de ciclos voltamétricos promove um incremento na intensidade das correntes de pico anódica e catódica. Segundo Chan,

Katelhon & Compton ¹¹⁹, esse comportamento pode ser atribuído aos efeitos de transporte de massa governados por difusão. Em eletrodos porosos, a resposta voltamétrica ao longo de múltiplos ciclos pode apresentar variações significativas na intensidade das correntes de pico, uma vez que o acesso das espécies eletroativas à interface eletrodo/eletrólito é controlado por processos difusionais. Dessa forma, modificações na contribuição das regiões eletroquimicamente acessíveis ao longo da ciclagem resultam em maior participação das reações faradáicas e, conseqüentemente, no aumento das correntes observadas.

4.7 Estudo de velocidade de varredura

De acordo com Pholauyphon *et al.* ¹²⁰, a compreensão dos princípios fundamentais e dos mecanismos de armazenamento de carga de materiais promissores para eletrodos aplicados a dispositivos de armazenamento de energia constitui uma etapa crucial para o avanço no seu desenvolvimento e de suas futuras aplicações. Nessa perspectiva, Pholauyphon *et al.* ¹²⁰, Pujar *et al.* ¹²¹ e Schoetz *et al.* ¹²² destacam o método de Lindstrom *et al.* ¹²³, no qual a densidade de corrente ($I = A g^{-1}$), definida como a corrente normalizada pela massa do material ativo medida em um determinado potencial específico (V) durante a voltametria cíclica (CV), é relacionada a velocidade de varredura ($v = mV s^{-1}$) por meio da lei de potência apresentada na Equação 7 ^{120 - 123}:

$$I(v) = a v^b \quad (7)$$

Onde a e b são constantes experimentais. De maneira que, ao se aplicar uma transformação logarítmica, o logaritmo de (I) plotado em função do logaritmo de (v) descreve uma relação linear, em que o coeficiente angular da reta é correspondente ao parâmetro b ^{120 - 123}, conforme expresso na Equação 8 a seguir:

$$\log(I) = \log a + b \log(v) \quad (8)$$

Essa abordagem converte a lei de potência em uma ferramenta eficaz de caracterização eletroquímica e análise dos mecanismos de armazenamento de carga. Segundo Lu & Ren ¹²⁴, Narayanaswamy *et al.* ¹²⁵ e Charma & Chand ¹²⁶, o parâmetro b está diretamente relacionado com a cinética do processo eletroquímico. Nessa

perspectiva, valores de $b = 0,5$, indicam comportamento controlado por processos difusionais relacionados à difusão de íons no interior do material ativo e característicos de sistemas faradâicos limitados por difusão, típicos de materiais do tipo bateria ^{124 - 126}. Por outro lado, $b = 1$ sugere que a densidade de corrente (I) é proporcional à velocidade de varredura (v), indicando domínio de processos cinéticos rápidos associados à superfície do eletrodo, caracterizando um comportamento capacitivo não limitado por difusão ^{124 - 126}. Valores de b intermediários ($1 > b > 0,5$) são atribuídos a um regime misto, no qual coexistem contribuições difusionais e processos pseudocapacitivos ^{124 - 126}.

Com base nesse método, foram realizados estudos de velocidade de varredura para o NiMn_2O_4 , o Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositados em substrato de NF. Os ensaios foram realizados em diferentes velocidades de varredura ($5 - 50 \text{ mV s}^{-1}$), na faixa de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $+0,65 \text{ V}$, utilizando um eletrólito aquoso de $\text{KOH(aq)} 1 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos analisados foram previamente submetidos a 30 ciclos voltamétricos a 20 mV s^{-1} até estabilização do sistema.

Desta maneira, na Figura 27 são apresentados os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (v), bem como os gráficos do logaritmo das densidades de corrente de pico anódico e catódico (I) em função do logaritmo das velocidades de varredura (v) correspondentes a cada material. Neste sentido, os resultados apresentados nas Figuras 27-B, D e F indicam que o parâmetro b para dois dos materiais analisados se aproxima de 0,5. Para o NiMn_2O_4 , os valores de b foram de 0,59 para i_{pa} e 0,60 para i_{pc} , enquanto para o Co_3S_4 derivado do ZIF-67 o valor de b equivale a 0,59 tanto para i_{pa} quanto para i_{pc} . Esses resultados indicam que, nesses materiais, o armazenamento de carga ocorre predominantemente por processos difusionais, com contribuição limitada de processos cinéticos rápidos de superfície.

Entretanto, para a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, os valores de b foram de 0,47 para i_{pa} e 0,55 para i_{pc} , aproximando-se muito de 0,5. Esse comportamento sugere que seu mecanismo de armazenamento de carga é dominado por processos difusionais, com contribuição mínima de fenômenos superficiais rápidos. Chakraborty *et al.* ¹²⁷ corroboram essa interpretação, ao afirmarem que uma elevada densidade de sítios ativos redox favorece o armazenamento de carga faradâica. Conforme evidenciado pelas análises de XPS, a heteroestrutura apresenta numerosos metais de transição em estados de oxidação elevados, o que promove o aumento dos sítios ativos redox e favorece a transferência eletrônica entre o material ativo e as espécies OH^- presentes no eletrólito. Como resultado,

o mecanismo de armazenamento de carga é governado por reações faradáicas limitadas pela difusão iônica.

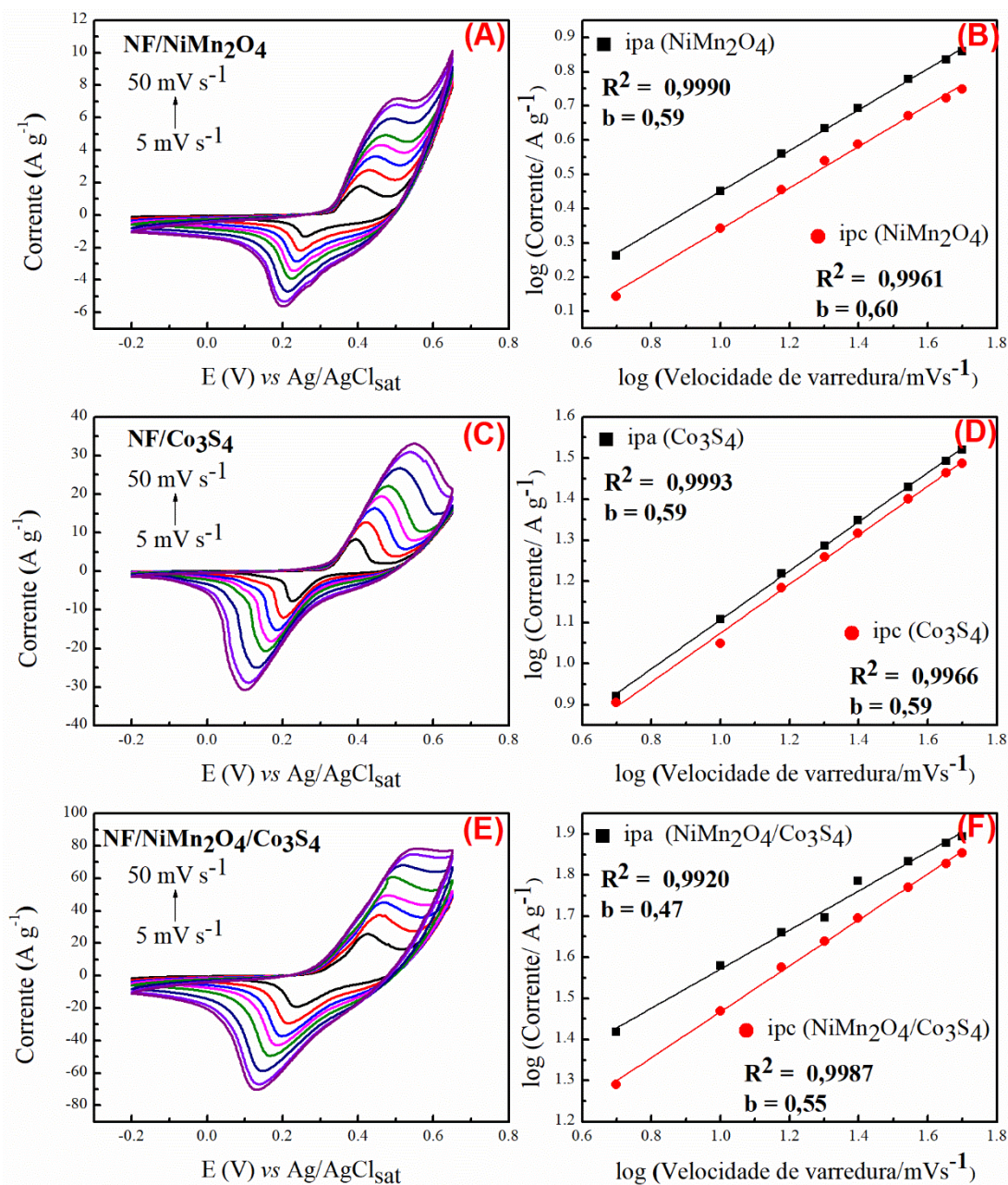


Figura 27: Voltamogramas cíclicos (CV) obtidos em diferentes velocidades de varredura para (A) NiMn₂O₄, (C) Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e (E) NiMn₂O₄/Co₃S₄; (B), (D) e (F) análises pelo método de Lindstrom correspondentes aos eletrodos NiMn₂O₄, Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e NiMn₂O₄/Co₃S₄, respectivamente, depositados sob substrato de NF.

Além disso, os voltamogramas cíclicos apresentados nas Figuras 27-A, C evidenciam deslocamentos significativos do potencial (V) em função do aumento da velocidade de varredura (v) para a NiMn₂O₄ e o Co₃S₄ derivado do ZIF-67. Li *et al.*¹²⁸ e Naveenkumar *et al.*¹²⁹ atribuem esse efeito ao tempo de penetração de íons OH⁻ no

material ativo. Em baixas velocidades de varredura (v), o tempo disponível é suficiente para que difusão iônica ocorra de forma eficiente, resultando em um processo predominantemente difusional. Com o aumento da velocidade, a contribuição difusional diminui gradualmente, levando ao deslocamento dos picos anódicos para potenciais mais elevados e dos catódicos para valores mais baixos, o que indica o surgimento de contribuições cinéticas superficiais rápidas^{128, 129}.

Em contrapartida, os voltamogramas cíclicos da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ não apresentam deslocamentos acentuados dos picos com o aumento da velocidade de varredura (v). Segundo Kulurumotlakatla *et al.*¹³⁰, esse comportamento é indicativo de uma cinética difusional mais eficiente, permitindo melhor penetração dos íons OH⁻ no material e resultando em uma menor resistência interna, o que favorece os processos controlados por difusão mesmo em velocidades mais elevadas.

De modo geral, as análises de variação de velocidade de varredura (v), aliadas ao método de Lindstrom *et al.*¹²³, proporcionam uma compreensão aprofundada sobre o comportamento eletroquímico do sistema estudado e de seus mecanismos de armazenamento de carga. Os resultados obtidos evidenciam a predominância de processos difusionais nos materiais ativos analisados. Embora contribuições discretas de processos cinéticos rápidos de superfície sejam observados para o NiMn₂O₄ e o Co₃S₄ derivado do ZIF-67, os voltamogramas exibem picos de oxidação e redução bem definidos, característicos de processos de transferência eletrônica quase reversíveis. Esses resultados indicam um comportamento eletroquímico típico de materiais do tipo bateria.

4.8 Estudo Carga e Descarga Galvanostática (GCD)

Hardianto *et al.*¹³¹ evidenciam em seus estudos que a técnica de carga e descarga galvanostática (GCD) fornece informações fundamentais sobre as características do comportamento eletroquímico, da capacidade de armazenamento de energia e da eficiência dos processos de carga e descarga dos materiais. Nesse contexto, tais parâmetros são determinantes para a avaliação do desempenho eletroquímico e do potencial de aplicação de materiais candidatos a eletrodos em dispositivos em armazenamento de energia.

Com base nisso, a avaliação do desempenho eletroquímico do NiMn₂O₄, do Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ depositados sob substrato de NF

foi realizada por meio de ensaios galvanostáticos em diferentes densidades de corrente (1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 A g⁻¹), em uma faixa de potencial de 0,0 V a +0,45 V, utilizando eletrólito aquoso de KOH(aq) 1 mol L⁻¹. Assim como nos estudos voltamétricos e de variação de velocidade de varredura (v), os eletrodos analisados foram previamente submetidos a 30 ciclos voltamétricos a 20 mV s⁻¹ até estabilização do sistema eletroquímico. Dessa forma, na Figura 28 são apresentados as curvas galvanostáticas para os materiais analisados, bem como os gráficos da capacidade específica (mAh g⁻¹) dos materiais em função das densidades de corrente aplicadas (A g⁻¹).

Nas Figuras 28-A, B e C, se pode observar que os três materiais exibem perfis semelhantes de carga e descarga, sendo esse comportamento particularmente próximo entre o Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄. O desempenho da NiMn₂O₄ reflete os resultados previamente observados nos estudos de variação de velocidade de varredura (v) e método de Lindstrom *et al.*¹²³, evidenciando uma contribuição relativamente pequena de processos cinéticos rápidos associados à superfície do material, perceptível em suas curvas galvanostáticas quando comparada aos demais eletrodos. De acordo com Narayanaswamy *et al.*¹³², a presença de platôs nas curvas de carga e descarga para os três materiais ativos está intimamente relacionada a processos difusionais característicos de materiais do tipo bateria, em concordância com os perfis observados nas análises de CV.

Nas Figuras 28-D e E é apresentada a sobreposição das curvas obtidas na densidade de corrente de 1 (A g⁻¹), permitindo uma visualização mais clara da superior capacidade de armazenamento de carga da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ em comparação aos demais materiais. Observa-se que o tempo de descarga desse material é de 960,65 (s), enquanto para NiMn₂O₄ e Co₃S₄ derivado do ZIF-67 os valores correspondem a 134,81 (s) e 155,24 (s), respectivamente. Chen *et al.*¹³³ em estudos semelhantes, atribuem a melhoria do desempenho eletroquímico de materiais com estruturas híbridas à interface gerada entre as fases constituintes, a qual promove um efeito sinérgico. No caso da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄, a NiMn₂O₄ contribui com múltiplos estados de oxidação dos metais de transição (Mn²⁺/ Mn³⁺/ Mn⁴⁺ e Ni²⁺/ Ni³⁺), possibilitando reações redox rápidas e reversíveis, enquanto o Co₃S₄ derivado do ZIF-67 proporciona uma maior área superficial, maior número de sítios ativos redox (Co²⁺/ Co³⁺) e melhora a condutividade elétrica, favorecendo a difusão iônica.

Conforme os apontamentos de Chodankar *et al.*¹³⁴ as curvas de carga e descarga fornecem resultados que são quantificados em termos da capacidade específica (mAh g⁻¹

1) quando o comportamento eletroquímico dos materiais são do tipo bateria, de acordo com a seguinte Equação matemática 9:

$$\text{Capacidade específica} \left(\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) = \left(\frac{IT}{m3.6} \right) \quad (9)$$

Onde, I é a corrente (A), T é o tempo de descarga (s) e m é a massa do material ativo (g). Note que, o quociente da corrente (A) e a massa do material ativo (g) é a densidade de corrente (A g^{-1})¹³⁴. Com isso, de acordo Winter, Schmidt & Trabesinger¹³⁵, a avaliação de parâmetros como a densidade de corrente (A g^{-1}) e sobrepotenciais é essencial em estudos de materiais promissores para dispositivos de armazenamento de energia, uma vez que influenciam diretamente no desempenho eletroquímico e vida útil do eletrodo. Assim, as curvas apresentadas nas Figura 28-A, B e C foram obtidas em densidades de corrente (1 a 14 A g^{-1}), escolhidas de modo a evitar degradação estrutural e efeitos significativos de sobrepotencial. As capacidades específicas (mAh g^{-1}) calculadas a partir destes parâmetros estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Capacidades específicas (mAh g^{-1}) em diferentes densidades de corrente (1 a 14 A g^{-1}) para a NiMn_2O_4 , Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e para a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositados sob substrato de NF

Densidades de corrente (A g^{-1})	Capacidade específica (mAh g^{-1}) NF/ NiMn_2O_4	Capacidade específica (mAh g^{-1}) NF/ Co_3S_4	Capacidade específica (mAh g^{-1}) NF/ $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$
1	37,45	43,12	266,85
2	29,00	38,10	229,60
4	21,70	33,40	195,70
6	17,70	30,60	175,65
8	15,00	28,40	154,20
10	12,75	26,00	139,25
12	10,80	23,10	125,10
14	9,45	19,95	114,10

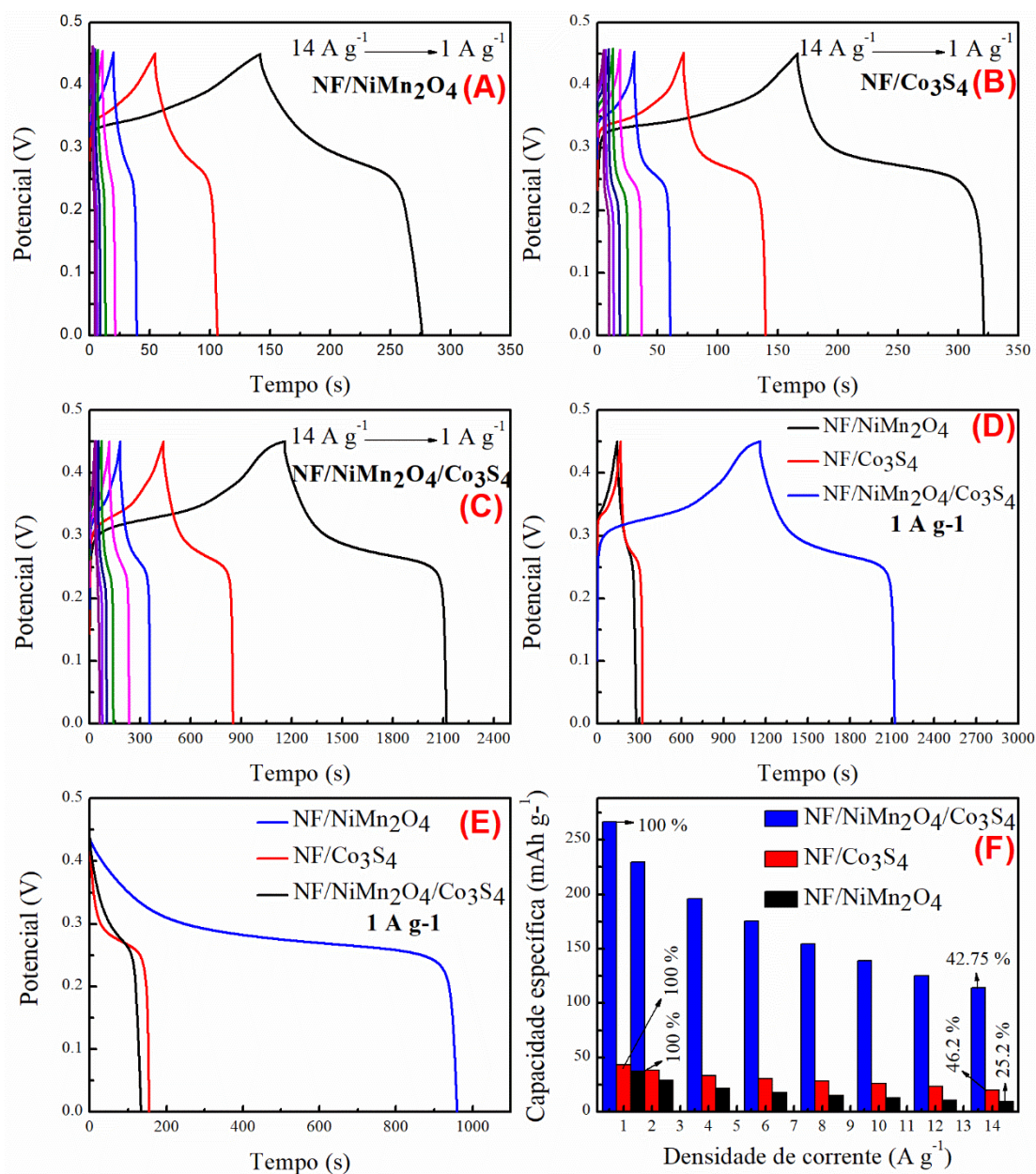


Figura 28: Curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) dos eletrodos (A) NiMn₂O₄, (B) Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e (C) heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄; (D) e (E) sobreposição das curvas GCD para comparação do desempenho eletroquímico; e (F) análise de capacidade dos materiais depositados sob substrato de NF.

A partir dos dados apresentados na Tabela 10, verifica-se que a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ apresenta capacidades específicas (mAh g⁻¹) superiores em todas as densidades de corrente (A g⁻¹) avaliadas, quando comparado à NiMn₂O₄ e Co₃S₄ derivado do ZIF-67. Assim, de maneira complementar, a Figura 28- E apresenta a análise comparativa da capacidade específica (mAh g⁻¹) em função das densidades de corrente (A g⁻¹), expressa em termos da capacidade do material (percentual (%)) de retenção de carga). Observa-se que, em 1 (A g⁻¹), os valores correspondem a 100% da capacidade

específica (mAh g^{-1}), ou seja, $37,45 (\text{mAh g}^{-1})$ para o NiMn_2O_4 , $43,12 (\text{mAh g}^{-1})$ para o Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e $266,85 (\text{mAh g}^{-1})$ para a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$. Ao final da análise, as retenções de carga foram de $25,2\%$ ($9,45 \text{ mAh g}^{-1}$) para NiMn_2O_4 , $46,2\%$ ($19,95 \text{ mAh g}^{-1}$) para Co_3S_4 e $42,75\%$ ($114,10 \text{ mAh g}^{-1}$) para a heteroestrutura.

Narayanaswamy *et al.*¹²⁹ corroboram com a interpretação da diminuição das capacidades específicas (mAh g^{-1}) com o aumento da densidade de corrente (A g^{-1}), atribuindo esse comportamento às limitações difusionais, que reduzem a interação eficiente dos íons OH^- do eletrólito com todo o material ativo do eletrodo. Ainda assim, mesmo em elevadas densidades de corrente, a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, de modo semelhante ao observado ao método de Lindstrom *et al.*¹²³ nos estudos de variação da velocidade de varredura (v), mantém capacidades superiores de armazenamento de carga, indicando desempenho eletroquímico superior.

Dessa forma, o estudo de GCD, aliado às técnicas de CV, variação de velocidade de varredura (v) e ao método de Lindstrom *et al.*¹²³, mostram-se complementares e eficazes para a caracterização do comportamento eletroquímico de materiais promissores para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Além disso, a análise galvanostática evidenciou o aumento significativo da capacidade de armazenamento de carga para a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, confirmando seu desempenho eletroquímico superior em relação aos materiais individuais.

4.9 Durabilidade do eletrodo

Em diferentes estudos voltados ao desenvolvimento de materiais para dispositivos de armazenamento de energia, como o realizado por Gaba *et al.*¹³⁶, a durabilidade do material ativo é avaliada mediante submissão a condições eletroquímicas severas. Nesse contexto, a técnica de GCD é amplamente empregada, pois permite obter informações fundamentais sobre a estabilidade da capacidade de armazenamento de carga ao longo de um elevado número de ciclos, bem como sobre possíveis alterações no comportamento eletroquímico do material. Nessa perspectiva, a durabilidade da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositada sob substrato de NF foi investigada por meio de 5.000 ciclos consecutivos de GCD, aplicando-se uma densidade de corrente de $14 (\text{A g}^{-1})$ em eletrólito aquoso de $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$. A figura 28 apresenta o comportamento da capacidade

específica (mAh g^{-1}) ao longo dos ciclos, bem como a resposta eletroquímica de CV após o ensaio de durabilidade.

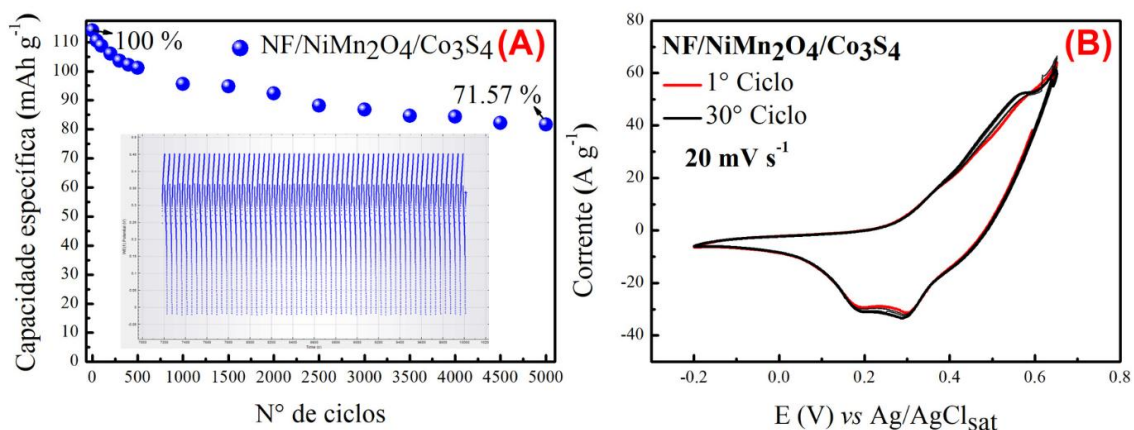


Figura 29: Análise de durabilidade da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositada sob substrato de NF: (A) variação da capacidade específica (mAh g^{-1}) ao longo de 5000 ciclos de carga e descarga galvanostática (GCD); e (B) voltamogramas cíclicos (CV) obtidos após 5000 ciclos, evidenciando a estabilidade eletroquímica do eletrodo.

Conforme observado na Figura 29- A, no primeiro ciclo de GCD a capacidade específica (mAh g^{-1}) do material se encontra em 100 %, correspondendo a $114,10 (\text{mAh g}^{-1})$. Entretanto, após 5000 ciclos, verifica-se uma redução de aproximadamente 28,43 %, resultando em uma capacidade final de $81,64 (\text{mAh g}^{-1})$. Esse comportamento indica uma perda gradual de desempenho, típica de processos de ciclagem prolongada sob alta densidade de corrente. A Figura 29-B apresenta a CV registrada após 5000 ciclos de GCD, evidenciando alterações na resposta eletroquímica associadas à degradação progressiva do material. Ainda assim, a perda observada permanece dentro dos limites esperados para condições extremas de operação, demonstrando que a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ apresenta boa estabilidade cíclica, mesmo quando submetida a elevadas densidades de corrente.

A Tabela 11 apresenta uma comparação da durabilidade eletroquímica da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ com outras heteroestruturas reportadas na literatura, considerando parâmetros como densidade de corrente aplicada, número de ciclos, retenção de carga e eletrólito empregado. De modo geral, observa-se que o desempenho obtido neste trabalho é comparável ou superior ao de diversos sistemas heteroestruturados previamente reportados, especialmente quando se considera a alta densidade de corrente utilizada e o número elevado de ciclos aplicados.

Tabela 11: Comparação da durabilidade entre outras heteroestruturas reportadas na literatura.

Material	Densidade de corrente (A/g)	Nº de ciclos	Retenção de carga (%)	Eletrólito	Referência
Heteroestrutura NiS/NiSe ₂	1,0	2000	82,0	KOH 6 M	Jin <i>et al.</i> ¹³⁷
Heteroestrutura NiS ₂ /V ₂ O ₃	10,0	3000	85,8	KOH 6 M	Zhuang <i>et al.</i> ¹³⁸
Heteroestrutura BiNbO ₄ /BiVO ₄	3,0	3000	85,0	KOH 1 M	Lee <i>et al.</i> ¹³⁹
Heteroestrutura CuO-Cr ₂ O ₃	12,5	2000	91,0	KOH 3 M	Kanwal <i>et al.</i> ¹⁴⁰
Heteroestrutura Bi ₂ MoO ₆ /BiVO ₄	10,0	2500	82,5	KOH 3 M	Yang <i>et al.</i> ¹⁴¹
Heteroestrutura NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄	14,0	5000	71,57	KOH 1 M	Esse trabalho

4.10 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), segundo Laschuk, Easton & Zenkina¹⁴², é considerada como uma poderosa técnica eletroanalítica devido à sua rapidez de execução, alta eficácia e natureza não invasiva. A partir da resposta de impedância, é possível ajustar os parâmetros de circuitos equivalentes capazes de representar os processos físico-químicos envolvidos em diferentes sistemas eletroquímicos, uma vez que a técnica apresenta elevada sensibilidade na distinção das diferentes oposições à passagem de corrente elétrica. Dessa forma, a EIE atua de maneira complementar a técnicas convencionais, como CV e GCD. Além disso, Laschuk, Easton & Zenkina¹⁴² destacam que a EIE fornece informações cruciais sobre a cinética de transferência de carga, o transporte de massa, processos difusionais e os mecanismos das reações que ocorrem na superfície do eletrodo. Conforme relatado por Lazanas & Prodromidis¹⁴³, essa técnica é amplamente empregada em estudos de corrosão, semicondutores e tecnologias de conversão e armazenamento de energia, entre outros.

Nesse contexto, com objetivo de complementar o entendimento dos processos eletroquímicos observados no NiMn_2O_4 , no Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e na heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ depositados sob substrato de NF, com base nas informações obtidas por técnicas de CV e GCD, foram realizados estudos de EIE. Dessa forma, os espectros de impedância foram registrados em uma faixa de frequência de 0,01 a 50.000 Hz, com uma amplitude de 10 mV, em um sistema de três eletrodos imersos em eletrólito aquoso de KOH 1 mol L^{-1} . As Figuras 30-A, B, C e D, apresentam as respostas de EIE no plano complexo (Diagramas de Nyquist), enquanto a Figura 30-E apresenta o circuito equivalente ajustado aos sinais de impedância dos materiais ativos depositados em substrato de NF.

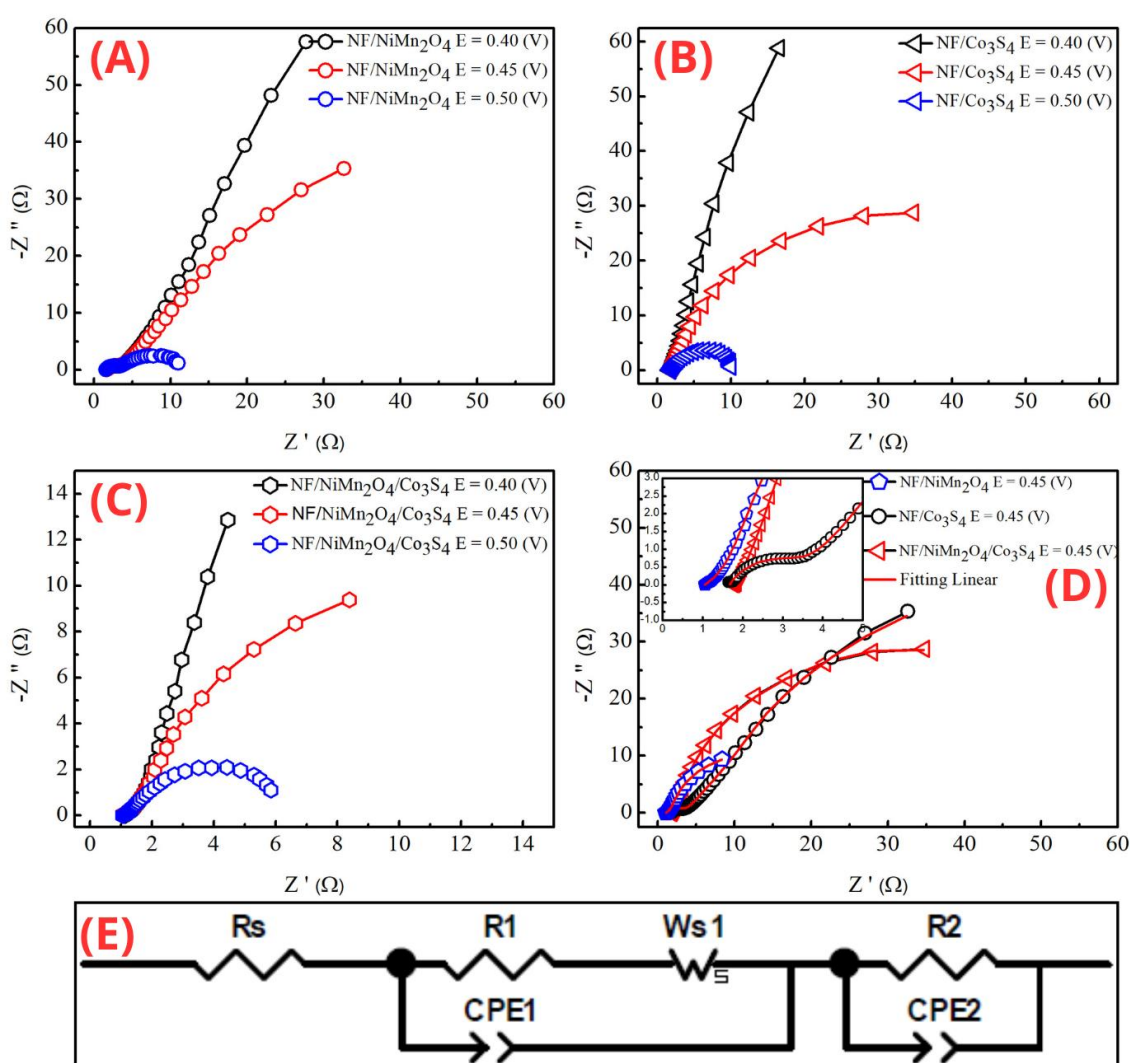


Figura 30: Resultados de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) plotados no plano complexo (gráficos de Nyquist) para (A) NiMn_2O_4 , (B) Co_3S_4 derivado do ZIF-67 e (C) heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, depositados sob substrato de NF, obtidos em diferentes potenciais (0,40–0,50 V); (D) ajuste linear (fitting) dos dados de EIE em 0,45 V; e (E) circuito equivalente utilizado para o ajuste dos sinais de impedância.

Conforme respostas de CV, apresentadas no item 4.6, a onda anódica atinge seu pico de corrente de resposta (I) em 0,45 V. De maneira complementar, os resultados de GCD, descritos no item 4.8, evidenciam que, a partir deste potencial (V), ocorre o surgimento de platôs associados ao início da evolução de oxigênio, característico do uso de eletrólitos aquosos. Neste contexto, as Figuras 30-A, B e C apresentam os diagramas de Nyquist para os diferentes materiais, obtidos em potenciais distintos (0,40 a 0,50 V), com o objetivo de avaliar se as respostas de EIE acompanham os comportamentos eletroquímicos previamente observados. Adicionalmente, busca-se identificar o potencial (V) no qual os eventos associados aos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo e eletrólito atingem sua máxima intensidade, sem fortes influências de reações parasitárias de evolução de oxigênio, permitindo que todas as oposições a passagem de corrente sejam adequadamente exploradas no ajuste do circuito equivalente dos materiais, refletindo de maneira apropriada tais fenômenos interfaciais.

Assim, observa-se um comportamento relativamente mais resistivo nos potenciais de 0,40 V e 0,45 V, bem como a redução desse caráter em 0,50 V, indicando que a resistência total dos sistemas diminui com o aumento do potencial aplicado. De acordo com Bao *et al.*¹⁴⁴, esse comportamento está associado às dificuldades iniciais na ocorrência de reações de evolução de oxigênio, o qual se manifesta em sistemas com maior resistividade. Além disso, Bao *et al.*¹⁴⁴ sugere que, à medida que o caráter resistivo diminui nos espectros de impedância, ocorre o início efetivo dessas reações. Assim, sugere-se que a evolução de oxigênio nos sistemas em estudo tenha início em potenciais a partir de 0,45 V. Dessa forma, os resultados obtidos por CV e GCD complementam os dados de EIE, fornecendo um entendimento detalhado da faixa de potencial em que os processos eletroquímicos ocorrem com mínima interferência da evolução de oxigênio.

Nesse sentido, os espectros de impedância registrados com a aplicação de um potencial de 0,45 V, provavelmente oferecem uma melhor representatividade dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface entre os materiais ativos e o eletrólito. Nessa perspectiva, a Figura 30-D apresenta os diagramas de Nyquist para os três materiais nesse potencial, nos quais se observam dois semicírculos distintos, um de pequena magnitude em altas frequências e o segundo mais pronunciado em baixas frequências. Apesar da similaridade no perfil geral dos espectros, diferenças nas dimensões desses semicírculos são evidentes, indicando variações nos processos eletroquímicos, na eficiência de condução e, principalmente, uma melhoria desses fatores decorrente da intercalação das fases do NiMn₂O₄ e Co₃S₄ derivado do ZIF-67.

Com o objetivo de compreender de forma detalhada o desempenho eletroquímico superior da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄, bem como dos materiais individuais, foi proposto um modelo de circuito equivalente apresentado na Figura 30-E. O primeiro semicírculo, observado em regiões de altas frequências, intercepta o eixo real da impedância (Z') nos diagrama de Nyquist dos três materiais e é atribuído, segundo Buragohain *et al.*¹⁴⁵, à resistência ôhmica proveniente da solução eletrolítica (R_s). Os valores de R_s obtidos a partir do ajuste do circuito equivalente, apresentados na Tabela 12, são consistentes com essa interceptação e indicam uma redução significativa de R_s para o material heteroestruturado.

Tabela 12: Quantificação da oposição a passagem de corrente para NiMn₂O₄, Co₃S₄ derivado do ZIF-67 e da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ depositados em substrato de NF.

Material	R_s (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	Chi quadrado (X^2)
NF/NiMn ₂ O ₄	1,674	7,521	1,944	$1,39 * 10^{-4}$
NF/Co ₃ S ₄	1,772	2,612	8,416	$2,01 * 10^{-5}$
NF/NiMn ₂ O ₄ /Co ₃ S ₄	1,021	0,054	1,018	$4,95 * 10^{-5}$

O primeiro semicírculo observado, segundo Buragohain *et al.*¹⁴⁵, é atribuído a resistência de transferência de carga que surge na interface eletrodo e eletrólito (R_1), sendo que um valor mais baixo de R_1 indica um aumento na cinética de transferência eletrônica durante o processo faradáico. Como se pode verificar na Tabela 12, os valores de R_1 obtidos a partir do ajuste do circuito equivalente são consistentes com a diminuição do primeiro semicírculo observado em regiões de alta frequência nos sinais de impedância para os três materiais. O NiMn₂O₄ apresentou a maior resistência de transferência de carga, seguida pelo Co₃S₄ derivado do ZIF-67, enquanto a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ apresenta o menor valor. De acordo com Buragohain *et al.*¹⁴⁵, essa menor resistência da heteroestrutura indica que suas reações redox apresentam uma cinética rápida.

Buragohain *et al.*¹⁴⁵ ainda corrobora afirmando que, em qualquer sistema eletroquímico, uma dupla camada elétrica é gerada na interface entre o eletrodo e o eletrólito, independentemente se o material ativo apresenta comportamento capacitivo ou do tipo bateria. Entretanto, o semicírculo em alta frequência apresenta um comportamento capacitivo com desvios da idealidade, ou seja, uma capacitância não ideal, devido as

diferenças do ângulo de inclinação e ao achatamento dos semicírculos nos sinais de impedância para os três materiais ativos. Segundo Lazanas & Prodromidis¹⁴³ e Lazia *et al.*¹⁴⁶, esse comportamento se deve a distribuição não uniforme da corrente na superfície do eletrodo devido às rugosidades e heterogeneidades superficiais, o que resulta em um comportamento capacitivo com desvios da idealidade. Lazia *et al.*¹⁴⁶ afirma que um componente de circuito elétrico equivalente que modela o comportamento não ideal de eletrodos sólidos é o elemento de fase constante (CPE). Dessa maneira, o circuito equivalente ajustado ao sinal de impedância apresenta um CPE₁ em paralelo com R₁, representando a resposta capacitiva não ideal associada a resistência de transferência de carga. Silva *et al.*¹⁴⁷, sugerem que a combinação desses elementos de circuito estejam relacionados as reações redox no estado sólido, que ocorrem na superfície interna dos eletrodos, como trincas e poros de menores dimensões. Em série com R₁, observa-se ainda um elemento de Warburg de comprimento finito ou curto (W_s). De acordo com Silva *et al.*¹⁴⁷, esse elemento descreve o transporte de massa nas regiões internas da superfície dos eletrodos que contém os materiais ativos, principalmente devido a difusão dos íons OH⁻ provenientes do eletrólito.

Como já relatado, os sinais de impedância apresentam um segundo semicírculo em regiões de baixa frequência. Silva *et al.*¹⁴⁷ indicam que esse comportamento também está relacionado as reações redox, mas ocorrendo na superfície externa do eletrodo, em regiões como trincas e poros de maiores dimensões. Conseqüentemente, o circuito equivalente inclui um R₂ em paralelo com CPE₂, representando a resposta capacitiva não ideal e resistência de transferência de carga nessas regiões. Como se pode observar na Tabela 12, o menor valor de R₂ é obtido para a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄, enquanto o Co₃S₄ apresenta um valor relativamente maior que NiMn₂O₄, isso se deve ao seu sinal de impedância um pouco mais resistivo em regiões de altas frequências.

Como observado pelo método de Lindstrom *et al.*¹²³, os valores do parâmetro *b* obtidos para NiMn₂O₄ e Co₃S₄ derivado do ZIF-67 indicam comportamento eletroquímico típico de materiais do tipo bateria, com predominância de processos faradáicos controlados por difusão, embora apresentem uma contribuição capacitiva inicial associada à formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo-eletrólito, a qual precede a difusão iônica. Para a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄, os valores de *b* ainda mais próximos de 0,5 indicam um domínio difusional mais pronunciado, sugerindo que a contribuição capacitiva ocorre de forma mais rápida, sendo prontamente sucedida pelo processo difusional. Essa resposta capacitiva não ideal, em todos os materiais analisados,

é intensificada pelas heterogeneidades superficiais, rugosidade e distribuição não uniforme dos sítios ativos, justificando a utilização do elemento CPE no ajuste dos sinais de impedância, sem caracterizar um comportamento capacitivo dominante e mantendo o mecanismo fundamental de armazenamento, típico de sistemas do tipo bateria.

De modo geral, os resultados de EIE confirmam e complementam as análises obtidas por CV e GCD, evidenciando que a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ apresenta menor resistência à transferência de carga e cinética eletroquímica mais eficiente em comparação com os materiais individuais. Essa melhoria está associada à interação sinérgica entre as fases, que favorece o transporte iônico e os processos redox na interface eletrodo-eletrólito, reforçando o potencial da heteroestrutura para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.

4.11 Estudos eletroquímicos do sistema eletroquímico híbrido (supercapacitor híbrido) NF/NiMn₂O₄/Co₃S₄//CA

Para avaliar as implicações práticas da heteroestrutura desenvolvida, propôs-se a construção de um sistema eletroquímico híbrido. Conforme descrito no subitem 1.2.3, esse tipo de dispositivo baseia-se na combinação de um eletrodo com resposta eletroquímica predominantemente capacitiva ou pseudocapacitiva com outro de comportamento do tipo bateria, visando integrar elevada densidade de potência e alta densidade de energia em um único sistema.

O estudo eletroquímico da heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ evidencia que seu mecanismo de armazenamento de energia é predominantemente do tipo bateria, conforme indicado pelas curvas de voltametria cíclica (CV) e carga-descarga galvanostática (GCD) apresentadas nos itens 4.6, 4.7 e 4.8, podendo, portanto, ser empregada como eletrodo positivo do dispositivo.

Como eletrodo de comportamento capacitivo, foi investigada uma tinta condutora à base de carvão ativado comercial Kuraray YP-80F (CA), amplamente reportado na literatura como material de referência para aplicações em supercapacitores, conforme discutido no subitem 3.12. A caracterização eletroquímica foi conduzida em um sistema de três eletrodos, utilizando eletrólito aquoso de KOH 1 mol L⁻¹, no qual foram obtidas curvas de CV.

A Figura 31 apresenta as curvas de voltametria cíclica obtidas a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ para o eletrodo de CA e para a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄

depositados sob substrato de NF, ambos em eletrólito aquoso de KOH 1 mol L⁻¹. Observa-se que o eletrodo de CA exibe um perfil quase retangular, sem a presença de picos redox bem definidos, característica típica de um mecanismo de armazenamento predominantemente capacitivo, governado pela formação da dupla camada elétrica, conforme descrito por Sharma & Chand ²⁹. Em contraste, a heteroestrutura apresenta picos anódicos e catódicos bem definidos, associados a processos faradaicos reversíveis envolvendo os elementos Ni, Mn e Co, comportamento característico de materiais com resposta do tipo bateria, conforme reportado por Sharma & Chand ²⁹.

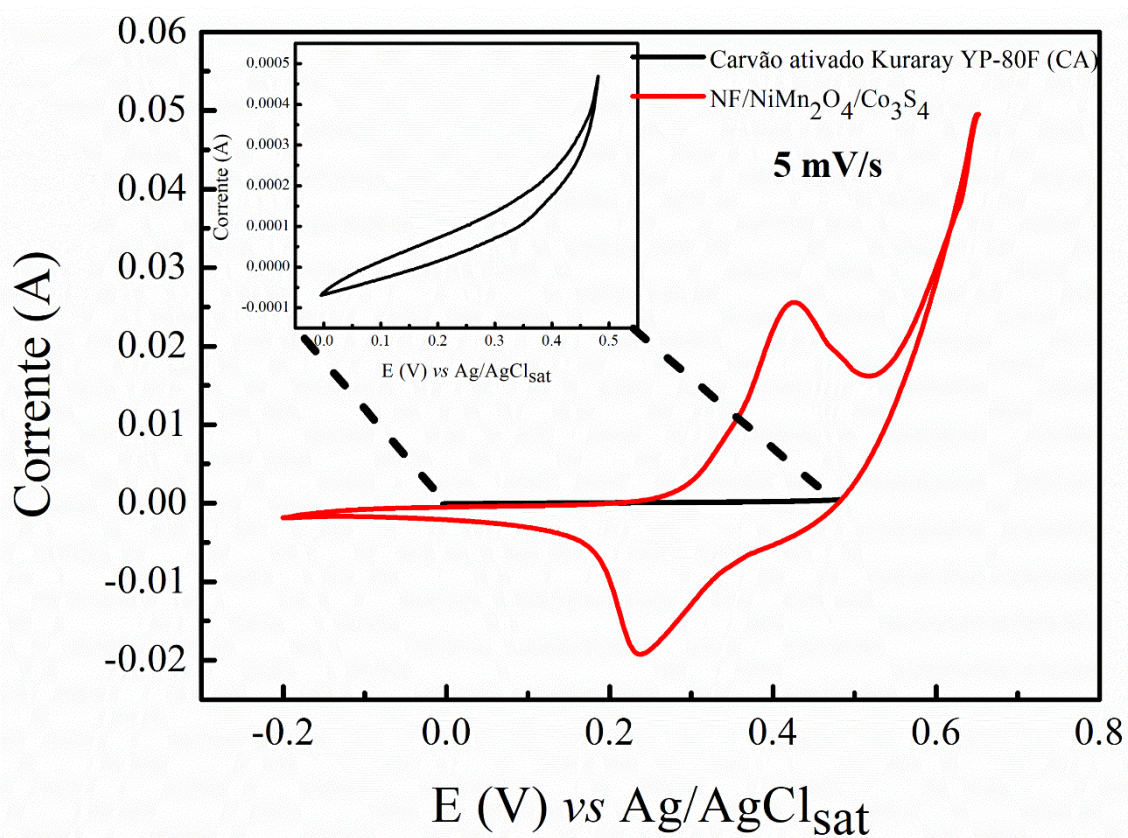


Figura 31: Sobreposição de curvas CV obtidas a 5 mV s⁻¹ para a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ depositada sob substrato de NF e para o carvão ativado Kuraray YP-80F depositado sob substrato condutor de aço inoxidável.

De acordo com Sharma & Chand ²⁹, diferentes parâmetros eletroquímicos podem ser avaliados por meio das curvas de CV dos eletrodos fabricados, incluindo a capacitância específica (C_s). Para a determinação desse parâmetro, utiliza-se a Equação 10, baseada na integração da área da curva de CV ao longo da janela de potencial.

$$C_s = \frac{1}{2mv\Delta V} \int_{V_0}^V I(V)dV = \left(\frac{F}{g}\right) \quad (10)$$

Onde m (g) corresponde a massa do material ativo no eletrodo, v é a velocidade de varredura (mV/s), ΔV representa a janela de potencial e $\int_{V_0}^V I(V)dV$ corresponde à área sob a curva de CV. A partir dessa abordagem, os valores obtidos a partir da curva de CV indicam que a heteroestrutura apresenta C_s de 736,82 (F/g), enquanto o eletrodo de CA exibe um valor significativamente inferior, de 5,11 (F/g). Ao observar as curvas CV apresentadas na Figura 31, é nítido que as correntes de resposta da heteroestrutura, da ordem de 10^{-2} , são aproximadamente 100 vezes superiores as correntes observadas para o CA, da ordem de 10^{-4} , impactando diretamente na área integrada da curva de CV. Considerando que a C_s calculada por CV é diretamente proporcional à área sob a curva $\int_{V_0}^V I(V)dV$, o aumento expressivo da corrente de resposta da heteroestrutura resulta em C_s elevadas, evidenciando a maior contribuição dos processos faradâicos para o armazenamento de carga em comparação ao comportamento puramente capacitivo do CA. Sugere-se que a baixa C_s obtida para o eletrodo de CA esteja associada à limitada compatibilidade desse material com o eletrólito KOH 1 mol L^{-1} , o que pode resultar em maior resistividade e menor eficiência na formação da dupla camada elétrica. Adicionalmente, fatores relacionados ao preparo do eletrodo, como a dispersão da tinta, o contato elétrico e a deposição sobre o substrato condutor, também podem ter contribuído para a redução do desempenho eletroquímico.

Nesse sentido, o comportamento eletroquímico apresentado pelo eletrodo de CA impacta diretamente sua aplicação como eletrodo negativo em um supercapacitor híbrido, uma vez que o balanço de massa entre os eletrodos positivo e negativo é estabelecido com base na equivalência de carga armazenada, a qual depende diretamente da C_s . De acordo com Arun, Aravinth & Bhargav¹⁴⁸ o balanço de massa em supercapacitores híbridos é realizado com o auxílio da equação 11.

$$\frac{M^+}{M^-} = \frac{C^- \Delta V^-}{C^+ \Delta V^+} \quad (11)$$

Onde, M^+ representa a massa ativa do eletrodo positivo e M^- a massa ativa do eletrodo negativo, C^+ corresponde a C_s do eletrodo positivo e C^- a C_s do eletrodo negativo, ΔV^+ representa a janela de potencial do eletrodo positivo e ΔV^- a janela de

potencial do eletrodo negativo. Seguindo essa lógica, os valores de C_s obtidos para a heteroestrutura e para o CA, calculados na equação 10, foram aplicados na equação 11 com o objetivo de determinar a razão de massa necessária entre os eletrodos positivo e negativo para o correto balanço de carga do supercapacitor híbrido. Como resultado, para um eletrodo positivo contendo 3 mg da heteroestrutura $NiMn_2O_4/Co_3S_4$, seriam necessários aproximadamente 768 mg de CA como eletrodo negativo para atender à condição de balanço de massa eletroquímico do supercapacitor híbrido.

Em um primeiro momento, pode-se supor que a simples aplicação dessas massas seja suficiente para a fabricação dos dispositivos. Entretanto, surgem duas limitações importantes. A primeira refere-se à limitação física do próprio dispositivo, uma vez que o sistema híbrido é montado em uma célula do tipo moeda (coin cell), conforme apresentado na Figura 12, a qual não comporta a utilização de eletrodos com grandes quantidades de massa de material ativo.

A segunda limitação está associada ao próprio mecanismo de armazenamento de carga característico de materiais capacitivos. Conforme discutido no subitem 1.2.1, os EDLCs armazenam energia de forma eletrostática, por meio da formação da dupla camada elétrica na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Diferentemente dos materiais do tipo bateria, aos quais ocorre difusão iônica em estado sólido, nos EDLCs, como exemplo o CA, não há difusão de espécies no interior do material, ocorrendo apenas a atração eletrostática de cargas opostas presentes no eletrólito mediante a polarização do eletrodo. Dessa forma, o aumento da massa do material ativo não resulta, necessariamente, em maior armazenamento de carga, sendo mais eficiente a ampliação da área superficial acessível ao eletrólito.

Ainda assim, foi montado um dispositivo híbrido constituído por um eletrodo positivo contendo 3 mg da heteroestrutura $NiMn_2O_4/Co_3S_4$ e um eletrodo negativo contendo 3 mg de CA, utilizando eletrólito aquoso de KOH 1 mol L^{-1} , com o objetivo de compreender o comportamento eletroquímico do sistema e avaliar se os cálculos teóricos representam adequadamente o desempenho experimental. As características eletroquímicas globais do dispositivo híbrido foram investigadas por meio da combinação de técnicas de CV, GCD e EIE. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 32.

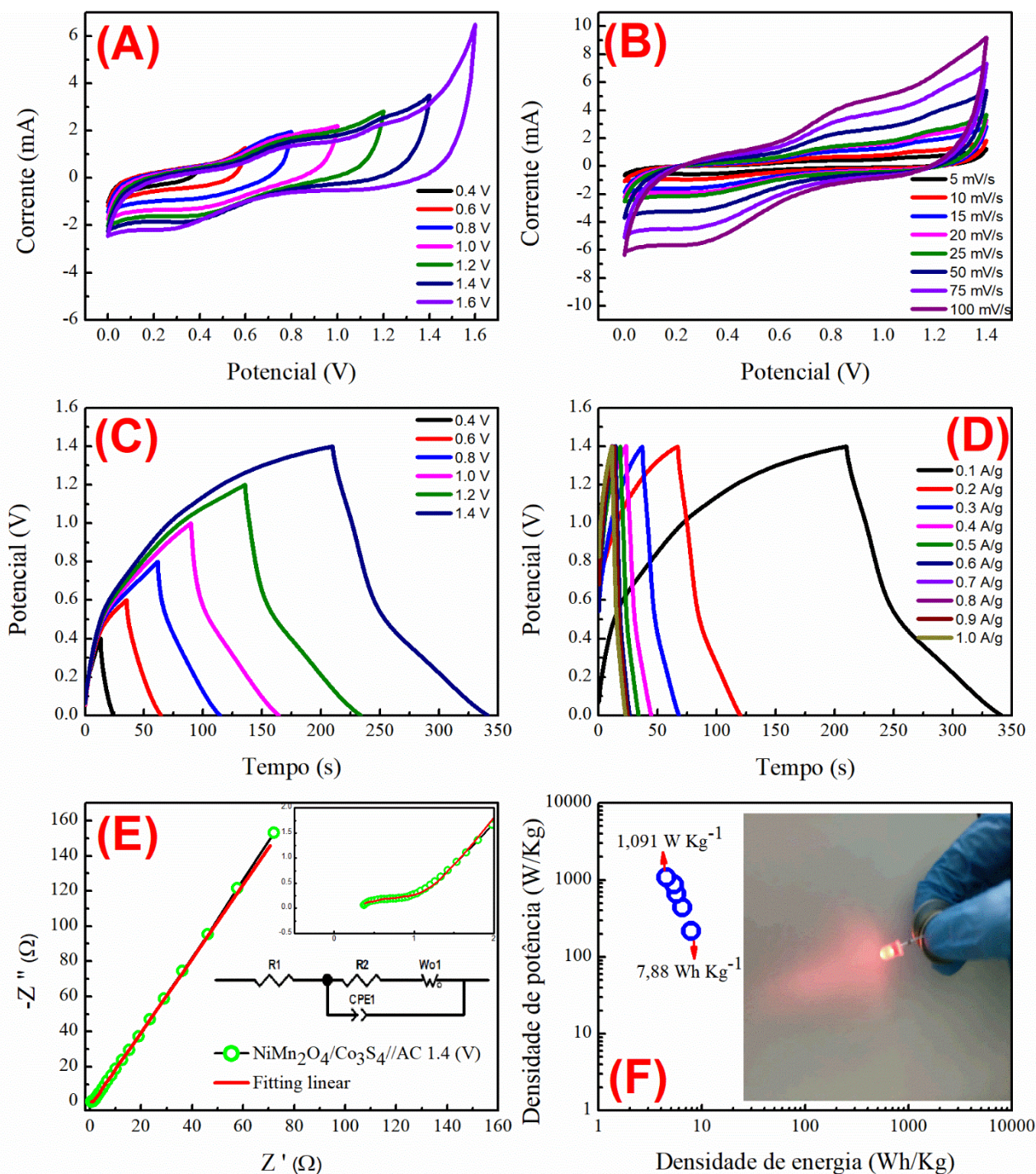


Figura 32: Estudos eletroquímicos do sistema eletroquímico híbrido (supercapacitor assimétrico) $\text{NF/NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4/\text{CA}$, preenchido com eletrólito aquoso de $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$: (A) Voltamogramas cíclicos (CV) registrados a uma velocidade de varredura fixa de 5 mV s^{-1} sob diferentes janelas de potencial; (B) Voltamogramas cíclicos (CV) obtidos em velocidades de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1} ; (C) Curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) registradas a uma densidade de corrente de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ sob diferentes janelas de potencial; (D) Curvas de carga e descarga galvanostática (GCD) obtidas em diferentes densidades de corrente; (E) Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) medida a um potencial de $1,4 \text{ V}$, incluindo o ajuste ao circuito elétrico equivalente; e (F) Demonstração prática do acionamento de um LED vermelho utilizando o dispositivo híbrido em estudo e Gráfico de Ragone.

Nessa perspectiva, as curvas de CV registradas em uma janela de potencial entre 0,0 e 1,6 V, apresentadas na Figura 32-A, evidenciaram que o dispositivo assimétrico exibiu comportamento típico de um supercapacitor híbrido para um intervalo máximo de tensão de aproximadamente 1,4 V, à velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} . No entanto, observa-se a predominância do comportamento do tipo bateria ainda, evidenciado pela presença de picos redox perceptíveis, porém de baixa intensidade, em virtude do desbalanceamento de massa entre os eletrodos. Além disso, observa-se que a curva de CV registrada até 1,6 V apresenta um aumento exponencial de corrente a partir de 1,4 V, o que está associado à ocorrência de reação de evolução de oxigênio, proveniente da decomposição da água presente no eletrólito. Tal fenômeno justifica o limite máximo da janela de tensão operacional do dispositivo.

Por sua vez, a Figura 32-B apresenta as curvas de CV obtidas em velocidades de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1} , em uma faixa de potencial de 0,0 a 1,4 V, nas quais se observa a preservação da assinatura eletroquímica característica do supercapacitor híbrido em estudo. Nessa condição, torna-se evidente a forte contribuição dos processos redox associados ao material de comportamento tipo bateria presente no eletrodo positivo.

A Figura 32-C apresenta as curvas GCD em uma janela de potencial entre 0,4 e 1,4 V, corroborando com os resultados de CV e indicando que o limite máximo de tensão operacional do dispositivo é de 1,4 V. De acordo com Silva *et al.*¹⁴⁷, o comportamento quase linear das curvas de GCD é característico de um mecanismo pseudocapacitivo. Esse comportamento descreve adequadamente o sistema eletroquímico do supercapacitor híbrido em estudo, uma vez que o dispositivo consiste em uma configuração assimétrica, composta pela combinação de um eletrodo de natureza predominantemente capacitiva e outro com comportamento do tipo bateria. Nessa arquitetura, o mecanismo apresenta caráter capacitivo, porém é fortemente influenciado por reações faradáicas reversíveis associadas ao eletrodo do tipo bateria, as quais se sobressaem no desempenho eletroquímico do dispositivo.

Já a Figura 32-D apresenta as curvas GCD registradas a um potencial máximo de 1,4 V, em densidades de correntes variando de 0,1 a $1,0 \text{ A/g}$. Observa-se que o perfil das curvas é preservado em todas as densidades de corrente investigadas, indicando boa reversibilidade do dispositivo. No entanto, evidencia-se que o deslocamento de massa entre os eletrodos constitui a principal limitação do sistema, uma vez que o desempenho

de armazenamento de energia se restringe a um tempo de descarga de aproximadamente 130 s em $0,1 \text{ A g}^{-1}$ e a uma C_s em torno de 10 F g^{-1} .

A Figura 32-E apresenta o diagrama de Nyquist do dispositivo híbrido NF/ $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4//\text{CA}$ obtido a 1,4 V, cujo espectro de EIE foi registrado em uma faixa de frequência de 0,01 a 50.000 Hz, utilizando uma amplitude de perturbação de 10 mV. Observa-se um comportamento predominantemente linear na região de baixa frequência, evidenciado por uma inclinação de aproximadamente 45° em relação ao eixo real, característica da contribuição da impedância de Warburg, indicando a ocorrência de processos difusionais associados ao armazenamento de carga. O semicírculo pouco definido na região de alta frequência indica baixa resistência à transferência de carga na interface entre o eletrodo e o eletrólito, refletindo uma cinética interfacial favorável. De acordo com Ariyoshi *et al.*¹⁴⁹, esse comportamento pode ser adequadamente descrito por uma modificação do circuito de Randles, constituído pela resistência ôhmica do eletrólito (R_1), pela resistência de transferência de carga (R_2), por um elemento de fase constante (CPE_1), que descreve o comportamento não ideal da capacitância interfacial, e por um elemento de Warburg semi-infinito (W_{o1}), associado aos fenômenos difusionais. Esses elementos de circuito reproduzem de forma consistente as contribuições resistiva, cinética, capacitiva não ideal e difusional do sistema. O ajuste dos dados do circuito equivalente reforça a predominância dos processos faradâicos reversíveis, típicos de eletrodos do tipo bateria, no desempenho eletroquímico global do dispositivo híbrido. Tal comportamento está diretamente relacionado à difusão em estado sólido, característica intrínseca desse mecanismo de armazenamento de energia, coexistindo com a contribuição de natureza capacitiva proveniente do eletrodo complementar.

Por fim, a Figura 32-F apresenta a avaliação do desempenho do sistema híbrido por meio de gráficos de Ragone. Observa-se uma densidade de energia máxima de $7,88 \text{ Wh kg}^{-1}$, associada a uma densidade de potência de 1.091 W kg^{-1} , conforme reportado por Ravichandran, Balasubramaniyan & Rajamanickam¹⁵⁰ esses valores superam significativamente os limites típicos de densidade de energia de supercapacitores do tipo EDLC convencionais, que geralmente permanecem abaixo de 5 Wh kg^{-1} , mantendo, ao mesmo tempo, elevada capacidade de fornecimento de potência, característica intrínseca desses dispositivos. Ressalta-se, entretanto, que a interpretação desses resultados deve considerar possíveis efeitos de desbalanceamento entre os eletrodos, os quais podem favorecer processos indesejados, como fuga de corrente, aumento da resistência interna e redução da eficiência coulômbica do dispositivo.

Adicionalmente, a Figura 32-F demonstra a aplicação prática do dispositivo híbrido por meio do acionamento de um LED vermelho. Esse tipo de LED opera tipicamente em uma faixa de tensão superior a 2,0 V, podendo atingir valores próximos de 3,0 V. Considerando que cada dispositivo híbrido apresenta uma tensão operacional de aproximadamente 1,4 V, a associação de dois dispositivos em série resulta em uma tensão total de cerca de 2,8 V, valor suficiente para alimentar o LED próximo ao seu limite de operação.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi demonstrado que a estratégia de heteroestruturação entre o óxido manganita de níquel (NiMn_2O_4) e o sulfeto de cobalto (Co_3S_4) derivado do ZIF-67 constitui uma abordagem altamente eficaz para o desenvolvimento de eletrodos positivos avançados para supercapacitores híbridos. A rota sintética adotada, baseada na combinação de um método hidrotérmico seguido de sulfetação controlada, possibilitou a obtenção da heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$, com crescimento e deposição *in situ* sob substrato de NF, resultando em um material robusto, estruturalmente estável e em um contato interfacial íntimo entre as fases, fatores essenciais para aplicações eletroquímicas.

As análises estruturais, térmicas e químicas, utilizando técnicas como DRX, TG/DTG e XPS, confirmaram a formação das fases cristalinas esperadas, evidenciando a conversão eficiente do ZIF-67 em Co_3S_4 após o processo de sulfetação, bem como a coexistência das fases espinélio (NiMn_2O_4) e sulfetada (Co_3S_4) na heteroestrutura final. Os resultados de XPS, em particular, revelaram a presença de múltiplos estados de oxidação para o Ni, Mn e Co, corroborando a elevada densidade de sítios ativos redox e sugerindo interações eletrônicas interfaciais favoráveis entre as duas fases, aspecto fundamental para melhoria da atividade eletroquímica. As análises morfológicas por MEV e MET, aliadas aos padrões de SAED e ao mapeamento elementar por EDS, demonstram uma distribuição homogênea dos elementos constituintes e um contato interfacial íntimo entre NiMn_2O_4 e Co_3S_4 , condição fundamental para a facilitação do transporte de carga e para melhoria da cinética eletroquímica do sistema.

Do ponto de vista eletroquímico, os resultados obtidos evidenciaram de maneira clara o efeito sinérgico promovido pela heteroestruturação, assim como um mecanismo de armazenamento de energia predominantemente do tipo bateria. Em comparação aos materiais individuais, a heteroestrutura $\text{NiMn}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{S}_4$ apresentou correntes de resposta

significativamente mais elevadas, maior capacidade específica e melhor desempenho em altas densidades de corrente. O valor de capacidade específica de 266,85 mAh g⁻¹ a 1 A g⁻¹ confirma a eficiência do material como eletrodo positivo, enquanto a retenção de aproximadamente 71% da capacidade inicial após 5000 ciclos de GCD, mesmo sob alta densidade de corrente, evidenciam a elevada durabilidade eletroquímica e a estabilidade estrutural.

Os estudos de EIE reforçam essas observações, demonstrando uma redução significativa da resistência à transferência de carga e uma cinética eletroquímica favorecida para a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄. Esse comportamento pode ser atribuído à combinação da boa condutividade elétrica do Co₃S₄ derivado do ZIF-67, da presença de numerosos sítios ativos redox no espinélio NiMn₂O₄ e, sobretudo, da sinergia interfacial entre essas fases, contribuindo para reações redox rápidas, reversíveis e eficientes.

Dessa forma geral, o presente trabalho demonstra que a construção de heteroestruturas a partir de óxidos de metais de transição mistos e derivados de MOFs representa uma estratégia promissora para superar as limitações intrínsecas associadas aos materiais individuais, como a baixa condutividade elétrica, o número limitado de sítios ativos redox e as restrições associadas ao armazenamento de energia. Os resultados obtidos posicionam a heteroestrutura NiMn₂O₄/Co₃S₄ como um material viável para aplicação prática como eletrodo positivo em supercapacitores híbridos, com potencial para contribuir significativamente com o aumento da densidade de energia desses dispositivos, sem comprometer a densidade de potência e a vida útil.

Como fechamento específico dos estudos do sistema eletroquímico híbrido NF/NiMn₂O₄/Co₃S₄//CA, os resultados demonstraram que, embora a heteroestrutura atue de forma altamente eficiente como eletrodo positivo de comportamento do tipo bateria, o desempenho global do dispositivo foi significativamente limitado pelo eletrodo negativo de carvão ativado. O acentuado desbalanceamento de massa, decorrente da baixa capacitância específica do CA nas condições investigadas, impactou diretamente a eficiência do armazenamento de carga, restringindo a capacitância global do dispositivo e o tempo de descarga. Ainda assim, o sistema foi capaz de operar de forma estável dentro de uma janela de potencial de até 1,4 V, apresentando boa reversibilidade eletroquímica e desempenho energético superior ao de supercapacitores convencionais do tipo EDLC. Esses resultados evidenciam, de forma clara, que a otimização do eletrodo negativo constitui um fator determinante para o aprimoramento do desempenho do dispositivo

híbrido, reforçando o potencial da heteroestrutura desenvolvida e direcionando futuras estratégias para o balanceamento adequado do sistema.

No que tange às perspectivas sustentáveis, este trabalho está diretamente alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos pela Organização das Nações Unidas, em especial o ODS 7(Energia Acessível e Limpa), ao propor o desenvolvimento de materiais avançados para tecnologias de armazenamento de energia mais eficientes, duráveis e de elevado desempenho eletroquímico. Neste contexto, além de contribuir de maneira significativa para o avanço do conhecimento científico na área de materiais voltados para o armazenamento de energia eletroquímica, este estudo reforça o papel da pesquisa em ciência dos materiais no enfrentamento dos desafios energéticos globais.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, os resultados obtidos neste estudo indicam a necessidade de aprofundar a investigação do sistema eletroquímico híbrido desenvolvido, com foco na superação das limitações associadas ao eletrodo negativo. Nesse sentido, pretende-se investigar novos materiais com comportamento capacitivo aprimorado, capazes de apresentar maiores valores de capacitância específica e, conseqüentemente, reduzir o desbalanceamento de massa entre os eletrodos.

Além disso, serão exploradas estratégias alternativas para a utilização do carvão ativado Kuraray YP-80F, incluindo modificações nas metodologias de preparo do eletrodo, como diferentes técnicas de deposição, otimização das condições de prensagem e ajustes na formulação da pasta eletroativa, visando maximizar a área superficial acessível ao eletrólito, melhorar a condutividade elétrica e favorecer a formação da dupla camada elétrica.

Por fim, destaca-se que o laboratório LACENPA tem dedicado esforços à correção dessas limitações, com o objetivo de viabilizar a otimização do sistema eletroquímico proposto e promover a adequada divulgação científica dos resultados obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. MUZAFFAR, A.; AHAMED, M. B.; HUSSAIN, C. M. Green supercapacitors: Latest developments and perspectives in the pursuit of sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 195, 1 maio 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114324>)
2. HUSEYIN, A.; SALIH, A. J. S. Batteries and supercapacitors: An analytical perspective on electrode materials and performance challenges. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier Ltd, v. 1037, 10 ago. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181972>)
3. PRASANKUMAR, T. *et al.* Advancements and approaches in developing MXene-based hybrid composites for improved supercapacitor electrodes. **Materials Today Sustainability**, Elsevier Ltd, v. 28, 1 dez. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100963>)
4. CANO, N. A. *et al.* Power from Geothermal Resources as a Co-product of the Oil and Gas Industry: A Review. **ACS Omega**, American Chemical Society, v. 7, n. 45, pp. 40603–40624, 15 nov. 2022. (<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04374>)
5. IQBAL, M. F. *et al.* Supercapacitors: An Emerging Energy Storage System. **Advanced Energy and Sustainability Research**, Wiley-VCH Verlag, v. 6, n. 8, 1 ago. 2025. (<https://doi.org/10.1002/aesr.202400412>)
6. JIN, Z. X. *et al.* Facile design of N, P, and S tri-doped carbon-integrated nickel, manganese and cobalt layered double hydroxide as novel materials of hybrid supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 138, 1 dez. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2025.118702>)
7. OLABI, A. G. *et al.* Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications. **Energy**, v. 248, 1 jun. 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123617>)
8. LOBATO-PERALTA, D. R.; LÁZARO, M. J.; ALEGRE, C. Carbon-based materials in metal-ion hybrid supercapacitors: Advances, challenges, and future directions. **Journal of Energy Storage**, v. 131, 30 set. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117568>)
9. NAVEED, A. *et al.* Fabrication of quasi-solid-state hybrid supercapacitor using nanoarchitected CNTs supported bismuth/iron bimetallic oxide composite as high-performance electrode material. **Journal of Power Sources**, v. 659, 15 dez. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238379>)
10. SATPATHY, S. *et al.* An in-depth study of the electrical characterization of supercapacitors for recent trends in energy storage system. **Journal of Energy Storage**, Elsevier Ltd, v. 57, 1 jan. 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106198>)
11. SADAVAR, S. *et al.* Anion storage for hybrid supercapacitor. **Materials Today Energy**, v. 37, 1 out. 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.mtener.2023.101388>)

12. NADEEM, M. *et al.* Rationally engineered NiCo₂O₄/CNTs nanostructures with controlled morphology for optimized capacity and galvanostatic intermittent titration technique-mediated ion diffusion kinetics in hybrid supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 543, p. 147636, dez. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.147636>)
13. XU, Z. *et al.* Preparation of NiCoLDH/rGO-SCC composites from aluminum electrolytic spent cathode carbon for hybrid supercapacitor. **Chemical Engineering Journal**, v. 514, 15 jun. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163478>)
14. SUN, C. *et al.* Improved energy storage performance of NiS₂/CoNi₂S₄ heterostructure with reduced graphene oxide and carbon nanofiber synergistic optimization for hybrid supercapacitor. **Diamond and Related Materials**, 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112782>)
15. ZHANG, H. *et al.* A new straightforward uncalcined approach for morphology modulating to enhance the electrical capacity performance of Co-MOF. **Electrochimica Acta**, v. 389, 1 set. 2021. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138684>)
16. MA, Z. *et al.* The methodologically obtained derivative of ZIF-67 metal-organic frameworks present impressive supercapacitor performance. **New Journal of Chemistry**, v. 46, n. 15, p. 7230–7241, 15 mar. 2022. (<https://doi.org/10.1039/d2nj00646d>)
17. SUN, X. *et al.* Heterostructure of MnSe₂@NiCo₂Se₄ as novel electrode material for high-performance asymmetric supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 63, 1 jul. 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107041>)
18. ZHUANG, L. *et al.* MOF-derived NiS₂/V₂O₃ spherical heterostructures for high-performance supercapacitors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 209, 1 fev. 2026. (<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2025.113237>)
19. SAHANI, S.; MAHAJAN, H.; HAN, S. S. Unveiling the hybrid era: Advancement in electrode materials for the high-performance supercapacitor: A comprehensive review. **Journal of Energy Storage**, Elsevier Ltd, v. 90, 20 jun. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111808>)
20. REENU *et al.* Electrode materials for supercapacitors: A comprehensive review of advancements and performance. **Journal of Energy Storage**, Elsevier Ltd, v.84, 20 abr. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110698>)
21. SINGH, I. *et al.* A review on supercapacitors: Development trends, challenges, and future perspectives. **Next Research**, v. 2, n. 2, p. 100228, jun. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.nexres.2025.100228>)
22. DRUMMOND, R. *et al.* Overcoming diffusion limitations in supercapacitors using layered electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 433, 1 set. 2019. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.107>)
23. YUAN, F. *et al.* Supercapacitor dynamics: Mechanisms, architectures, and advanced in-situ characterizations for next-generation energy storage. **Coordination Chemistry**

Reviews, Elsevier B.V., v. 549, 15 fev. 2026.
(<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217268>)

24. DISSANAYAKE, K.; KULARATNA-ABEYWARDANA, D. A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications. **Journal of Energy Storage**, Elsevier Ltd, v. 96, 15 ago. 2024.
(<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112563>)

25. IQBAL, M. *et al.* Advances in Molybdenum Disulfide (MoS₂) and its Composites: Pioneering Structures, Synthesis, and Quantum Capacitive Performance for Next-Gen Supercapacitors. **Advanced Sustainable Systems**, John Wiley and Sons Inc., 1 out. 2025.
(<https://doi.org/10.1002/adsu.202500001>)

26. BÉGUIN, F. *et al.* Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 26, n. 14, p. 2219–2251, 9 abr. 2014.
(<https://doi.org/10.1002/adma.201304137>)

27. NGUYEN, T. K.; ABEROUMAND, S.; DAO, D. V. Advances in Si and SiC Materials for High-Performance Supercapacitors toward Integrated **Energy Storage Systems**. **Small** John Wiley and Sons Inc, v. 17, n. 49, 1 dez. 2021.
(<https://doi.org/10.1002/sml.202101775>)

28. JIANG, Y.; LIU, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. **Energy and Environmental Materials**, John Wiley and Sons Inc, v. 2, n. 1, pp.30-37, 1 mar. 2019. (<https://doi.org/10.1002/eem2.12028>)

29. SHARMA, S.; CHAND, P. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. **Results in Chemistry**, Elsevier B.V., v.5, 1 jan. 2023.
(<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100885>)

30. HARIKRISHNAN, M. P.; CHANDRA BOSE, A. Recent Advances and Future Perspectives of VS₄ and Its Nanostructure Composites for Supercapacitor Applications: A Review. **Energy and Fuels**, American Chemical Society, v. 37, n. 15, pp. 10799–10826, 3 ago. 2023. (<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00866>)

32. BULLA, M. *et al.* Frontiers in transition metal oxide-based composites for high-performance supercapacitors: A comprehensive review. **Inorganic Chemistry Communications** Elsevier B.V., v. 170, 1 dez. 2024.
(<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113429>)

33. SHAIKH, S. *et al.* Towards sustainable electronics: Advances in flexible supercapacitors for energy storage applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 1000, p. 119639, jan. 2026.
(<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119639>)

34. SHARMA, P. K. *et al.* Synergistic effect of Mo doping on the pseudocapacitive performance of Zn–V–O based TMOs for supercapacitor applications. **Nanoscale Advances**, v. 7, n. 23, p. 7638–7652, 2025. (<https://doi.org/10.1039/d5na00690b>)

35. SARANYA, P. E. *et al.* Impact of sonochemical and chemical precipitated synthesis of porous nickel manganite (NiMn₂O₄) electrodes for supercapacitor applications. **Materials Letters**, p. 139515, set. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.139515>)
36. NAGAJYOTHI, P. C. *et al.* Microwave synthesis of NiMn₂O₄/Ni-foam: Efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 54, p. 691–699, 7 fev. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.046>)
37. DHAS, S. D. *et al.* Nickel manganite-based materials for electrochemical supercapacitors: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 204, 1 out. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114819>)
38. WEI, H. *et al.* Facile synthesis of NiMn₂O₄ nanosheet arrays grown on nickel foam as novel electrode materials for high-performance supercapacitors. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14963–14969, 1 out. 2016. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.140>)
39. NAYAK, J. P. *et al.* Exploring the electronic nature of spinel oxides: A review of their electron interactions and future prospects. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier B.V., v. 715, 15 out. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417533>)
40. CHENG, J. *et al.* High sensitivity and selectivity trimethylamine room temperature gas sensor based on NiMn₂O₄. **Applied Surface Science**, v. 713, 15 dez. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164365>)
41. NOBARI, S. G. *et al.* Synthesis, characterization, and application of NiMn₂O₄/CQD nanocomposite for electrochemical determination of chloramphenicol in pharmaceutical and clinical samples. **Chemical Engineering Journal**, v. 519, 1 set. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.165609>)
42. NGUYEN, T. *et al.* Morphological changes and electrochemical response of mixed nickel manganese oxides as charge storage electrodes. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 20, p. 10875–10882, 28 maio 2015. (<https://doi.org/10.1039/c5ta01453k>)
43. XIANG, Y. *et al.* Transformation of metal-organic frameworks (MOFs) under different factors. **Coordination Chemistry Reviews**, Elsevier B.V., v. 523, 15 jan. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216263>)
44. HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zn(CN)₂ and Cd(CN)₂ Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Frameworks [N(CH₃)₄][Cu^IZn^{II}(CN)₄] and Cu^I[4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethane]BF₄·xC₆H₅NO₂. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 112, pp. 1549-1554, 1990. (<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>)
45. FÉREY, G. Hybrid porous solids: Past, present, future. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 191–214, 17 dez. 2008. (<https://doi.org/10.1039/b618320b>)

46. KONDO, M. *et al.* Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4, 4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ (M = Co, Ni, Zn). **Angewandte Chemie (International Edition in English)**, v. 36, n. 16, p. 1725–1727, 1997. (<https://doi.org/10.1002/anie.199717251>)
47. Li, H. *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, pp. 276–279. 18 nov. 1999. (<https://doi.org/10.1038/46248>)
48. YAGHI, O. M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, pp. 705–714, 12 jun. 2003. (<https://doi.org/10.1038/nature01650>)
49. NIU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. MOF in catalysis, sensing and energy storage applications. **Nano Energy**, Elsevier Ltd, v. 147, 1 jan. 2026. (<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.111598>)
50. ABDELKAREEM, M. A. *et al.* Recent advances on metal-organic frameworks (MOFs) and their applications in energy conversion devices: Comprehensive review. **Energy**, v. 299, 15 jul. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131127>)
51. LIU, Y. J.; JIANG, H.; LU, X. Beyond the MOF Nobel: From seeds of science to sustainable future. **Green Carbon**, KeAi Publishing Communications Ltd., 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.greenca.2025.10.002>)
52. ELMED, Niklas. Fotografia de Susumu Kitagawa, Richard Robson e Omar M. Yaghi — Prêmio Nobel de Química 2025. 2025. Disponível em: (<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/press-release/>). Acesso em: 16 dez. 2025.
53. LIU, C. *et al.* Compositing MXenes with hierarchical ZIF-67/cobalt hydroxide via controllable in situ etching for a high-performance supercapacitor. **Inorganic Chemistry Frontiers**, 15 set. 2022. (<https://doi.org/10.1039/d2qi01641a>)
54. KHAN, M. H. Z. *et al.* ZIF-67-derived electrode materials for high-performance supercapacitors: Advances and perspectives. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier B.V., v. 347, 1 jan. 2026. (<https://doi.org/10.1016/j.cis.2025.103703>)
55. YANG, X. *et al.* The preparation of ZIF-67 and its synergistic effect on fire performance of intumescent flame retardant polypropylene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 18, p. 9547–9560, 1 set. 2023. (<https://doi.org/10.1007/s10973-023-12316-9>)
56. MOHAMED, A. M.; RAMADAN, M.; ALLAM, N. K. Recent advances on zeolitic imidazolate -67 metal-organic framework-derived electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, Elsevier Ltd, v. 34, 1 fev. 2021. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102195>)
57. WANG, J. *et al.* MOFs-derived transition metal sulfide composites for advanced sodium ion batteries. **Energy Storage Materials**, Elsevier B.V., v. 41, pp. 404–426, 1 out. 2021. (<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.06.025>)

58. ZHU, M. *et al.* Cobalt-based zeolitic imidazole framework derived hollow Co₃S₄ nanopolyhedrons for supercapacitors. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 38, n. 8, 1 ago. 2024. (<https://doi.org/10.1002/aoc.7533>)
59. WANG, Y. *et al.* MOF and MOF-derived composites for flexible energy storage devices. **Composites Communications**, Elsevier Ltd, v. 52, 1 dez. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.coco.2024.102144>)
60. MAGRAY, T. *et al.* Engineering heterostructures for electrocatalysis and energy storage: classification, design, computational insights and property modulation. **Coordination Chemistry Reviews**, Elsevier B.V., v. 549, 15 fev. 2026. (<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217341>)
61. LI, Y. *et al.* Emerging of Heterostructure Materials in Energy Storage: A Review. **Advanced Materials**, John Wiley and Sons Inc, v. 33, n. 27, 1 jul. 2021. (<https://doi.org/10.1002/adma.202100855>)
62. LUO, J. *et al.* Interfacial polarization in ultra-small Co₃S₄–MoS₂ heterostructure for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction. **Applied Materials Today**, v. 26, 1 mar. 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101311>)
63. HAN, Y. *et al.* Recent progress of crystalline-amorphous heterointerface: design, mechanism and application. **Coordination Chemistry Reviews**, Elsevier B.V., v. 547, 15 jan. 2026. (<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217115>)
64. SHI, H. *et al.* Ni/Co-MOFs derived NiS₂/Co₃S₄ heterostructured microspheres for high-performance asymmetric supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 957, 15 mar. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118138>)
65. WEI, H. *et al.* Facile synthesis of NiMn₂O₄ nanosheet arrays grown on nickel foam as novel electrode materials for high-performance supercapacitors. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14963–14969, 1 out. 2016. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.140>)
66. LI, H. *et al.* Efficient oxidation of ethylbenzene catalyzed by cobalt zeolitic imidazolate framework ZIF-67 and NHPI. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 742–746, 2014. ([https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60207-2](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60207-2))
67. DUAN, C.; YU, Y.; HU, H. Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis. **Green Energy and Environment**, KeAi Publishing Communications Ltd., v. 7, n. 1, p. 3-15, 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.023>)
68. HOU, S. *et al.* Hollow dodecahedral Co₃S₄@NiO derived from ZIF-67 for supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 341, 1 maio 2020. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136053>)
69. VENÂNCIO, R. *et al.* High performance of supercapacitors containing an ionic liquid electrolyte by means of electrochemical and computational studies. **Electrochimica Acta**, v. 535, 20 set. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.146569>)

70. KATTAINEN, A *et al.* Solvothermal modification of activated carbon for enhanced electrochemical performance in screen-printed supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 661, 1 jan. 2026. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238663>)
71. XUE, Z. *et al.* Research on the assembly process of full coin cells: key factors affecting data reliability. **Ionics**, v. 29, n. 12, p. 5285–5293, 1 dez. 2023. (<https://doi.org/10.1007/s11581-023-05225-2>)
72. SAADATKHAH, N. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 34–43, 1 jan. 2020. (<https://doi.org/10.1002/cjce.23673>)
73. ZHANG, M. *et al.* Preparation of NiMn₂O₄ with large specific surface area from an epoxide-driven sol-gel process and its capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 546–553, 1 jan. 2013. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.085>)
74. DING, L. *et al.* Facile construction of C and TiO₂ surface coating to improve the cycling stability of NiMn₂O₄ composite electrode materials. **Materials Letters**, v. 323, 15 set. 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132561>)
75. A, H. *et al.* Facile room temperature synthesis of ZIF-67 for efficient photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight irradiation. **Ionics**, v. 30, n. 8, p. 4917–4930, 1 ago. 2024. (<https://doi.org/10.1007/s11581-024-05601-6>)
76. GONG, H. *et al.* In Situ Construction of ZIF-67-Derived Hybrid Tricobalt Tetraoxide@Carbon for Supercapacitor. **Nanomaterials**, v. 12, n. 9, 1 maio 2022. (<https://doi.org/10.3390/nano12091571>)
77. CHEN, W. *et al.* Synthesis of ZIF-67 composite lignin hydrogel and its catalytic degradation of naphthalene by PMS in wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 298, 1 abr. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139700>)
78. SHEN, D. *et al.* Hollow nanotube arrays of nickel-cobalt metal sulfide for high energy density supercapacitors. **RSC Advances**, v. 13, n. 8, p. 5557–5564, 14 fev. 2023. (<https://doi.org/10.1039/d2ra07624a>)
79. BINDU, P.; THOMAS, S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 8, n. 4, p. 123–134, 1 dez. 2014. (<https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>)
80. SAMANTA, P. K. Effect of microstrain on the crystallite size of ZnO nanoparticles: X-ray peak profile and Rietveld analysis. **Next Materials**, v. 8, 1 jul. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.nxmater.2025.100841>)
81. ZHANG, N. *et al.* 3D ZIF-67 dodecahedral embedded in 2D MXene nanosheets for electrochemical determination of dopamine. **Microchemical Journal**, v. 216, p. 114661, set. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114661>)

82. LO, K. H. *et al.* In Situ Synthesis of ZIF-67 Thin Films Using Low Temperature Chemical Vapor Deposition to Fabricate All-Solid-State Flexible Interdigital in-Planar Microsupercapacitors. **International Journal of Energy Research**, v. 2023, 9 fev. 2023. (<https://doi.org/10.1155/2023/3754111>)
83. SAHU, N.; BEHERA, J. N. MOF-Derived Co₃S₄ Nanoparticles Embedded in Nitrogen-Doped Carbon for Electrochemical Oxygen Production. **ACS Applied Nano Materials**, v. 6, n. 9, p. 7686–7693, 12 maio 2023. (<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c00845>)
84. YANG, Y. *et al.* Zeolitic imidazolate framework-derived Co₃S₄@Co(OH)₂ nanoarrays as self-supported electrodes for asymmetric supercapacitors. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 6, p. 1398–1404, 1 jun. 2019. (<https://doi.org/10.1039/c9qi00273a>)
85. SAHA, S. *et al.* Effect of particle morphology on the electrochemical performance of hydrothermally synthesized NiMn₂O₄. **Electrochimica Acta**, v. 353, 1 set. 2020. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136515>)
86. OUYANG, Y. *et al.* Designing Sandwiched and Crystallized NiMn₂O₄/C Arrays for Enhanced Sustainable Electrochemical Energy Storage. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 196–205, 3 jan. 2017. (<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01249>)
87. WEI, H. *et al.* Facile synthesis of NiMn₂O₄ nanosheet arrays grown on nickel foam as novel electrode materials for high-performance supercapacitors. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14963–14969, 1 out. 2016. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.140>)
88. ALI, H. *et al.* Two-Dimensional Co₃S₄ Nanosheets for the Visible-Light Photocatalysis of Thioesterification of Alkenes and Thiol-Ene Click Reactions. **ACS Applied Nano Materials**, v. 8, n. 10, p. 5001–5013, 14 mar. 2025. (<https://doi.org/10.1021/acsnm.4c06514>)
89. WU, Z. X. *et al.* Two-step hydrothermal synthesis of a fireworks-like amorphous Co₃S₄ for asymmetric supercapacitors with superior cycling stability. **Electrochimica Acta**, v. 426, 10 set. 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140777>)
90. LIU, Z. *et al.* Zeolitic imidazolate framework-67 and its derivatives for photocatalytic applications. **Coordination Chemistry Reviews**, Elsevier B.V., v. 502, 1 mar. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215612>)
91. SOOSAIMANICKAM, C. *et al.* Zeolite Imidazolate Framework-Based Platform for the Electrochemical Detection of Epinephrine. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 170, n. 10, p. 107504, 1 out. 2023. (<https://doi.org/10.1149/1945-7111/acff21>)
92. SAHA, S. *et al.* Effect of particle morphology on the electrochemical performance of hydrothermally synthesized NiMn₂O₄. **Electrochimica Acta**, v. 353, 1 set. 2020. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136515>)

93. GREY, L. H.; NIE, H. Y.; BIESINGER, M. C. Defining the nature of adventitious carbon and improving its merit as a charge correction reference for XPS. **Applied Surface Science**, v. 653, 30 abr. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159319>)
94. GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L. Impact of sample storage type on adventitious carbon and native oxide growth: X-ray photoelectron spectroscopy study. **Vacuum**, v. 205, 1 nov. 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111463>)
95. CHEN, W. *et al.* NiMn₂O₄/CoS nanostructure electrode material for flexible asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 491, 1 jul. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144329>)
96. HU, N. *et al.* High-Performance Asymmetric Supercapacitor Based on Hierarchical NiMn₂O₄@CoS Core-Shell Microspheres and Stereotaxically Constricted Graphene. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 12, p. 16933–16940, 3 dez. 2018. (<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04265>)
97. CHEN, W. *et al.* NiMn₂O₄/CoS nanostructure electrode material for flexible asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 491, 1 jul. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144329>)
98. NAGAJYOTHI, P. C. *et al.* Microwave synthesis of NiMn₂O₄/Ni-foam: Efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 54, p. 691–699, 7 fev. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.046>)
99. ALI, H. *et al.* Two-Dimensional Co₃S₄ Nanosheets for the Visible-Light Photocatalysis of Thioesterification of Alkenes and Thiol-Ene Click Reactions. **ACS Applied Nano Materials**, v. 8, n. 10, p. 5001–5013, 14 mar. 2025. (<https://doi.org/10.1021/acsanm.4c06514>)
100. LUO, J. *et al.* Interfacial polarization in ultra-small Co₃S₄–MoS₂ heterostructure for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction. **Applied Materials Today**, v. 26, 1 mar. 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101311>)
101. CHAUBEY, P.; SARKAR, S.; SHARMA, P. Hierarchically engineered superhydrophilic Co₃S₄-MoO₂ electrocatalyst for exceptional overall water splitting performance. **Materials Science and Engineering: B**, v. 325, 1 mar. 2026. (<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.119123>)
102. YAN, C. *et al.* Enhanced activation of peroxydisulfate by oxygen-doped FeS₂/Co₃S₄ anchored on activated carbon fibers for sulfamethoxazole degradation and sulfonamide-resistant bacteria inactivation: The key role of surface and interface sulfur vacancies. **Chemical Engineering Journal**, v. 505, 1 fev. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.159028>)
103. NAGAJYOTHI, P. C. *et al.* Microwave synthesis of NiMn₂O₄/Ni-foam: Efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 54, p. 691–699, 7 fev. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.046>)

104. WEI, H. *et al.* Facile synthesis of NiMn₂O₄ nanosheet arrays grown on nickel foam as novel electrode materials for high-performance supercapacitors. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14963–14969, 1 out. 2016. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.140>)
105. PENG, J. *et al.* A novel S-scheme heterojunction ZIF-67/AgI for the remarkably efficient removal of tetracycline via adsorption-synergized photocatalysis. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 207, 1 dez. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2025.112998>)
106. ZHANG, N. *et al.* 3D ZIF-67 dodecahedral embedded in 2D MXene nanosheets for electrochemical determination of dopamine. **Microchemical Journal**, v. 216, p. 114661, set. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114661>)
107. JIANG, Y. *et al.* N-Rich carbon-coated Co₃S₄ ultrafine nanocrystals derived from ZIF-67 as an advanced anode for sodium-ion batteries. **Nanoscale**, v. 10, n. 39, p. 18786–18794, 21 out. 2018. (<https://doi.org/10.1039/c8nr05652h>)
108. ASADABAD, M. A.; ESKANDARI, M. J. Electron Diffraction. In: **Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences**. [s.l.] InTech, 18 fev. 2016. (<https://doi.org/10.5772/61781>)
109. XU, Y. *et al.* Highly selective reduction of nitroarenes to anilines catalyzed using MOF-derived hollow Co₃S₄ in water under ambient conditions. **Catalysis Communications**, v. 101, p. 31–35, 2017. (<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.07.001>)
110. SAHU, N.; BEHERA, J. N. MOF-Derived Co₃S₄ Nanoparticles Embedded in Nitrogen-Doped Carbon for Electrochemical Oxygen Production. **ACS Applied Nano Materials**, v. 6, n. 9, p. 7686–7693, 12 maio 2023. (<https://doi.org/10.1021/acsanm.3c00845>)
111. EL-ZOHIRAY, M. A. G. *et al.* Electrochemical behavior and complexation of thallos chloride in aqueous solutions: Insights from cyclic voltammetry with bromocresol green. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 102, n. 8, 1 ago. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jics.2025.101851>)
112. KUMAR, R. *et al.* Temperature-dependent enhancement and degradation in supercapacitive properties of NiMn₂O₄. **Ceramics International**, v. 51, n. 6, p. 7420–7426, 1 mar. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.178>)
113. RAY, A. *et al.* Study on charge storage mechanism in working electrodes fabricated by sol-gel derived spinel NiMn₂O₄ nanoparticles for supercapacitor application. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 513–525, 1 jan. 2019. (<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.259>)
114. DUDDI, R. *et al.* Enhanced electrochemical performance of NiMn₂O₄ electrode synthesized via sol-gel technique for supercapacitor applications. **Journal of Materials**

Science: Materials in Electronics, v. 36, n. 1, 1 jan. 2025. (<https://doi.org/10.1007/s10854-024-14113-y>)

115. DHAS, S. D. *et al.* Probing the electrochemical properties of NiMn₂O₄ nanoparticles as prominent electrode materials for supercapacitor applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 271, 1 set. 2021. (<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115298>)

116. SHAHANAS, T.; HARICHANDAN, G.; MUTHURAAMAN, B. nanocubic material for high energy-power density asymmetric supercapacitor and non-enzymatic H₂O₂ sensing. **Electrochimica Acta**, v. 493, 20 jul. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144330>)

117. NIKNAM, E. *et al.* Amorphous V-doped Co₃S₄ yolk-shell hollow spheres derived from metal-organic framework for high-performance asymmetric supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 895, 25 fev. 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162720>)

118. NI, C. *et al.* Construction of core-shell heterostructures Co₃S₄@NiCo₂S₄ as cathode and covalent organic framework derived carbon as anode for hybrid supercapacitors. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 210, p. 233–245, 1 mar. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.05.045>)

119. CHAN, H. T. H.; KÄTELHÖN, E.; COMPTON, R. G. Voltammetry using multiple cycles: Porous electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 799, p. 126–133, 15 ago. 2017. (<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.043>)

120. PHOLAUYPHON, W. *et al.* Guidelines for supercapacitor electrochemical analysis: A comprehensive review of methodologies for finding charge storage mechanisms. **Journal of Energy Storage**, Elsevier Ltd, v.98, 15 set. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112833>)

121. PUJAR, M. S. *et al.* Realization of nickel doped carbon enriched graphitic carbon nitride for diffusion controlled charge storage. **Journal of Energy Storage**, v. 105, 1 jan. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114774>)

122. SCHOETZ, T. *et al.* Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems. **Electrochimica Acta**, Elsevier Ltd, v. 412, 20 abr. 2022. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140072>)

123. LINDSTROM, H. *et al.* Li + Ion Insertion in TiO₂ (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films. **J. The Journal Phys. Chem. B**, v. 101, p. 7717-7722, 9 jul. 1997. (<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>)

124. LU, Z.; REN, X. Pseudocapacitive Storage in High-Performance Flexible Batteries and Supercapacitors. **Batteries**. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), v. 11, n. 2, 7 fev. 2025. (<https://doi.org/10.3390/batteries11020063>)

125. NARAYANASWAMY, V. *et al.* Hierarchical in(OH)₃/rGO battery-type electroactive material on nickel foam for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 653, 15 out. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237739>)
126. SHARMA, S.; CHAND, P. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. **Results in Chemistry, Elsevier B.V.**, v. 5, 1 jan. 2023. (<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100885>)
127. CHAKRABORTY, A. *et al.* Unveiling the potential of Cu₂O as a battery-type electrode material for zinc metal-free advanced zinc-ion hybrid supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 655, 1 nov. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237942>)
128. LI, J. *et al.* Constructing hierarchical CoGa₂O₄-S@NiCo₂S₄ core-shell heterostructures as a battery-type electrode material for hybrid supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1002, 15 out. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175264>)
129. NAVEENKUMAR, P. *et al.* Nitrogen-doped carbon-coated ZnS-NiS₂ nanoparticles as battery-type electrode materials for high-performance supercapacitor applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 996, 1 nov. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119328>)
130. KULURUMOTLAKATLA, D. K. *et al.* Facile hydrothermal synthesis of copper oxide microspheres decorated with nickel sulfide nanoparticles battery-type electrode materials for high-energy-density hybrid supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 110, 28 fev. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.est.2025.115327>)
131. HARDIANTO Y. P. *et al.* Modeling supercapacitors with the simplified Randles circuit: Analyzing electrochemical behavior through cyclic voltammetry and Galvanostatic charge-discharge. *Electrochimica Acta*. v. 513, 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145552>)
132. NARAYANASWAMY, V. *et al.* Hierarchical in(OH)₃/rGO battery-type electroactive material on nickel foam for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 653, 15 out. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237739>)
133. CHEN, W. *et al.* NiMn₂O₄/CoS nanostructure electrode material for flexible asymmetric supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 491, 1 jul. 2024. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144329>)
134. CHODANKAR, N. R. *et al.* True Meaning of Pseudocapacitors and Their Performance Metrics: Asymmetric versus Hybrid Supercapacitors. *Small*, Wiley-VCH Verlag, v. 16, n. 37, 1 set. 2020. (<https://doi.org/10.1002/sml.202002806>)
135. WINTER, E.; SCHMIDT, T. J.; TRABESINGER, S. Identifying Pitfalls in Lithium Metal Battery Characterization. **Batteries and Supercaps**, v. 5, n. 1, 1 jan. 2022. (<https://doi.org/10.1002/batt.202100145>)

136. GABA, L. *et al.* Towards durable and sustainable energy storage devices: Zinc nickel hexacyanoferrate supported by rGO/g-C₃N₄ coupled with *Vachellia nilotica* biomass-derived carbon for advanced asymmetric supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 521, 1 out. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.166667>)
137. JIN, R. *et al.* Nickel abundant NiS/NiSe₂ heterostructure electrode for high performance supercapacitor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 997, 15 nov. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119525>)
138. ZHUANG, L. *et al.* MOF-derived NiS₂/V₂O₃ spherical heterostructures for high-performance supercapacitors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 209, 1 fev. 2026. (<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.113237>)
139. LEE, K. *et al.* Engineering BiNbO₄/BiVO₄ Heterostructures via Spray Drying for Enhancing Photocatalytic Degradation and Supercapacitor Performance. **Ceramics International**, out. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.10.026>)
140. KANWAL, E. *et al.* Synergistic effects of CuO-Cr₂O₃ heterostructures fabricated via spray pyrolysis for high-performance symmetric supercapacitors. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 181, 1 nov. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115188>)
141. YANG, X. *et al.* Layered borophene maximizes the active sites in in-situ synthesized Bi₂MoO₆/BiVO₄ heterostructures towards high-performance supercapacitors and efficient photocatalysts. **Ceramics International**, v. 51, n. 23, p. 39812–39824, 1 set. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.216>)
142. LASCHUK, N. O.; EASTON, E. B.; ZENKINA, O. V. Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 45, p. 27925–27936, 8 ago. 2021. (<https://doi.org/10.1039/d1ra03785d>)
143. LAZANAS, A. C.; PRODRMIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, American Chemical Society, 21 jun. 2023. (<https://doi.org/10.1021/acsmesuresciau.2c00070>)
144. BAO, X. *et al.* NiFe-LDHs@MnO₂ heterostructure as a bifunctional electrocatalyst for oxygen-involved reactions and Zn-air batteries. **Ionics**, v. 28, n. 3, p. 1273–1283, 1 mar. 2022. (<https://doi.org/10.1007/s11581-021-04436-9>)
145. BURAGOHAİN, A. *et al.* Interacting network structure of oxygen deficient Bi₂O_{2.33} nanosheets as battery-type electrode material in electrochemical hybrid capacitor with wide potential window and excellent cyclic stability. **Electrochimica Acta**, v. 539, 1 nov. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.147108>)
146. LASIA, A. The Origin of the Constant Phase Element. **Journal of Physical Chemistry Letters**, American Chemical Society, v.13, n. 2, pp. 580–589, 20 jan. 2022. (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03782>)

147. SILVA, C. G. *et al.* 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. (<https://doi.org/10.1007/s10008-025-06502-y>)
148. ARUN, T.; ARAVINTH, K.; BHARGAV, P. Balaji. Complete conversion of Ni foam to Ni₃S₂ using diverse sulfur sources with a freestanding PPy binder-free hybrid electrode for asymmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 660, 30 dez. 2025. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.238518>)
149. ARIYOSHI, K. *et al.* Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals†. **Electrochemistry**, v. 90, n. 10, 2022. (<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.22-66071>)
150. RAVICHANDRAN, U. B.; BALASUBRAMANIYAN, J.; RAJAMANICKAM, G. 3D hybrid network of nickel oxide spheres on reduced graphene oxide nanosheets: Toward high-energy-density and durable supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 676, p. 239761, jun. 2026. (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2026.239761>)