SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS BIMETÁLICOS DOPADOS COM NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO EM SUPERCAPACITORES ASSIMÉTRICOS DE ALTA PERFORMANCE

Tarcísio da Silva Lessa

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

Orientadora: Profa. Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros

Rio de Janeiro
Abril de 2026

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS BIMETÁLICOS DOPADOS COM NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO EM SUPERCAPACITORES ASSIMÉTRICOS DE ALTA PERFORMANCE

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

Tarcísio da Silva Lessa

Banca Examinadora:

Ana Lucia Ferreira de Barros

Assinado de forma digital por Ana Lucia Ferreira de Barros
Dados: 2026.04.17 12:55:19 -03'00'

Presidente: Profa. Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros (CEFET/RJ)

Documento assinado digitalmente
gov.br
LILIAN PANTOJA SOSMAN
Data: 24/07/2026 12:21:58-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Lilian Pantoja Sosman (UERJ)

Documento assinado digitalmente
gov.br
ELIVELTON ALVES FERREIRA
Data: 17/04/2026 09:44:53-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira (UFF)

Documento assinado digitalmente
gov.br
LADARIO DA SILVA
Data: 17/04/2026 11:49:37-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Ladário da Silva (UFF)

Documento assinado digitalmente
gov.br
LEANDRO MARQUES SAMYN
Data: 17/04/2026 09:20:51-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

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

Documento assinado digitalmente
gov.br
DIEGO BARRETO HADDAD
Data: 17/04/2026 09:34:54-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Diego Haddad (CEFET)

Rio de Janeiro
Abril de 2026

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

L638 Lessa, Tarcísio da Silva
Síntese, caracterização e aplicação de óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico em supercapacitores assimétricos de alta performance / Tarcísio da Silva Lessa. — 2026.
48f. : il. color. , enc.

Tese (Doutorado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2026.
Bibliografia : f. 127-131
Orientadora: Ana Lucia Ferreira de Barros

1. Capacitores. 2. Energia - Armazenamento. 3. Semicondutores. 4. Reações químicas. I. Barros, Ana Lucia Ferreira de. (Orient.). II. Título.

CDD 621.315

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

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, à minha mãe e ao meu pai.

AGRADECIMENTOS

Quero expressar, em primeiro lugar, minha profunda gratidão a Deus por me conceder o dom da vida e por me proporcionar apoio constante, força e sabedoria para enfrentar os desafios desta caminhada. Agradeço também à minha mãe, Enilça da Silva Lessa, e ao meu pai, Isaias da Silva Lessa, pelo incentivo, amor e apoio que me ofereceram em todos os momentos da minha trajetória acadêmica.

À minha orientadora, a professora e pesquisadora Ana Lucia Ferreira de Barros, minha profunda gratidão pela paciência, dedicação, orientação segura, cooperação, paciência e incentivo oferecidos durante o desenvolvimento deste trabalho. Ao pós-doutorando Leandro Marques Samyn, pelas contribuições valiosas, pelas observações sempre pertinentes e pela disponibilidade constante. Ao meu amigo doutor Raphael de Souza dos Santos, agradeço sinceramente pela amizade, pelo incentivo constante e pelos conselhos que muito me ajudaram a manter o equilíbrio ao longo desta caminhada.

Agradeço ao pós-doutorando Rajendran Suresh Babu, sempre disposto a ajudar todos que o procuram, pela sua determinação e ousadia, e sou grato ao pós-doutorando Vina Yagam pelo apoio nos trabalhos e pelas sinceras palavras e orientações.

Muito obrigado aos mestres e companheiros de doutorado Arcano Matheus e Higor Cunha e demais alunos do LaFEA por todo o companheirismo, incentivo e auxílio.

Agradeço ao CEFET/RJ, CAPES (FUC-01), CNPq, FINEP e FAPERJ pelo apoio financeiro, por meio de recursos disponibilizados para pesquisa, possibilitando a realização desse trabalho no Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA).

RESUMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS BIMETÁLICOS DOPADOS COM NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO EM SUPERCAPACITORES ASSIMÉTRICOS DE ALTA PERFORMANCE

O avanço tecnológico tem impulsionado a demanda por dispositivos eletrônicos cada vez menores, eficientes e sustentáveis, enquanto a crescente utilização de fontes intermitentes de energia reforça a necessidade de sistemas de armazenamento com elevada eficiência, longa vida útil e alta densidade de potência. Nesse contexto, os supercapacitores destacam-se como dispositivos promissores, apresentando grande potencial para aplicações em veículos elétricos, dispositivos portáteis e sistemas eletrônicos vestíveis. Neste trabalho, foram sintetizados e avaliados óxidos bimetálicos de $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$ dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4), obtidos por pirólise a 350°C, 450°C e 550°C, visando sua aplicação como eletrodos em supercapacitores assimétricos de alto desempenho. A influência da temperatura de síntese sobre as propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos materiais foi sistematicamente investigada. A caracterização estrutural e morfológica foi realizada por difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), confirmando a formação de estruturas nano-arquitetadas porosas, com distribuição homogênea dos elementos constituintes. Os materiais sintetizados a 350°C apresentaram predominância de nano-folhas altamente porosas, favorecendo a acessibilidade iônica e o transporte eficiente de cargas. O desempenho eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica (CV), carga e descarga galvanostática (CDG) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), em configurações de meia célula e célula completa assimétrica. Os resultados indicaram comportamento predominantemente pseudocapacitivo para todos os eletrodos, com destaque para os materiais sintetizados a 350°C, que apresentaram maiores capacitâncias específicas, menores resistências internas e cinética de transferência de carga mais eficiente. Valores máximos de capacitância específica da ordem de 270–290 F g^{-1} foram obtidos em meia célula. Em célula completa assimétrica, os dispositivos apresentaram janelas de potencial ampliadas de até 1,8 V, densidades de energia de até 16 Wh kg^{-1}, densidades de potência da ordem de 400 W kg^{-1} e boa estabilidade nas condições avaliadas cíclica, com retenção de capacitância superior a 94% após 2000 ciclos. Esses resultados demonstram que a combinação de óxidos bimetálicos com g-C_3N_4, aliada ao controle da temperatura de síntese, constitui uma estratégia eficiente para o desenvolvimento de eletrodos avançados para supercapacitores, com desempenho competitivo e potencial aplicação em sistemas modernos de armazenamento de energia.

Palavras-chave: Supercapacitores; óxidos bimetálicos; armazenamento de energia; nitreto de carbono grafítico; processos redox.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION OF BIMETALLIC OXIDES DOPED WITH GRAPHITIC CARBON NITRIDE IN HIGH-PERFORMANCE ASYMMETRIC SUPERCAPACITORS

Technological advances have driven the demand for increasingly smaller, more efficient, and sustainable electronic devices, while the growing use of intermittent energy sources has reinforced the need for energy storage systems with high efficiency, long service life, and high power density. In this context, supercapacitors have emerged as promising devices, showing great potential for applications in electric vehicles, portable electronics, and wearable electronic systems. In this work, bimetallic oxides of $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$, and $CuCo_2O_4$ doped with graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) were synthesized and evaluated for application as electrodes in high-performance asymmetric supercapacitors. The materials were obtained by pyrolysis at three different temperatures: 350°C, 450°C, and 550°C. The influence of the synthesis temperature on the structural, morphological, and electrochemical properties of the materials was systematically investigated. Structural and morphological characterizations were carried out using X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), confirming the formation of porous nano-architectured structures with homogeneous elemental distribution. The materials synthesized at 350°C exhibited predominantly highly porous nanosheet morphologies, which favor ionic accessibility and efficient charge transport. The electrochemical performance was evaluated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge–discharge (GCD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), using both three-electrode (half-cell) and two-electrode (asymmetric full-cell) configurations. The results revealed predominantly pseudocapacitive behavior for all electrodes, with the materials synthesized at 350°C showing superior performance, including higher specific capacitance, lower internal resistance, and more efficient charge-transfer kinetics. Maximum specific capacitance values on the order of 270–290 F g^{-1} were obtained in half-cell measurements. In asymmetric full-cell configuration, the devices exhibited expanded operating voltage windows of up to 1.8 V, energy densities of up to 16 Wh kg^{-1}, power densities on the order of 400 W kg^{-1}, and excellent cycling stability, with capacitance retention exceeding 94% after 2000 cycles. These results demonstrate that the combination of bimetallic oxides with g-C_3N_4, together with careful control of the synthesis temperature, represents an efficient strategy for the development of advanced electrodes for supercapacitors, with competitive performance and strong potential for modern energy storage applications.

Keywords: Supercapacitors; bimetallic oxides; energy storage; graphitic carbon nitride; redox processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 À direita a ilustração de um capacitor eletrostático e, à esquerda, a ilustração de um capacitor eletrolítico 22
Figura 2.2 Ragone descrevendo tecnologias de armazenamento de energia, em termos de densidade de energia e densidade de potência 24
Figura 2.3 Ilustração do ELDC, carregando, carregado e descarregando. 25
Figura 2.4 Ilustração detalhada de um EDLC e seu circuito equivalente 26
Figura 2.5 Em (a), processos de adsorção/transferência de carga na interface eletrodo eletrólito; em (b), intercalação iônica em estrutura hospedeira 28
Figura 2.6 Representação esquemática de um supercapacitor híbrido, evidenciando os dois mecanismos de armazenamento de energia: armazenamento eletrostático por dupla camada elétrica no eletrodo do tipo EDLC e armazenamento eletroquímico por reações faradaicas no eletrodo pseudocapacitivo 31
Figura 3.1 Fotografias dos principais materiais utilizados neste trabalho: (A) espuma de níquel empregada como eletrodo base; (B) precursores metálicos à base de óxidos de níquel, cobalto e cobre; (C) carbono ativado utilizado como material auxiliar; (D–E) fluoreto de polivinilideno (PVDF) empregado como aglutinante na preparação dos eletrodos 34
Figura 4.1 (A) Balança analítica Shimadzu ATY224; (B) forno mufla do LaFEA; (C) amostra po- sicionada no interior do forno 40
Figura 4.2 Fotografia dos reagentes utilizados: (A) ureia (CH_4N_2O); (B) nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$); (C) nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$); (D) nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$); (E) hidróxido de potássio (KOH) 41
Figura 4.3 Mistura dos reagentes precursores em almofariz de ágata cerâmica 42
Figura 4.4 (A) Moagem Mecânica dos precursores; (B) Material selado no forno mufla 43
Figura 4.5 Representação esquemática das etapas do tratamento térmico no forno mufla 43
Figura 4.6 (A) Amostra $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 recém-retirada do forno mufla; (B) Material após moagem final; (C) Materiais $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 Sintetizados nas Temperaturas de 350°C, 450°C E 550°C 44
Figura 4.7 (A) Placa de espuma de Níquel; (B) Corte do eletrodo base; (C) Eletrodo imerso durante limpeza por Ultrassom 44
Figura 4.8 (A) Revestimento Preparado; (B) Almofariz de Ágata e Pilão; (C) Deposição Mecânica do revestimento 45

Figura 4.9 (A) Configuração experimental utilizada para as caracterizações eletroquímicas em béquer, com eletrodos imersos no eletrólito; (B) recipiente contendo a amostra selada com folha de alumínio durante a etapa de tratamento térmico em forno mufla, previamente à calcinação dos materiais 48
Figura 5.1 (A) Topologia do sistema a três eletrodos, onde WE corresponde ao eletrodo de trabalho, CE ao contraeletrodo e RE ao eletrodo de referência [39] e (B) Potenciostato ivium compactstat.h utilizado nos processos de deposição e na caracterização eletroquímica 53
Figura 5.2 Representação esquemática do sistema eletroquímico de dois eletrodos (célula completa), no qual o potencial é aplicado diretamente entre os dois eletrodos do dispositivo, e a corrente circula exclusivamente entre eles [39] 55
Figura 5.3 (A) Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (FESEM); (B) Difratômetro de Raios X Rigaku Última IV utilizado para as análises de XRD na Vels University, Chennai, Tamil Nadu, India 57
Figura 5.4 Representação esquemática dos perfis típicos de voltametria cíclica (CV) aplicados à classificação de supercapacitores [27,43,48]. 59
Figura 5.5 Curvas típicas de carga e descarga galvanostática para supercapacitores do tipo (a) EDLC e (b) pseudocapacitivo [27]. 61
Figura 5.6 Diagrama de Nyquist ideal no plano da impedância complexa; (B) circuito elétrico equivalente do tipo Randles[39].....64
Figura 6.1 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm. 69
Figura 6.2 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 450°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm. 69
Figura 6.3 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 550°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm. 70
Figura 6.4 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C: (A) 5 µm E (B) 20 µm. 70
Figura 6.5 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 450°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm. 71
Figura 6.6 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 550°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm. 72
Figura 6.7 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm. 72

Figura 6.8 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 450°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm. 73
Figura 6.9 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 550°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm. 74
Figura 6.10 Mapeamento elementar por EDS do Óxido Bimetálico $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, evidenciando a distribuição homogênea dos elementos C, N, O, Ni e Co.....76
Figura 6.11 Mapeamento elementar por EDS do Óxido Bimetálico $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4, evidenciando a presença e distribuição uniforme dos elementos C, N, O, Ni e Co. 77
Figura 6.12 Mapeamento elementar por EDS do Óxido Bimetálico $CuCo_2O_4$/GC_3N_4, evidenciando a distribuição homogênea dos elementos C, N, O, Ni e Co na matriz compósito 78
Figura 6.13 Difratogramas de raios X (XRD) do compósito $NiCo_2O_4$/C_3N_3 preparado em diferentes temperaturas de calcinação.....81
Figura 6.14 Difratogramas de raios X (XRD) do compósito $NiCu_2O_4$/C_3N_4 sintetizado em diferentes temperaturas de calcinação (350°C, 450°C e 550°C), evidenciando a evolução da cristalinidade e a formação da fase óxido bimetálica em função do tratamento térmico.....82
Figura 6.15 Difratogramas de raios X (XRD) do compósito $CuCo_2O_4$/C_3N_4 preparado em diferentes temperaturas de calcinação (350°C, 450°C e 550°C), mostrando o aumento progressivo da definição e intensidade dos picos cristalinos com a elevação da temperatura 84
Figura 6.16 Voltamogramas cíclicos em meia célula do eletrodo $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidos em diferentes taxas de varredura entre 5 e 200 mV s^{-1}, no intervalo de potencial de 0,0 a 0,55 V vs. Ag/AgCl. Observam-se picos redox característicos de comportamento pseudocapacitivo e aumento da densidade de corrente com a taxa de varredura 89
Figura 6.17 Voltamogramas cíclicos em meia célula do eletrodo $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidos em taxas de varredura entre 5 e 200 mV s^{-1}, no intervalo de potencial de 0,0 a 0,55 V vs. Ag/AgCl. Observam-se picos redox associados ao comportamento pseudocapacitivo e variação da densidade de corrente com a taxa de varredura 90
Figura 6.18 Voltamogramas cíclicos em meia célula do eletrodo $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidos em taxas de varredura entre 5 e 200 mV s^{-1}, no intervalo de potencial de 0,0 a 0,55 V vs. Ag/AgCl. Observam-se picos redox característicos de comportamento pseudocapacitivo e variação da densidade de corrente com a taxa de varredura 90

Figura 6.19 Curvas de carga e descarga galvanostática em meia célula do eletrodo $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidas em diferentes densidades de corrente entre 0,5 e 10 A g^{-1}, no intervalo de potencial de até 0,43 V.....96
Figura 6.20 Curvas de carga e descarga galvanostática em meia célula do eletrodo $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidas em diferentes densidades de corrente entre 0,5 e 10 A g^{-1}, no intervalo de potencial de até 0,45 V.....96
Figura 6.21 Curvas de carga e descarga galvanostática em meia célula do eletrodo $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidas em diferentes densidades de corrente entre 0,5 e 10 A g^{-1}, no intervalo de potencial de até 0,45 V.....97
Figura 6.22 Curvas comparativas de carga e descarga galvanostática em meia célula dos eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, sintetizados a 350°C, 450°C e 550°C, obtidas sob densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}, evidenciando as diferenças nos tempos de carga e descarga entre os nove sistemas analisados.....99
Figura 6.23 Comparação das capacitâncias específicas em meia célula dos eletrodos de óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4, obtidas a partir das curvas de carga e descarga galvanostática, para densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}: (a) $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C, 450°C e 550°C; (b) $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C, 450°C e 550°C; (c) $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C, 450°C e 550°C.....100
Figura 6.24 Diagramas de Nyquist e circuitos elétricos equivalentes dos eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizados a 350°C, 450°C e 550°C, obtidos em configuração de meia célula (6 M KOH) 105
Figura 6.25 Diagramas de Nyquist e circuitos elétricos equivalentes dos eletrodos $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizados a 350°C, 450°C e 550°C, obtidos em configuração de meia célula (6 M KOH) 107
Figura 6.26 Diagramas de Nyquist e circuitos elétricos equivalentes dos eletrodos $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizados a 350°C, 450°C E 550°C, obtidos em configuração de meia célula (6 M KOH) 109
Figura 6.27 Voltametria Cíclica em célula completa do (a) NiCo2O4/g-C3N4/350ºC, (b), NiCu2O4/g-C3N4/350ºC, (c) CuCo2O4/g-C3N4/350ºC.....113
Figura 6.28 Análise do Teste de Carga e Descarga Galvanostática em célula completa do (a) NiCo2O4/g-C3N4/350ºC, (b), NiCu2O4/g-C3N4/350ºC, (c) CuCo2O4/g-C3N4/350ºC.....114
Figura 6.29 Capacitâncias específicas dos eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC. $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC. $CuCO_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC.....116

Figura 6.30 Curva de Estabilidade do Supercapacitor assimétrico (a) $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, (b) $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, (c) $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC 117
Figura 6.31 Resultado da Densidade de Potência versus Densidade de Energia (a) $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC (Gráfico de Ragone), (b) $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, (c) $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC 120

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1 Composição atômica do mapeamento EDS do óxido bimetálico $NiCo_2O_4/gC_3N_4$ 76
Tabela 6.2 Composição atômica do mapeamento EDS do óxido bimetálico $NiCu_2O_4/gC_3N_4$ 77
Tabela 6.3 Composição atômica do mapeamento EDS do óxido bimetálico de $CuCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 78
Tabela 6.4 Materiais óxidos bimetálicos dopados com $g\text{-}C_3N_4$ analisados por voltametria cíclica em topologia de meia célula 88
Tabela 6.5 Correntes máximas com os escaneamentos de 5 e 200 mV/s 92
Tabela 6.6 Carga e descarga dos óxidos bimetálicos em segundos (s) 98
Tabela 6.7 Parâmetros eletroquímicos do eletrodo: $NiCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ 106
Tabela 6.8 Parâmetros eletroquímicos do eletrodo: $NiCu_2O_4$ $g\text{-}C_3N_4$ 108
Tabela 6.9 Parâmetros eletroquímicos do eletrodo: $CuCo_2O_4$ $g\text{-}C_3N_4$.....109
Tabela 6.10 Correntes Máximas com os escaneamentos de 5 e 200 mV/s.....114
Tabela 7.1 Síntese comparativa dos principais parâmetros estruturais e eletroquímicos dos eletrodos de óxidos bimetálicos dopados com $g\text{-}C_3N_4$ que apresentaram melhor desempenho em meia célula e célula completa assimétrica.....124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Carbono ativado

CA – Corrente alternada

CDG – Carga e Descarga Galvanostática

CE – Contra-eletrodo

CV – Voltametria cíclica

$CuCo_2O_4$ – Óxido bimetálico de cobre e cobalto

$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 – Óxido bimetálico de cobre e cobalto dopado com nitreto de carbono grafítico

CuO – Óxido de cobre

CoO – Óxido de cobalto

EDLC – Eletric Double-Layer Capacitor (Capacitor de Dupla Camada Elétrica)

EDS – Espectroscopia de Raois X Por Ddipersão em Energia

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica

FESEM – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

FeO – Óxido de ferro

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

g-C_3N_4 – Nitreto de carbono grafítico

KOH – Hidróxido de potássio

$NiCo_2O_4$ – Óxido bimetálico de níquel e cobalto (cobaltita de níquel)

$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 – Óxido bimetálico de níquel e cobalto dopado com nitreto de carbono grafítico

$NiCu_2O_4$ – Óxido bimetálico de níquel e cobre

$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 – Óxido bimetálico de níquel e cobre dopado com nitreto de carbono grafítico

NiO – Óxido de níquel

NMP – *N*-metil-2-pirrolidona PVDF – Fluoreto de polivinilideno RE – Eletrodo de referência

WE – Eletrodo de trabalho

XRD – Difração de raios X

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 14

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E RELEVÂNCIA DO TEMA 14
1.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO 15
1.3 PROBLEMA DE PESQUISA 16
1.4 ABORDAGEM ADOTADA 16
1.5 OBJETIVO GERAL 17
1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17
1.7 ESTADO DA ARTE 18
1.8 ORGANIZAÇÃO DA TESE 20

CAPÍTULO 2 - HISTÓRIA DOS SUPERCAPACITORES 21

2.1 SUPERCAPACITORES 22
2.1.1 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (EDLC) 25
2.1.2 Pseudocapacitores 27
2.1.3 Supercapacitores Híbridos 30

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E COMPONENTES 32

3.1 MATERIAIS QUÍMICOS E REAGENTES 32
3.2 SUBSTRATOS, COLETORES DE CORRENTE E SUPORTES 33
3.2.1 Óxidos Metálicos e Óxidos Bimetálicos 34
3.2.2 Carbono Ativado 35
3.3 MATERIAIS POLIMÉRICOS, LIGANTES E ADITIVOS 35
3.3.1 Fluoreto Polivinilideno (PVDF) 35
3.3.2 N-Metil Pirrolidona (NMP) 36
3.3.3 Nitreto de Carbono Grafítico (g-C_3N_4) 36
3.4 ELETRÓLITOS 37
3.4.1 Hidróxido de Potássio (KOH) 37
3.5 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS 37
3.6 SOFTWARES E TRATAMENTO DE DADOS 38
3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO 3 38

CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 40

4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS ATIVOS 40

4.1.1 Preparação do nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) *41*

4.1.2 Preparação dos óxidos bimetálicos *41*

4.1.3 Processo de dopagem com g-C_3N_4 e composição dos materiais *41*

4.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS 44

4.2.1 Tratamento da espuma de níquel *44*

4.2.2 Preparação do eletrólito *44*

4.2.3 Preparação do revestimento e deposição *45*

4.3 CONFIGURAÇÃO DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS 46

4.3.1 Meia célula (três eletrodos) *46*

4.3.2 Célula completa (dois eletrodos) *47*

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO 4 49

CAPÍTULO 5 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 50

5.1 TOPOLOGIA EXPERIMENTAL 51

5.1.1 Meia célula (sistema de três eletrodos) *52*

5.1.2 Célula completa (sistema de dois eletrodos) *53*

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL 55

5.2.1 Difração de Raios X (XRD) *55*

5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA 56

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM) *56*

5.4 CARACTERIZAÇÃO COMPOSICIONAL 56

5.4.1 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) *56*

5.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS 57

5.5.1 Considerações gerais *57*

5.5.2 Voltametria cíclica (CV) *58*

5.6 CARGA E DESCARGA GALVANOSTÁTICA (CDG) 59

5.6.1 Cálculo da capacitância específica *60*

5.6.2 Cálculo da capacitância específica a partir de carga e descarga galvanostática *60*

5.6.3 Cálculo da capacitância específica a partir de voltametria cíclica *61*

5.6.4 Considerações experimentais e normalização dos dados *62*

5.7 VARIAÇÃO DA TAXA DE VARREDURA (SCAN RATE, SR) 62

5.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS) 63

5.9 TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS 65
5.10 RESUMO DO CAPÍTULO 5 66
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 68
6.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS 68
6.1.1 FESEM (Field-Emission Scanning Electron Microscopy) 68
6.1.2 Discussão geral da análise FESEM 74
6.2 EDS (ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY) 75
6.2.1 Análise estrutural de $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 75
6.2.2 Análise estrutural de $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 76
6.2.3 Análise estrutural de $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 77
6.2.4 Resumo das Análises por EDS 78
6.3 XRD (X-RAY DIFFRACTION) 79
6.3.1 Análise XRD da estrutura cristalina do $NiCo_2O_4/C_3N_4$ 80
6.3.2 Análise XRD da estrutura cristalina do $NiCu_2O_4$g-C_3N_4 82
6.3.3 Análise XRD da estrutura cristalina do $CuCo_2O_4$g-C_3N_4 83
6.3.4 Discussão Comparativa das Análises por XRD 85
6.4 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS 87
6.4.1 Óxidos Bimetálicos Dopados com Nitreto de Carbono Grafítico 87
6.4.2 Análise com a Topologia Meia Célula 88
6.4.3 Conclusão da subseção – Voltametria Cíclica em Meia Célula 93
6.4.4 Análise do Teste de Carga e Descarga Galvanostática (CDG) 93
6.4.5 Definição dos tempos de carga e descarga 94
6.4.6 Determinação da Capacitância Específica 99
6.4.7 Conclusão – Caracterizações Eletroquímicas 101
6.5 ANÁLISE DO TESTE DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA – EIS 103
6.5.1 Sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 105
6.5.2 Sistema $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 107
6.5.3 Sistema $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 108
6.5.4 Resumo da Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 110
6.6 ANÁLISE COM A TOPOLOGIA CÉLULA COMPLETA 111
6.6.1 Análise do Teste de Voltametria Cíclica em Célula Completa 112
6.6.2 Análise do Teste de Carga e Descarga Galvanostática em Célula Completa 114
6.6.3 Capacitância específica em célula completa 115

6.6.4 Testes de Estabilidade *117*
6.6.5 Análise em Topologia de Célula Completa *118*
6.6.6 Gráfico de Ragone *119*
6.7 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 6 121
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES 123
CAPÍTULO 8 - TRABALHOS REALIZADOS E PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO DISCENTE 125
8.1 TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS 125
8.2 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS 126
REFERÊNCIAS 127

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e relevância do tema

A transição energética global tem sido fortemente impulsionada pelo crescimento contínuo da demanda por energia, aliado à necessidade urgente de redução das emissões de gases de efeito estufa. Relatórios internacionais amplamente reconhecidos indicam um aumento expressivo da participação de fontes renováveis na matriz energética mundial, com destaque para a energia solar e eólica, as quais desempenham papel estratégico na mitigação de impactos ambientais associados à geração convencional baseada em combustíveis fósseis [1,2]. No entanto, a natureza intermitente dessas fontes impõe desafios operacionais relevantes, exigindo a adoção de sistemas de armazenamento capazes de estabilizar a rede elétrica, suavizar flutuações de potência e garantir confiabilidade no fornecimento energético [3,4].

Nesse contexto, o armazenamento eletroquímico de energia destaca-se como uma das soluções mais versáteis, permitindo a integração eficiente de fontes renováveis e atendendo aplicações que variam desde dispositivos eletrônicos portáteis até sistemas estacionários de médio e grande porte [5,6]. Entre as tecnologias eletroquímicas disponíveis, os supercapacitores, também denominados capacitores eletroquímicos, ocupam uma posição intermediária entre capacitores dielétricos convencionais e baterias, combinando elevada densidade de potência, alta eficiência energética e longa vida útil [7–10].

A compreensão do desempenho relativo dessas tecnologias é frequentemente facilitada pelo diagrama de Ragone, que correlaciona densidade de energia e densidade de potência, permitindo situar supercapacitores em relação a baterias e capacitores tradicionais [9,10]. Do ponto de vista dos mecanismos físicos e químicos envolvidos, o armazenamento de energia em supercapacitores pode ocorrer por meio de capacitância de dupla camada elétrica (EDLC), pseudocapacitância ou comportamento híbrido, conforme amplamente discutido em revisões clássicas e contemporâneas [11–18].

Materiais carbonáceos, como carvões ativados e derivados de grafeno, são amplamente utilizados em supercapacitores EDLC devido à sua elevada área superficial, boa condutividade elétrica e boa estabilidade ciclística [15,19,20] nas condições avaliadas. Em contrapartida, materiais pseudocapacitivos, em especial óxidos de metais de transição, apresentam maior capacitância específica associada a reações faradaicas rápidas e reversíveis, embora

frequentemente sofram limitações relacionadas à condutividade elétrica e à estabilidade estrutural [13,16–18,21].

Avanços significativos têm sido alcançados por meio do desenvolvimento de arquiteturas nanoestruturadas, como nanofolhas e estruturas hierárquicas porosas, bem como pela formação de compósitos híbridos com materiais carbonáceos condutores, visando otimizar o transporte eletrônico e iônico na interface eletrodo–eletrólito [20–27]. Dentro desse panorama, óxidos bimetálicos com estrutura do tipo espinélio, particularmente aqueles baseados em Ni, Co e Cu, têm se destacado pelo efeito sinérgico entre os cátions metálicos, resultando em elevada atividade faradaica e desempenho promissor em supercapacitores [22–25].

1.2 Motivação do trabalho

Apesar do avanço das tecnologias de armazenamento, as baterias de íons de lítio permanecem como a principal solução comercial para aplicações estacionárias e portáteis. Entretanto, seu uso em larga escala levanta preocupações relacionadas à disponibilidade limitada do lítio, ao aumento do custo dos materiais e aos impactos ambientais associados à extração, processamento e descarte [1–3]. Adicionalmente, a crescente demanda por dispositivos eletrônicos portáteis, inteligentes e vestíveis impõe requisitos específicos, como alta densidade de potência, rápida resposta, flexibilidade mecânica e longa vida útil, nem sempre plenamente atendidos pelas tecnologias convencionais [71,73,75-78].

Nesse cenário, os supercapacitores emergem como alternativas tecnológicas promissoras, oferecendo elevada potência, carregamento rápido e estabilidade ciclística superior, além de possibilitarem o uso de materiais abundantes e de menor impacto ambiental [5,7,72]. A incorporação de óxidos de metais de transição, polímeros condutores e materiais carbonáceos em arquiteturas híbridas tem sido amplamente investigada como estratégia para ampliar a densidade de energia sem comprometer a potência [16–18,52].

Entre os materiais pseudocapacitivos, óxidos bimetálicos à base de Ni, Co e Cu têm despertado interesse crescente, uma vez que a combinação de diferentes cátions metálicos pode promover efeitos sinérgicos favoráveis à atividade redox e à estabilidade eletroquímica [22–24,45–47]. Contudo, o desempenho desses materiais é fortemente dependente de parâmetros de síntese, especialmente da temperatura de calcinação ou sinterização, que influencia diretamente a cristalinidade, o tamanho de grão, a porosidade e a acessibilidade eletrolítica [26,65].

Uma estratégia adicional para mitigar limitações de transporte eletrônico e iônico consiste na incorporação de matrizes carbonáceas, com destaque para o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4)[54,55]. Esse material apresenta estrutura lamelar, estabilidade química e possibilidade de funcionalização, favorecendo a dispersão de nanoóxidos e a formação de caminhos condutores e porosos [30–36]. Estudos recentes demonstram que compósitos baseados em g-C_3N_4 e óxidos metálicos ou bimetálicos apresentam melhorias significativas em capacitância específica, resposta em alta taxa e estabilidade ciclística [37–40].

1.3 Problema de pesquisa

Apesar dos avanços reportados na literatura internacional, ainda há lacunas relevantes relacionadas à compreensão sistemática da influência da temperatura de síntese sobre a estrutura cristalina, a morfologia e o desempenho eletroquímico de óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4. Em particular, estudos comparativos que avaliem, sob condições experimentais controladas, diferentes sistemas bimetálicos (Ni–Co, Ni–Cu e Cu–Co) permanecem limitados [37–39, 45–47]. O objetivo de utilizar os elementos Ni, Co e Cu é explorar o efeito sinérgico entre esses cátions metálicos em estruturas do tipo espinélio, favorecendo a ocorrência de múltiplos pares redox e, consequentemente, melhorando a atividade faradaica, a condutividade eletrônica e a cinética de transferência de carga. Em materiais para supercapacitores, essa combinação também contribui para ajustar a estrutura cristalina, a morfologia e a estabilidade eletroquímica do compósito [22–25].

Além disso, embora diversos trabalhos tenham explorado eletrodos pseudocapacitivos em configurações assimétricas e flexíveis, ainda é necessário aprofundar a compreensão do papel do substrato condutor, da resistência de contato e da arquitetura do eletrodo no desempenho global do dispositivo [41–44,48]. Essas lacunas justificam investigações sistemáticas que correlacionem parâmetros de síntese, composição química e arquitetura do eletrodo com métricas eletroquímicas fundamentais[60, 64, 68, 73, 75-78].

1.4 Abordagem adotada

Para abordar essas lacunas, esta tese propõe a síntese e investigação sistemática de compósitos baseados em óxidos bimetálicos $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$ dopados com gC_3N_4, obtidos por moagem mecânica seguida de pirólise em três temperaturas distintas (350°C, 450°C e 550°C). Os materiais são depositados sobre substratos de espuma de níquel,

amplamente utilizados como coletores de corrente devido à sua elevada condutividade e porosidade [48,68].

A caracterização estrutural e morfológica é conduzida por microscopia eletrônica, microanálise por EDS e difração de raios X, com base em referências consolidadas da literatura de ciência dos materiais [54–59]. A avaliação eletroquímica é realizada por voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, técnicas amplamente empregadas para investigar mecanismos de armazenamento, resistências internas e cinética de transferência de carga [60–64].

1.5 Objetivo geral

O objetivo geral desta tese é sintetizar, depositar e caracterizar estrutural, morfológica e eletroquimicamente compósitos baseados em óxidos bimetálicos $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$ dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4), obtidos em três diferentes temperaturas de síntese (350°C, 450°C e 550°C), visando sua aplicação como eletrodos pseudocapacitivos em supercapacitores.

1.6 Objetivos específicos

Com base no objetivo geral estabelecido, os objetivos específicos desta tese são:

- Desenvolver e consolidar rotas de síntese baseadas em moagem mecânica e pirólise como métodos simples, reprodutíveis e de baixo custo para a obtenção de óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico, visando aplicações em supercapacitores;
- Sintetizar os compósitos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 em três diferentes temperaturas (350°C, 450°C e 550°C), avaliando o impacto da temperatura de síntese sobre a estrutura cristalina, a morfologia e a acessibilidade eletroquímica dos materiais;
- Preparar e adequar eletrodos base de espuma de níquel como coletores de corrente, analisando sua influência na aderência do material ativo, na resistência de contato e no desempenho eletroquímico global dos eletrodos;
- Realizar a caracterização estrutural, morfológica e superficial dos materiais sintetizados por meio de microscopia eletrônica de varredura, microanálise por EDS e difração de

raios X, com base em metodologias consolidadas na literatura de ciência dos materiais [54–59,65];

- Avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos em configuração de meia célula (três eletrodos) por voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, investigando mecanismos de armazenamento, resistências internas e cinética de transferência de carga [60–64];
- Investigar o desempenho dos materiais em configuração de célula completa (dois eletrodos), buscando aproximar as condições experimentais do funcionamento de um dispositivo real de armazenamento de energia, considerando a influência da janela de potencial e do contraeletrodo carbonáceo.

1.7 Estado da Arte

O desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho tem sido objeto de intensa investigação nas últimas décadas, com esforços concentrados na otimização dos materiais ativos, dos substratos condutores e das arquiteturas dos dispositivos. Revisões abrangentes demonstram que avanços significativos têm sido alcançados por meio da combinação de materiais pseudocapacitivos com estruturas nanoengenheiradas e matrizes condutoras, permitindo melhorar simultaneamente densidade de energia, densidade de potência e estabilidade ciclística [11–18,71–74].

No contexto dos supercapacitores assimétricos, diversos estudos têm explorado a utilização de óxidos metálicos como eletrodos positivos combinados a materiais carbonáceos como eletrodos negativos, resultando em dispositivos com janelas de potencial ampliadas e desempenho eletroquímico superior. Babu et al. demonstraram a viabilidade dessa abordagem ao desenvolver supercapacitores assimétricos baseados em fibras de carbono nanoporosas como ânodo e nanosheets bidimensionais de óxido de cobre e cobalto como cátodo, evidenciando elevada atividade redox e boa estabilidade ciclística [45].

Sob a perspectiva de novas aplicações, especialmente aquelas que demandam flexibilidade mecânica, Samyn et al. investigaram eletrodos flexíveis baseados em tecidos de fibra de carbono revestidos com hexacianoferratos metálicos, demonstrando desempenho promissor para dispositivos vestíveis e sistemas eletrônicos portáteis [41,42]. Esses estudos evidenciam que, além do material ativo, a arquitetura do eletrodo e o substrato condutor desempenham papel fundamental no desempenho global do dispositivo.

No que se refere à utilização de óxidos metálicos e bimetálicos, trabalhos recentes indicam que sistemas baseados em Ni, Co e Cu apresentam elevada atividade pseudocapacitiva, atribuída ao efeito sinérgico entre os cátions metálicos e à multiplicidade de estados de oxidação acessíveis durante os processos redox [22–25,46,47,51]. Entretanto, a estabilidade eletroquímica e a eficiência desses materiais são fortemente dependentes de parâmetros de síntese, especialmente da temperatura de calcinação, que influencia diretamente a cristalinidade, a porosidade e o transporte de carga [26,65].

A incorporação de matrizes carbonáceas tem sido amplamente explorada como estratégia para mitigar limitações associadas à baixa condutividade elétrica dos óxidos metálicos. Nesse contexto, o nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) tem se destacado devido à sua estrutura lamelar, estabilidade química e facilidade de síntese. Estudos demonstram que a combinação de g-C_3N_4 com óxidos metálicos ou bimetálicos resulta em melhorias significativas no desempenho eletroquímico, associadas ao aumento da área eletroquimicamente ativa e à facilitação do transporte eletrônico e iônico [30–36].

Trabalhos recentes conduzidos no âmbito do Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) do CEFET/RJ contribuíram de forma relevante para o avanço desse campo. Santos et al. reportaram a síntese assistida por pirólise de óxidos metálicos ancorados em nanosheets de g-C_3N_4, obtendo supercapacitores assimétricos com elevado desempenho e boa estabilidade ciclística [37,39,40,43]. Em particular, Lessa et al. investigou sistematicamente a influência da temperatura de sinterização em compósitos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, demonstrando que variações térmicas relativamente pequenas podem resultar em diferenças expressivas no desempenho eletroquímico [38,53].

A partir desses resultados, estudos subsequentes ampliaram a abordagem para outros sistemas bimetálicos, como $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, evidenciando a robustez dessa estratégia para o desenvolvimento de eletrodos pseudocapacitivos de alto desempenho [54,55]. Esses trabalhos, integralmente desenvolvidos no LaFEA/CEFET-RJ, consolidam o laboratório como um ambiente ativo e competitivo no cenário nacional e internacional de pesquisa em materiais avançados para armazenamento eletroquímico de energia.

Dessa forma, o conjunto de estudos apresentados na literatura e no âmbito do LaFEA fundamenta o presente trabalho, que busca aprofundar a compreensão da influência da temperatura de síntese sobre a estrutura, a morfologia e o comportamento eletroquímico de óxidos bimetálicos $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$ dopados com g-C_3N_4, contribuindo para o avanço do estado da arte em supercapacitores assimétricos de alto desempenho.

1.8 Organização da tese

Além desta introdução, a presente tese está organizada da seguinte forma:

- **Capítulo 2**: apresenta a fundamentação teórica sobre supercapacitores, mecanismos de armazenamento de energia, parâmetros eletroquímicos e métricas de desempenho, incluindo o diagrama de Ragone;
- **Capítulo 3**: descreve os materiais, reagentes e componentes empregados na fabricação dos eletrodos e dispositivos;
- **Capítulo 4**: detalha os procedimentos experimentais de síntese, preparação dos eletrodos e montagem das configurações de meia célula e célula completa;
- **Capítulo 5**: apresenta os fundamentos das técnicas eletroquímicas utilizadas na caracterização dos eletrodos;
- **Capítulo 6**: reúne e discute os resultados de caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica dos materiais estudados;
- **Capítulo 7**: consolida as conclusões do trabalho e apresenta perspectivas para estudos futuros.

CAPÍTULO 2 - HISTÓRIA DOS SUPERCAPACITORES

O desenvolvimento dos dispositivos de armazenamento de energia elétrica remonta ao século XVIII. Em 1746, o físico e astrônomo Pieter van Musschenbroek, da Universidade de Leiden, tornou-se conhecido pela invenção dos chamados frascos de Leyden, considerados os primeiros dispositivos capazes de armazenar carga elétrica sob a forma de energia eletrostática [16]. O sistema consistia em uma garrafa de vidro revestida internamente e externamente por material condutor. Embora aparentemente inerte, ao tocar a haste metálica conectada ao revestimento interno, posteriormente reconhecida como eletrodo, observava-se a liberação súbita da carga armazenada, resultando em um choque elétrico, fenômeno até então desconhecido.

No século XX, avanços significativos ocorreram no campo do armazenamento de energia. Em 1957, os engenheiros Howard Becker e Vischers Ferry, da empresa General Electric Company, patentearam um capacitor eletroquímico, representando um marco importante na evolução dos dispositivos de armazenamento de energia elétrica [17]. Essa inovação lançou as bases para o desenvolvimento posterior dos supercapacitores.

A utilização comercial dos capacitores eletroquímicos ocorreu de forma mais efetiva a partir de 1971. Até o final dessa década, os capacitores eram majoritariamente empregados em dispositivos eletrônicos de baixa potência, em função das limitações de tensão operacional, tipicamente inferiores a 2,5 V. Com o avanço das tecnologias de materiais e de processos de fabricação nas décadas subsequentes, tornou-se possível aumentar significativamente a capacidade de armazenamento e a tensão de operação desses dispositivos, ampliando seu campo de aplicação, incluindo o uso em veículos elétricos e híbridos [18].

O progresso recente está diretamente associado ao desenvolvimento de novos materiais (carvões ativados, grafeno, nanotubos, óxidos e hidróxidos de metais de transição e polímeros condutores), além da otimização de arquiteturas e interfaces eletrodo–eletrólito [8,11,19].

De maneira geral, um capacitor convencional é constituído por duas placas metálicas separadas por um material isolante, denominado dielétrico, que pode ser vácuo, ar, óleo, plástico, papel ou cerâmica, entre outros. As placas metálicas são normalmente enroladas e seladas de forma compacta, de modo a proteger o conjunto da exposição ao ambiente e garantir estabilidade operacional [20].

Entre as diversas tecnologias de armazenamento de energia, os supercapacitores ocupam uma posição intermediária entre os capacitores convencionais e as baterias eletroquímicas.

Esses dispositivos são capazes de armazenar energia e fornecê-la com elevada densidade de potência em intervalos de tempo muito curtos, apresentando, adicionalmente, baixa necessidade de manutenção, operação relativamente simples, elevada durabilidade, longo ciclo de vida, flexibilidade mecânica e custo reduzido. Essas características tornam os supercapacitores particularmente atrativos para aplicações em biomedicina, microeletrônica, dispositivos domésticos, sistemas de transporte, veículos híbridos e elétricos, sistemas ferroviários, backups de memória e outras aplicações que demandam armazenamento de energia com carga e descarga controladas. Em especial, no setor automotivo, os supercapacitores são considerados soluções promissoras para atender às demandas energéticas e contribuir para a redução da poluição ambiental [18,19].

2.1 Supercapacitores

Ao longo dos anos, os capacitores, dispositivos destinados ao armazenamento e à liberação de energia elétrica, passaram por significativas evoluções. Observou-se que modificações nos processos de fabricação, como a escolha dos materiais dos eletrodos, do dielétrico, do eletrólito e do encapsulamento, permitem que o armazenamento de energia ocorra tanto por mecanismos eletrostáticos quanto por processos eletroquímicos.

Inicialmente, surgiram os capacitores eletrostáticos e eletrolíticos, nos quais o armazenamento de energia ocorre predominantemente por meio de fenômenos eletrostáticos. Os capacitores eletrostáticos são constituídos por dois eletrodos separados por um dielétrico, material isolante ou de baixa condutividade elétrica, que impede o fluxo direto de elétrons entre as placas, conforme ilustrado na Figura 2.1.

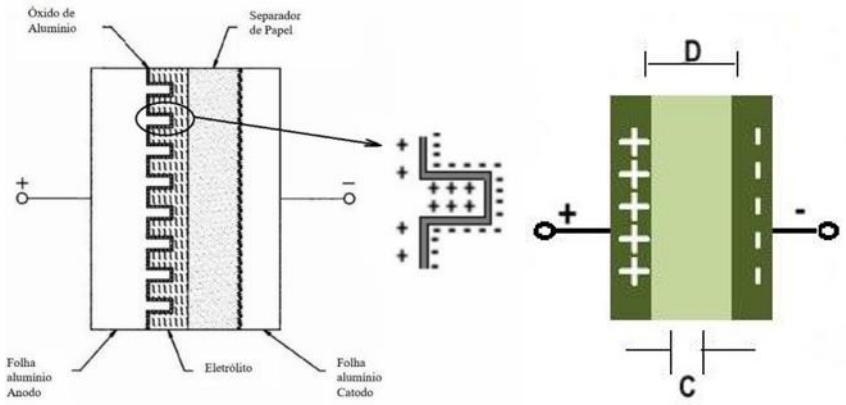


Figura 0.1 À direita a ilustração de um capacitor eletrostático e, à esquerda, a ilustração de um capacitor eletrolítico Fonte: [6,12].

Os capacitores eletrolíticos são estruturalmente semelhantes aos capacitores eletrostáticos, diferenciando-se principalmente pelo tipo de dielétrico empregado. Nesse caso, o dielétrico consiste em uma camada isolante altamente permeável, embebida em um eletrólito, conforme ilustrado na Figura 2.1. O eletrólito é um meio condutor líquido no qual o transporte de carga elétrica ocorre por meio de íons.

Com a introdução do eletrólito, um dos eletrodos sofre um processo de oxidação, formando uma fina película de óxido em sua superfície. Essa camada de óxido atua como dielétrico, impedindo a passagem direta de elétrons através do eletrólito quando o eletrodo é conectado ao terminal positivo de uma fonte externa, ou seja, quando o sistema é polarizado. O ânodo corresponde ao terminal positivo, atraindo ânions, enquanto o cátodo corresponde ao terminal negativo, atraindo cátions. Como resultado, ocorre a separação de cargas e a formação de um campo elétrico entre os eletrodos.

A modificação na construção dos capacitores eletrolíticos proporciona uma maior área superficial efetiva e uma menor distância entre os eletrodos, o que resulta em valores de capacitância significativamente maiores quando comparados aos capacitores eletrostáticos convencionais.

Tanto os capacitores eletrostáticos quanto os eletrolíticos armazenam quantidades relativamente pequenas de energia, desta forma, são empregados principalmente em circuitos e dispositivos eletrônicos para funções como filtragem, desacoplamento e temporização, e não como elementos de armazenamento de energia em larga escala [21]. Em contrapartida, os capacitores eletroquímicos são capazes de armazenar energia tanto por mecanismos eletrostáticos quanto eletroquímicos, alcançando densidades de energia mais elevadas — associadas à maior capacidade de armazenamento — e densidades de potência superiores — relacionadas a menores tempos de carga e descarga. Devido a essas características, esses dispositivos são conhecidos como supercapacitores ou ultracapacitores [2].

Os supercapacitores ocupam uma posição intermediária entre as baterias e os capacitores convencionais (eletrostáticos e eletrolíticos) no que se refere às densidades de energia e de potência. Essa relação é claramente ilustrada no diagrama de Ragone apresentado na Figura 2.2, que compara o desempenho de diferentes tecnologias de armazenamento de energia. As baterias convencionais apresentam elevadas densidades de energia, porém baixas densidades de potência, sendo mais adequadas para aplicações de armazenamento de longo prazo. Por outro lado, os supercapacitores exibem densidades de energia superiores às dos capacitores convencionais, aliadas a densidades de potência significativamente mais elevadas [22].

Nos supercapacitores, o rápido transporte de carga eletrostática permite que o processo de carregamento ocorra em poucos segundos. Além disso, as reações envolvidas são altamente reversíveis, conferindo a esses dispositivos excelente ciclabilidade e longos tempos de vida útil [23]. Em contraste, as baterias requerem tempos de carregamento mais longos, uma vez que o armazenamento de energia ocorre por meio de reações redox relativamente lentas. Essas reações não são completamente reversíveis, o que limita o ciclo de vida das baterias secundárias em comparação com os supercapacitores.

Por essas razões, os supercapacitores são particularmente indicados para aplicações de armazenamento de energia de curto prazo, nas quais a energia precisa ser armazenada ou fornecida rapidamente [22]. Conforme evidenciado no gráfico de Ragone da Figura 2.2, os supercapacitores apresentam a melhor relação entre densidade de energia e densidade de potência entre os dispositivos de armazenamento disponíveis. Além disso, as limitações atuais relacionadas aos níveis de tensão e corrente fornecidos por supercapacitores podem ser mitigadas por meio da associação desses dispositivos com baterias convencionais, possibilitando sistemas híbridos que integrem, de forma mais eficiente, elevada densidade de potência e elevada densidade de energia.

De acordo com o mecanismo de armazenamento de energia, os supercapacitores podem ser classificados em três categorias principais: supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC), pseudocapacitores e supercapacitores híbridos.

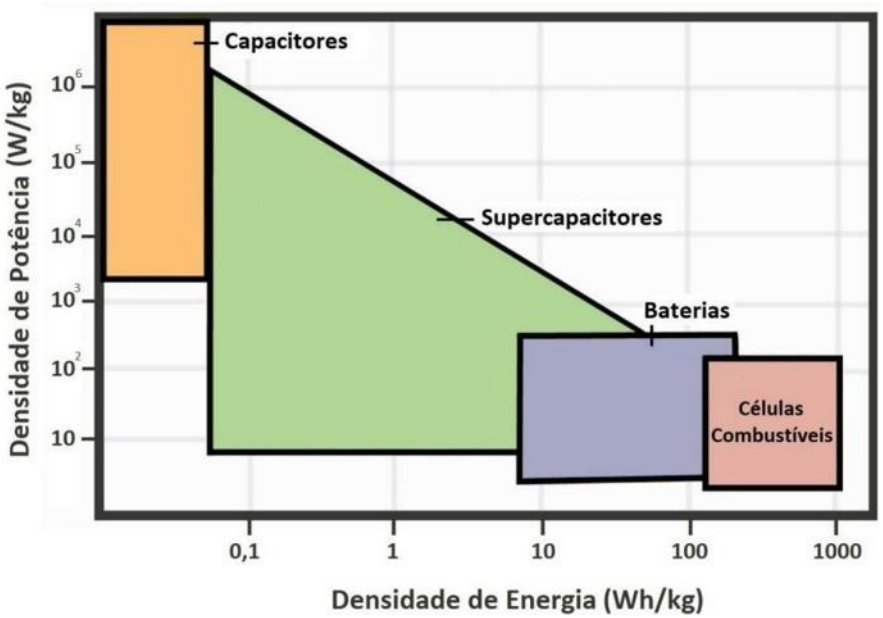


Figura 0.2 Ragone descrevendo tecnologias de armazenamento de energia, em termos de densidade de energia e densidade de potência Fonte: [36,37].

2.1.1 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (EDLC)

Nos supercapacitores de dupla camada elétrica, a energia é armazenada por meio de um mecanismo puramente eletrostático, associado à formação de uma dupla camada elétrica na interface eletrodo–eletrólito. Esses dispositivos são conhecidos, em inglês, como Electric Double-Layer Capacitors (EDLC).

O processo de armazenamento de energia em um EDLC ocorre na interface entre a superfície do eletrodo e o eletrólito, sem a ocorrência de reações químicas faradaicas [21]. A separação de cargas é completamente reversível, o que confere a esses dispositivos elevada eficiência, boa estabilidade eletroquímica nas condições avaliadas e longa vida útil.

Um EDLC é constituído por dois eletrodos condutores separados por um material denominado separador. O separador é eletricamente isolante, porém permeável a íons, tendo como função impedir o contato direto entre os eletrodos e, consequentemente, evitar curtos-circuitos. O espaço entre os eletrodos é preenchido por um eletrólito, que possibilita o transporte iônico durante os processos de carga e descarga.

Quando o dispositivo é carregado, ocorre o acúmulo de íons de sinais opostos nas superfícies dos eletrodos, formando duas camadas de carga na interface eletrodo–eletrólito, conforme ilustrado na Figura 2.3.

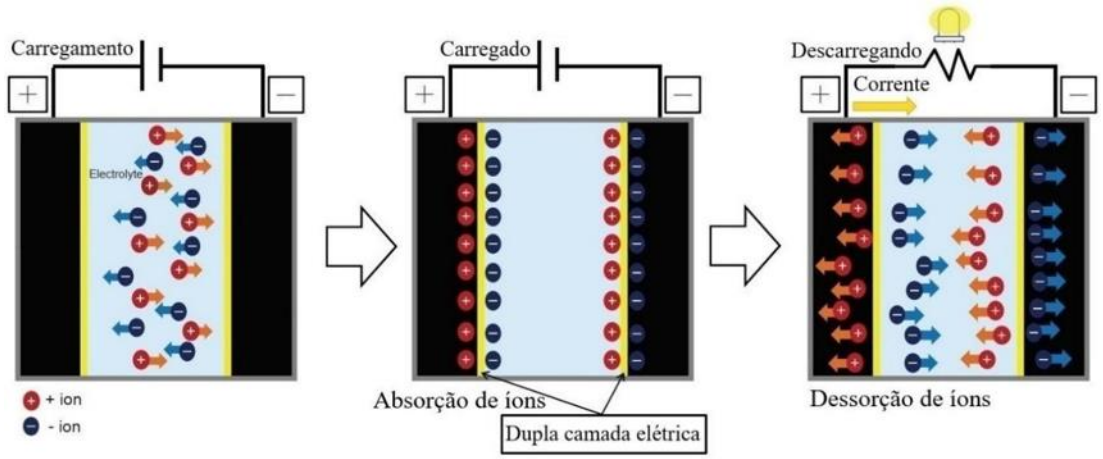


Figura 0.3 Ilustração do ELDC, carregando, carregado e descarregando.
Fonte: Adaptado de ÉRICA, 2017 [24].

Tipicamente, em capacitores de placas paralelas, a capacitância é diretamente proporcional à área efetiva das placas e à permissividade do dielétrico, e inversamente proporcional à distância entre os eletrodos, conforme a Equação (2.1):

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \qquad (2.1)$$

Onde ε_0 é a permissividade do vácuo, ε_r é a permissividade relativa (constante dielétrica) do material, A é a área efetiva de cada eletrodo e d é a distância entre os eletrodos.

Um esquema representativo de um supercapacitor do tipo EDLC, juntamente com seu circuito elétrico equivalente, é apresentado na Figura 2.4. O circuito equivalente descreve o dispositivo como dois capacitores conectados em série, correspondentes às duplas camadas elétricas formadas em cada interface eletrodo–eletrólito. O modelo também inclui a resistência do eletrodo (*RE*), a resistência iônica (R_i) e a resistência de fuga (R).

A resistência do eletrodo (*RE*) está associada à resistividade elétrica intrínseca do material do eletrodo e às perdas ôhmicas ao longo de sua estrutura [25]. A resistência iônica (*Ri*), também denominada resistência eletrolítica, origina-se da difusão dos íons no eletrólito, incluindo sua migração através do separador e o transporte em poros estreitos presentes na estrutura do eletrodo. Já a resistência de fuga (R) está relacionada aos processos de autodescarga do supercapacitor, representando perdas de carga ao longo do tempo.

Além dessas contribuições, deve-se considerar a resistência de contato existente na interface entre os eletrodos e os coletores de corrente, a qual pode influenciar o desempenho global do dispositivo, especialmente em aplicações que exigem altas correntes.

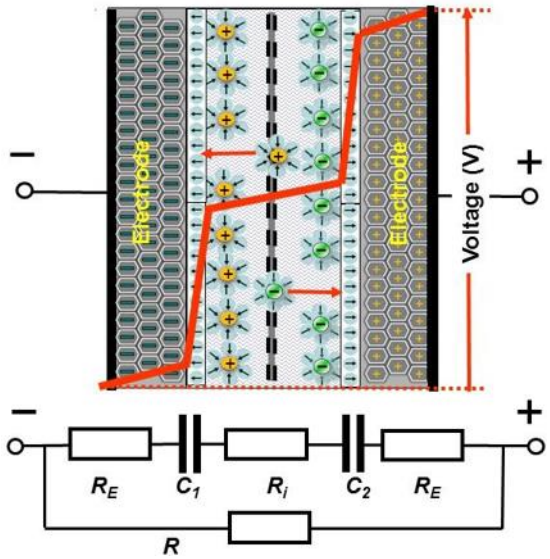


Figura 0.4 Ilustração detalhada de um EDLC e seu circuito equivalente
Fonte: Adaptado de ÉRICA, 2017 [24].

2.1.2 Pseudocapacitores

A pseudocapacitância é associada ao armazenamento de carga por meio de processos faradaicos, originados de reações eletroquímicas rápidas e reversíveis que ocorrem entre o material do eletrodo e os íons presentes no eletrólito [26]. Diferentemente do mecanismo puramente eletrostático observado nos supercapacitores de dupla camada elétrica, a pseudocapacitância envolve a transferência de elétrons acompanhada por reações de oxidação e redução.

Esse efeito apresenta similaridades com o mecanismo de armazenamento de energia em baterias, uma vez que as reações faradaicas podem ocorrer ao longo de todo o volume do material ativo. Dessa forma, o armazenamento de carga não se restringe apenas à superfície do eletrodo, como no caso do efeito de dupla camada, resultando em valores de capacitância significativamente mais elevados.

O aumento da capacitância está diretamente relacionado à transferência de elétrons associada às reações redox, que obedecem às Leis de Faraday [26]. Embora envolvam processos eletroquímicos, essas reações são suficientemente rápidas para permitir altas taxas de carga e descarga. Assim, a capacitância total de um pseudocapacitor resulta da soma da contribuição da capacitância de dupla camada elétrica e da pseudocapacitância faradaica, podendo ser expressa pela Equação (2.2):

$$C = C_{\mathrm{dl}} + C_{\mathrm{ps}} \qquad (2.2)$$

onde C_{dl} corresponde à capacitância da dupla camada elétrica e C_{ps} representa a pseudocapacitância associada aos processos faradaicos.

A maior parte da carga $q$associada às reações faradaicas é transferida para a superfície, ou para regiões próximas à superfície do material do eletrodo. Essa carga depende da tensão V aplicada entre os eletrodos e pode ser descrita pela Equação (2.3):

$$C_{\mathrm{ps}} = \frac{dq}{dV} \qquad (2.3)$$

onde q representa a carga elétrica envolvida nos processos faradaicos e V é a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos.

Com a adsorção superficial dos íons do eletrólito, ocorrem reações redox envolvendo íons do eletrólito, bem como a dopagem e desdopagem do material ativo do eletrodo. A área superficial elevada e porosa é necessária para que ocorra o transporte de íons.

A pseudocapacitância pode então ser estimada a partir da Lei de Faraday, conforme expressa a Equação (2.4):

$$C_{\mathrm{ps}} = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{nF}{\Delta V} \qquad (2.4)$$

onde Q representa a carga total envolvida nas reações redox em um mol do material ativo, ΔVé o intervalo de potencial no qual ocorrem as reações faradaicas, né o número de elétrons transferidos na reação eletroquímica e F é a constante de Faraday (F = 96.487 C. mol^{-1}). Essa expressão assume processos faradaicos rápidos e reversíveis, característicos do comportamento pseudocapacitivo, nos quais a carga transferida varia linearmente com o potencial aplicado dentro da janela eletroquímica considerada.

De forma simplificada, um pseudocapacitor armazena energia por meio da transferência de carga (elétrons) entre o eletrodo e o eletrólito, caracterizando um processo faradaico. Essa transferência pode ocorrer por mecanismos de oxirredução superficial, adsorção eletroquímica e intercalação iônica, os quais favorecem a reversibilidade do processo de armazenamento de energia, conforme ilustrado na Figura 2.5.

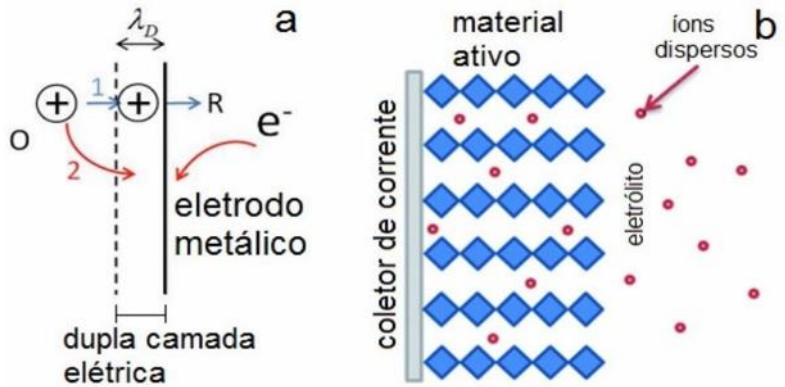


Figura 0.5 Em (a), processos de adsorção/transferência de carga na interface eletrodo eletrólito; em (b), intercalação iônica em estrutura hospedeira
Fonte: Adaptado de Fleischmann et al. (2019) [18].

Na Figura 2.5 (esquerda), observa-se o processo de transferência de elétrons (1) e a adsorção de carga (2) que ocorrem na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Nesse mecanismo, o eletrodo, ao apresentar excesso de elétrons, promove a redução de cátions do eletrólito em contato direto com sua superfície durante a etapa de transferência eletrônica (1).

Simultaneamente, parte dos íons do eletrólito pode ser adsorvida na superfície do eletrodo sem sofrer redução, atraindo elétrons livres e contribuindo para a formação de uma dupla camada elétrica (2).

Adicionalmente, o fenômeno de intercalação, ilustrado na Figura 2.5 consiste na inserção reversível de íons ou moléculas entre as camadas estruturais do material do eletrodo. Esse processo contribui tanto para o aumento da capacitância de dupla camada quanto para a ocorrência de reações eletroquímicas faradaicas no interior do material. É importante destacar que a intercalação pode induzir reações eletroquímicas secundárias, cuja natureza e intensidade dependem dos materiais envolvidos. Essas reações secundárias podem atuar de forma benéfica, ampliando a capacidade de armazenamento de carga, ou, em alguns casos, comprometer o desempenho eletroquímico do dispositivo.

Os materiais que apresentam comportamento pseudocapacitivo são, em sua maioria, óxidos e hidróxidos de metais de transição, bem como polímeros condutores. Entre os óxidos metálicos mais estudados destacam-se RuO_2, MnO_2, NiO, Co_3O_4 e óxidos bimetálicos, os quais exibem elevada atividade redox e boa capacidade de armazenamento de carga. No entanto, fatores como custo elevado, toxicidade ou estabilidade limitada podem restringir o uso de alguns desses materiais em aplicações práticas. Nesse contexto, óxidos bimetálicos à base de metais abundantes, como níquel, cobalto, cobre e manganês, têm despertado grande interesse, pois combinam bom desempenho eletroquímico, menor custo e maior sustentabilidade ambiental [26,27].

Além dos óxidos metálicos, polímeros condutores, como polianilina (PANI), polipirrol (PPy) e politiofeno (PTh), também apresentam pseudocapacitância significativa, decorrente de reações redox rápidas ao longo de suas cadeias poliméricas. Apesar de proporcionarem elevada capacitância, esses materiais podem sofrer degradação estrutural e perda de desempenho após sucessivos ciclos de carga e descarga, o que motiva a combinação com outros materiais para melhorar sua estabilidade [28].

A combinação da pseudocapacitância faradaica com a capacitância de dupla camada elétrica resultou no desenvolvimento dos chamados supercapacitores híbridos. Esses dispositivos exploram simultaneamente mecanismos eletrostáticos e eletroquímicos de armazenamento de energia, permitindo alcançar valores intermediários entre densidade de energia e densidade de potência quando comparados aos EDLCs e às baterias. Em geral, os supercapacitores híbridos são constituídos por um eletrodo pseudocapacitivo e um eletrodo de dupla camada elétrica, ou ainda por materiais compósitos que integram ambas as contribuições em um único eletrodo [29].

Essa arquitetura híbrida possibilita a obtenção de dispositivos com elevada potência específica, boa densidade de energia e maior estabilidade ciclística, ampliando significativamente o campo de aplicações dos supercapacitores. Em particular, os supercapacitores assimétricos, nos quais os eletrodos possuem naturezas eletroquímicas distintas, têm sido amplamente investigados como uma estratégia eficaz para otimizar o desempenho global do dispositivo, sendo essa a abordagem adotada no presente trabalho.

2.1.3 Supercapacitores Híbridos

Supercapacitores híbridos combinam mecanismos de armazenamento eletrostático (EDLC) e faradaico (pseudocapacitância) no mesmo dispositivo, explorando as vantagens complementares de alta potência (EDLC) e maior densidade de energia (pseudocapacitância) [8,18]. Essa combinação pode ser obtida por (i) eletrodos compósitos com contribuições simultâneas ou (ii) arquiteturas assimétricas, nas quais um eletrodo é predominantemente EDLC e o outro é predominantemente pseudocapacitivo [8,11,73]. A Figura 2.6 mostra a representação esquemática de um supercapacitor híbrido, evidenciando armazenamento por dupla camada elétrica (eletrodo EDLC) e armazenamento faradaico (eletrodo pseudocapacitivo), com indicação do eletrólito, separador, transporte iônico e transferência de elétrons durante carga e descarga [18].

Durante a operação, ocorre concomitantemente a formação da dupla camada elétrica e a transferência iônica associada a reações faradaicas rápidas. A coexistência desses mecanismos tende a ampliar a janela de potencial e a densidade de energia do dispositivo, mantendo elevada densidade de potência e boa ciclabilidade, desde que as resistências internas e a estabilidade dos materiais sejam adequadamente controladas [8,18,73].

Esses dispositivos podem ser constituídos por eletrodos revestidos com materiais que apresentem simultaneamente características pseudocapacitivas e eletrostáticas. Alternativamente, pode-se empregar um substrato condutor com comportamento típico de EDLC como fibras de carbono, espuma de níquel ou nanotubos de carbono, revestido com materiais ativos que exibem propriedades redox. Outra configuração amplamente utilizada consiste na construção de supercapacitores assimétricos, nos quais um eletrodo apresenta comportamento de dupla camada elétrica e o outro exibe características pseudocapacitivas.

Dessa forma, durante a operação do supercapacitor híbrido, ocorre simultaneamente a formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo–eletrólito e a transferência iônica associada às reações faradaicas. A coexistência de mecanismos eletrostáticos e eletroquímicos

resulta em dispositivos mais eficientes em comparação aos capacitores convencionais e aos supercapacitores puramente EDLC, uma vez que permite maior armazenamento de carga e tempos de carga e descarga mais rápidos [27].

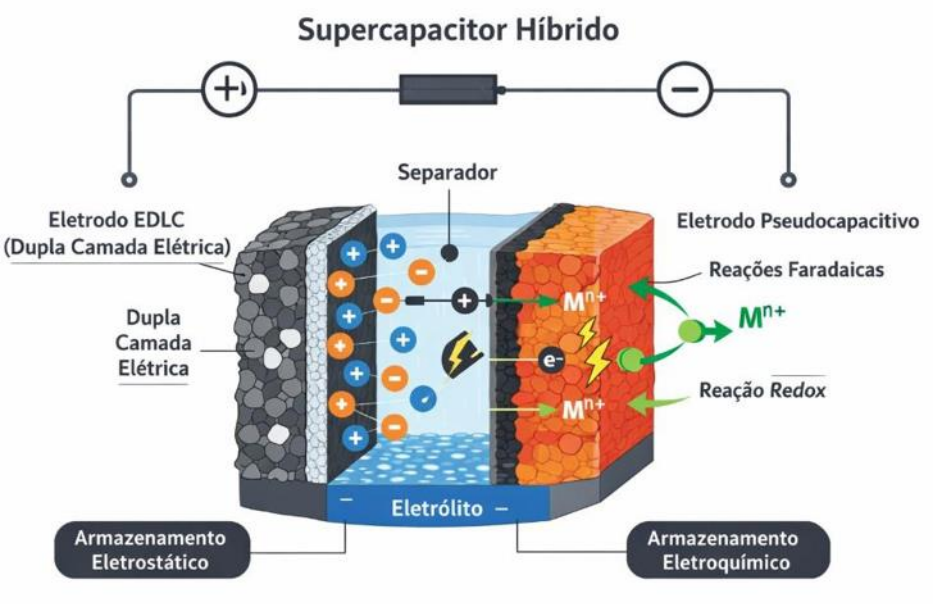


Figura 0.6 Representação esquemática de um supercapacitor híbrido, evidenciando os dois mecanismos de armazenamento de energia: armazenamento eletrostático por dupla camada elé- trica no eletrodo do tipo EDLC e armazenamento eletroquímico por reações faradaicas no eletrodo pseudocapacitivo
Fonte: Adaptado de Fleischmann, 2017 [18]

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E COMPONENTES

A eficiência dos supercapacitores eletroquímicos está diretamente relacionada às propriedades dos materiais que compõem seus eletrodos e eletrólitos. Parâmetros como porosidade, área superficial específica, condutividade elétrica e estabilidade química influenciam de forma decisiva os mecanismos de armazenamento de carga, o transporte de elétrons e íons e, consequentemente, o desempenho eletroquímico dos dispositivos [11,14,71,72].

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como suas principais características e funções na fabricação dos eletrodos e na operação dos supercapacitores investigados.

3.1 Materiais químicos e reagentes

Os materiais ativos empregados como revestimento eletroquímico neste trabalho foram óxidos bimetálicos de $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$, selecionados por apresentarem elevada atividade pseudocapacitiva, baixa toxicidade e efeito sinérgico entre os íons metálicos constituintes, resultando em maior atividade redox quando comparados aos óxidos simples [13,21,22,46]. A quantidade de cada elemento o Ni, Co e Cu foram baixas de 2,5 g para cada comporto formado, essa baixa quantidade de gramas não estabelece riscos e estes elementos incorporados com compósitos com g-C_3N_4 e carbono ativado reduz a exposição direta dos metais e ajuda a estabilizar os óxidos, minimizando ainda mais riscos durante o uso e o descarte. A síntese também foi realizada em condições laboratoriais controladas, com procedimentos de segurança adequados. Foram evitados o uso de materiais como Cd (cádmio), Hg (mercúrio), Pb (chumbo), Cr (VI) (cromo hexavalente), As (arsênio), Tl (tálio) e Be (berílio) por serem materiais mais tóxicos.

Como precursores para a obtenção desses materiais foram utilizados óxido de níquel (NiO), óxido de cobalto (CoO) e óxido de cobre (CuO), os quais apresentam baixo custo, ampla disponibilidade comercial e boa estabilidade térmica [36]. Esses óxidos foram empregados nos processos de moagem mecânica e pirólise descritos no Capítulo 4. Os óxidos bimetálicos à base de Ni, Co e Cu foram escolhidos por apresentarem custo relativamente acessível, disponibilidade comercial e boa estabilidade térmica, o que os torna alternativas viáveis para aplicações em supercapacitores. Em comparação com materiais amplamente utilizados na

literatura, porém mais onerosos e limitados por escassez, como óxidos à base de rutênio e outros metais nobres, esses sistemas oferecem uma rota de síntese mais econômica e potencialmente escalável. Dessa forma, a seleção de Ni, Co e Cu atende não apenas aos requisitos eletroquímicos do dispositivo, mas também a critérios de viabilidade tecnológica e custo de produção.

Com o objetivo de melhorar a estabilidade estrutural, aumentar a área superficial e aprimorar a capacitância específica dos eletrodos, os óxidos bimetálicos foram dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4), material amplamente reportado na literatura como suporte funcional para eletrodos pseudocapacitivos [30–32,34].

Adicionalmente, foram utilizados materiais auxiliares, como carbono ativado, fluoreto de polivinilideno (PVDF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP), empregados respectivamente como aditivo condutor, agente aglutinante e solvente na preparação dos eletrodos [39,46,47].

3.2 Substratos, coletores de corrente e suportes

A porosidade e a resistividade elétrica do substrato são parâmetros fundamentais para o desempenho de supercapacitores, uma vez que influenciam a aderência do material ativo, a área eletroquimicamente acessível e o transporte eletrônico durante os processos de carga e descarga [28,48].

Neste trabalho, foram utilizadas espumas de níquel como eletrodos base, devido à sua elevada condutividade elétrica, alta porosidade tridimensional e boa afinidade com soluções de revestimento, características que contribuem significativamente para a redução das perdas ôhmicas e para o aumento da eficiência eletroquímica dos dispositivos [28,44,48].

As espumas de níquel foram adquiridas da Sigma-Aldrich, na forma de placas com dimensões de 20 × 20 cm², sendo posteriormente cortadas em eletrodos retangulares de 1 × 4 cm². A Figura 3.1(A) apresenta imagens representativas dos eletrodos base utilizados neste trabalho.



Figura 0.1 Fotografias dos principais materiais utilizados neste trabalho: (A) espuma de níquel empregada como eletrodo base; (B) precursores metálicos à base de óxidos de níquel, cobalto e cobre; (C) carbono ativado utilizado como material auxiliar; (D–E) fluoreto de polivinilideno (PVDF) empregado como aglutinante na preparação dos eletrodos.
Fonte: Adaptado de Fleischmann, 2017 [18]

A espuma de níquel apresenta porosidade aproximada de 95 %, resistividade elétrica de 6,97 μΩ·cm (a 20 °C) e pureza de 99,9 % [30,68]. Além disso, apresenta baixa massa específica e boa resistência à corrosão em meio alcalino, características desejáveis para aplicações em supercapacitores [28].

3.2.1 Óxidos Metálicos e Óxidos Bimetálicos

Óxidos metálicos estão entre os materiais mais amplamente investigados para aplicações em pseudocapacitores, devido à combinação de elevada pseudocapacitância, estabilidade ciclística e possibilidade de ajuste de propriedades por meio de modificações na morfologia, composição e dopagem [13,17,18].

Embora o dióxido de rutênio (RuO_2) apresente excelente desempenho eletroquímico, seu elevado custo e toxicidade limitam aplicações em larga escala. Assim, óxidos mais acessíveis, como Mn_3O_4, CuO, CoO, NiO e Fe_2O_3, têm sido amplamente estudados como alternativas viáveis, apresentando menor custo e menor impacto ambiental [21,36].

Neste trabalho, foram selecionados os óxidos de níquel, cobalto e cobre como precursores para a síntese dos óxidos bimetálicos $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$, obtidos por moagem mecânica seguida de pirólise em três temperaturas distintas (350°C, 450°C e 550°C), totalizando nove eletrodos diferentes [4,5,53].

A cobaltita de níquel ($NiCo_2O_4$) apresenta condutividade elétrica aproximadamente duas vezes superior à dos óxidos individuais NiO e CoO [22]. Além disso, o efeito sinérgico entre os íons metálicos nos óxidos bimetálicos promove uma maior diversidade de reações redox, resultando em maior capacitância específica e melhor desempenho no armazenamento de energia elétrica quando comparados aos óxidos simples [38,45]

3.2.2 Carbono Ativado

O carbono ativado (AC) é amplamente empregado em dispositivos de armazenamento de energia devido à sua boa condutividade elétrica, elevada estabilidade térmica e resistência mecânica [15,19]. Essas características contribuem para o aumento da durabilidade dos eletrodos e para a manutenção da estabilidade eletroquímica ao longo de um grande número de ciclos de carga e descarga. Além disso, o carbono ativado desempenha papel fundamental no aumento da porosidade superficial do eletrodo, favorecendo a aderência do material ativo e o acúmulo de carga elétrica [39,40]. No presente trabalho, o carbono ativado foi utilizado como material auxiliar na preparação dos eletrodos.

Embora apresente densidade de energia relativamente baixa (1–10 $Wh \cdot kg^{-1}$) quando comparado às baterias convencionais (10–100 $Wh \cdot kg^{-1}$), a combinação do carbono ativado com materiais pseudocapacitivos, como óxidos metálicos, constitui uma estratégia eficiente para aumentar a capacidade de armazenamento de carga [41,42]. A contribuição do carbono ativado está associada à sua estrutura porosa. De acordo com Frackowiak e Béguin [19,43], poros com dimensões superiores a 1,1 nm podem ser acessados eletroquimicamente em tempos inferiores a 0,1 s, enquanto microporos próximos de 0,6 nm requerem tempos da ordem de segundos para completa acessibilidade.

Em supercapacitores do tipo EDLC, os eletrodos são majoritariamente baseados em carbono ativado, com capacitância proporcional à área superficial disponível para os processos de adsorção e dessorção iônica [10,44]. Na configuração dos dispositivos, os substratos de carbono também atuam como coletores de corrente altamente condutores, enquanto sua porosidade interconectada fornece caminhos contínuos para a difusão eletrolítica, favorecendo o desempenho eletroquímico global do supercapacitor [45].

3.3 Materiais poliméricos, ligantes e aditivos

3.3.1 Fluoreto Polivinilideno (PVDF)

O fluoreto de polivinilideno (PVDF) é um polímero termoplástico amplamente utilizado como agente aglutinante em eletrodos eletroquímicos, especialmente em sistemas à base de carbono. Sua função principal é promover a aderência do material ativo ao substrato condutor, contribuindo para a integridade mecânica do revestimento durante os ciclos de carga e descarga [46,47].

O PVDF apresenta elevada resistência química, boa estabilidade térmica e comportamento eletroquimicamente inerte, características desejáveis em dispositivos de armazenamento de energia. Sua fórmula molecular é representada por $(C_2H_2F_2)_n$ [47].

Na Figura 3.1C é apresentada a fotografia do PVDF utilizado no laboratório. Além de sua aplicação em eletrodos, o fluoreto de polivinilideno também é empregado para melhorar propriedades mecânicas e térmicas de diferentes materiais, sendo utilizado, por exemplo, na fabricação de bobinas, tubulações e válvulas industriais [46].

3.3.2 N-Metil Pirrolidona (NMP)

A N-metil-2-pirrolidona (NMP) foi utilizada como solvente na preparação das misturas contendo os materiais sólidos empregados no revestimento dos eletrodos. O NMP atua como meio dispersante, permitindo a homogeneização dos componentes e conferindo à mistura uma consistência adequada para o processo de deposição [39]. Essa característica favorece o espalhamento uniforme do revestimento sobre o eletrodo base, contribuindo para a reprodutibilidade do processo de fabricação dos eletrodos.

3.3.3 Nitreto de Carbono Grafítico (g-C_3N_4)

O nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) é um material bidimensional em camadas amplamente investigado como suporte funcional para eletrodos de supercapacitores, além de aplicações em fotocatálise, eletrocatálise e sensores [30–32,48]. Esse material destaca-se por sua elevada estabilidade química, morfologia ajustável, baixa impedância interfacial e simplicidade de síntese, geralmente obtida por policondensação térmica de precursores nitrogenados, como ureia ou melamina [49]. O g-C_3N_4 é considerado um polímero semicondutor à base de grafite, descrito entre os primeiros polímeros sintéticos reportados na literatura científica [50,51].

Nanocompósitos contendo g-C_3N_4 apresentam bom desempenho eletroquímico em diferentes taxas de varredura e adequada estabilidade ciclística, propriedades atribuídas à sua estrutura lamelar, que favorece o transporte eletrônico e iônico e aumenta a área superficial efetiva do eletrodo [34,36,48].

3.4 Eletrólitos

Os eletrólitos desempenham papel central no funcionamento de supercapacitores eletroquímicos, uma vez que são responsáveis pelo transporte iônico entre os eletrodos e influenciam diretamente parâmetros como resistência interna, janela de potencial operacional, densidade de energia e estabilidade ciclística do dispositivo. A escolha do eletrólito afeta não apenas o desempenho eletroquímico, mas também aspectos relacionados à segurança, custo e viabilidade tecnológica do supercapacitor [11,14,71,72].

3.4.1 Hidróxido de Potássio (KOH)

De modo geral, os eletrólitos utilizados em supercapacitores podem ser classificados em aquosos, orgânicos e líquidos iônicos. Eletrólitos aquosos apresentam elevada condutividade iônica e baixo custo, sendo amplamente empregados em estudos laboratoriais e em dispositivos pseudocapacitivos, embora apresentem limitação quanto à janela de potencial devido à decomposição da água. Eletrólitos orgânicos e líquidos iônicos, por sua vez, possibilitam janelas de potencial mais amplas, porém frequentemente apresentam maior toxicidade, inflamabilidade, menor condutividade iônica em temperatura ambiente e maior complexidade de processamento, o que pode restringir sua aplicação prática [27,71,73].

Neste trabalho, foi utilizado eletrólito aquoso de hidróxido de potássio (KOH), devido à sua elevada condutividade iônica, baixo custo e menor agressividade química aos eletrodos metálicos. Deve-se ressaltar que eletrólitos aquosos apresentam limitação quanto à janela de potencial, tipicamente restrita a valores em torno de 1 V, em função da decomposição da água [39]. Dessa forma, o KOH foi selecionado como a opção mais adequada para o desenvolvimento experimental deste estudo. A preparação do eletrólito é descrita detalhadamente no Capítulo 4.

3.5 Equipamentos e instrumentos

As caracterizações morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM), enquanto as análises estruturais foram conduzidas por difração de raios X (XRD), utilizando radiação Cu Kα (λ = 1,5406 Å), conforme metodologias amplamente estabelecidas na literatura [54–59].

3.6 Softwares e tratamento de dados

O tratamento e a análise dos dados experimentais foram realizados utilizando os softwares OriginPro®, X'Pert HighScore® e ZView®, de acordo com a técnica de caracterização empregada [63].

3.7 Considerações finais do Capítulo 3

Neste capítulo foram apresentados e discutidos os materiais e componentes empregados no desenvolvimento dos supercapacitores eletroquímicos investigados neste trabalho. Foram descritas as propriedades físico-químicas e funcionais dos principais constituintes dos eletrodos, incluindo os substratos condutores, os materiais ativos pseudocapacitivos, os aditivos condutores, os agentes ligantes e os eletrólitos, destacando-se o papel de cada um no desempenho eletroquímico dos dispositivos.

A escolha da espuma de níquel como eletrodo base foi fundamentada em sua elevada condutividade elétrica, alta porosidade tridimensional e compatibilidade com processos de deposição de materiais ativos, características que favorecem o transporte eletrônico e iônico durante os processos de carga e descarga. Os óxidos bimetálicos à base de níquel, cobalto e cobre foram selecionados como materiais ativos em função de seu comportamento pseudocapacitivo, associado à presença de múltiplos estados de oxidação e ao efeito sinérgico entre os íons metálicos, resultando em elevada atividade redox e potencial aplicação em supercapacitores de alto desempenho.

Adicionalmente, foi discutida a incorporação do nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) como material dopante, visando à melhoria da estabilidade estrutural, ao aumento da área superficial e à otimização do transporte de carga nos eletrodos. O uso de carbono ativado e fluoreto de polivinilideno (PVDF) como materiais auxiliares foi justificado com base em sua contribuição para a condutividade elétrica, porosidade e integridade mecânica dos revestimentos eletroquímicos.

O capítulo também abordou a escolha do eletrólito aquoso de hidróxido de potássio (KOH), considerando aspectos como condutividade iônica, custo, segurança e compatibilidade com os materiais eletrodos. A discussão dos diferentes tipos de eletrólitos disponíveis na literatura permitiu contextualizar a escolha adotada neste trabalho, ressaltando suas vantagens e limitações em relação a outras classes de eletrólitos.

Dessa forma, o conjunto de materiais e componentes apresentados neste capítulo estabelece a base conceitual e experimental necessária para os procedimentos descritos no Capítulo 4. A compreensão das propriedades e funções de cada material é essencial para a interpretação dos resultados de caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica apresentados nos capítulos subsequentes.

CAPÍTULO 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos, de forma detalhada, os procedimentos experimentais adotados para a síntese dos materiais ativos, a preparação dos eletrodos, a montagem das configurações eletroquímicas e a realização das caracterizações estruturais, morfológicas e eletroquímicas. A descrição minuciosa das etapas experimentais tem como objetivo garantir a reprodutibilidade dos resultados e permitir a comparação direta com dados reportados na literatura.

Os procedimentos foram desenvolvidos com base em metodologias previamente consolidadas para a obtenção de óxidos metálicos e compósitos carbonáceos aplicados a supercapacitores, com adaptações específicas relacionadas às condições de síntese, temperaturas de tratamento térmico e arquiteturas dos eletrodos [8,14,37,38,53]. Todos os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) do CEFET/RJ.

4.1 Síntese dos materiais ativos

Para a síntese dos materiais ativos e a preparação dos eletrodos foram utilizados reagentes comerciais de alta pureza (≥ 99,9%), adquiridos do fabricante Sigma-Aldrich. A pesagem dos reagentes foi realizada em balança analítica Shimadzu ATY224, apresentada na Figura 4.1(A). A homogeneização inicial dos precursores foi conduzida manualmente em almofariz e pistilo de ágata cerâmica. Os óxidos bimetálicos $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$ foram sintetizados na forma de compósitos dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) e posteriormente submetidos a tratamentos térmicos em três diferentes temperaturas: 350°C, 450°C e 550°C.

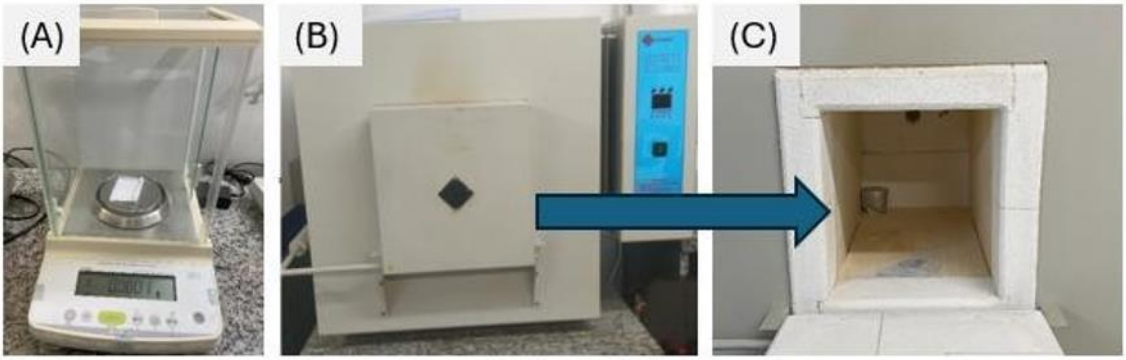


Figura 0.1 (A) Balança analítica Shimadzu ATY224; (B) forno mufla do LaFEA; (C) amostra posicionada no interior do forno Fonte: Do próprio autor (2026)

4.1.1 Preparação do nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4)

O g-C_3N_4 foi obtido por policondensação térmica da ureia (CH_4N_2O), seguindo metodologia amplamente reportada na literatura [30–32,49]. Inicialmente, a ureia foi pesada e transferida para um cadinho cerâmico, sendo submetida a tratamento térmico em forno mufla, sob atmosfera ambiente. O aquecimento foi realizado até a temperatura final de síntese, mantendo-se o patamar térmico por tempo suficiente para promover a decomposição térmica e a formação do nitreto de carbono grafítico. Após o resfriamento natural do forno até a temperatura ambiente, o material obtido foi macerado até a obtenção de um pó fino e homogêneo.

4.1.2 Preparação dos óxidos bimetálicos

Os óxidos bimetálicos $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$ foram obtidos a partir de precursores metálicos na forma de nitratos, utilizando ureia como agente precursor simultâneo para a formação do g-C_3N_4 e como combustível no processo térmico, conforme estratégias descritas em trabalhos prévios [37,38,53]. Os reagentes utilizados são apresentados na Figura 4.2.



Figura 0.2 Fotografia dos reagentes utilizados: (A) ureia (CH_4N_2O); (B) nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$); (C) nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$); (D) nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$); (E) hidróxido de potássio (KOH).
Fonte: Do próprio autor (2026)

4.1.3 Processo de dopagem com g-C_3N_4 e composição dos materiais

As proporções mássicas dos precursores foram definidas com base em levantamento bibliográfico e testes preliminares, visando à obtenção de materiais homogêneos e com desempenho eletroquímico adequado [4,5,8].

4.1.3.1 Compósito $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4

- 12 g de ureia (CH_4N_2O);
- 2,5 g de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$);
- 2,5 g de nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$).

4.1.3.2 Compósito $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4

- 12 g de ureia (CH_4N_2O);
- 2,5 g de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2$);
- 2,5 g de nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$).

4.1.3.3 Compósito $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4

- 12 g de ureia (CH_4N_2O);
- 2,5 g de nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$);
- 2,5 g de nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_2$).

Após a pesagem, os reagentes foram transferidos para um almofariz de ágata cerâmica e misturados manualmente até a obtenção de uma mistura visualmente homogênea, conforme exemplificado na Figura 4.3.



Figura 0.3 Mistura dos reagentes precursores em almofariz de ágata cerâmica
Fonte: Do próprio autor (2026)

Em seguida, procedeu-se à moagem mecânica da mistura até a obtenção de um material com aspecto pastoso (Figura 4.4A). O material foi então transferido para recipiente resistente a

altas temperaturas, selado com folha de alumínio e submetido ao tratamento térmico em forno mufla (Figura 4.4B).

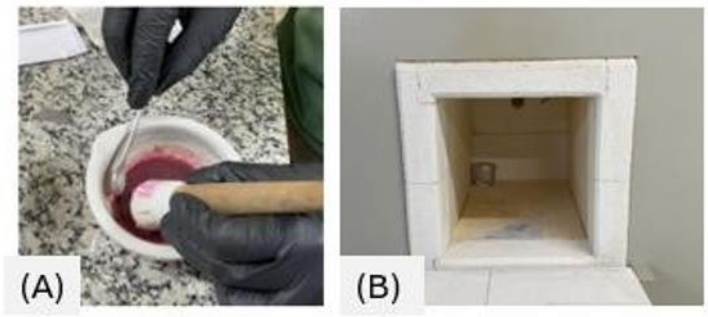


Figura 0.4 (A) Moagem Mecânica dos precursores; (B) Material selado no forno mufla
Fonte: Do próprio autor (2026)

O protocolo térmico consistiu em três etapas: aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura final (350°C, 450°C ou 550°C) a uma taxa de 2 °C·min^{-1}, manutenção nessa temperatura por 3 h e resfriamento controlado até 25 °C à mesma taxa. O perfil térmico é ilustrado na Figura 4.5.

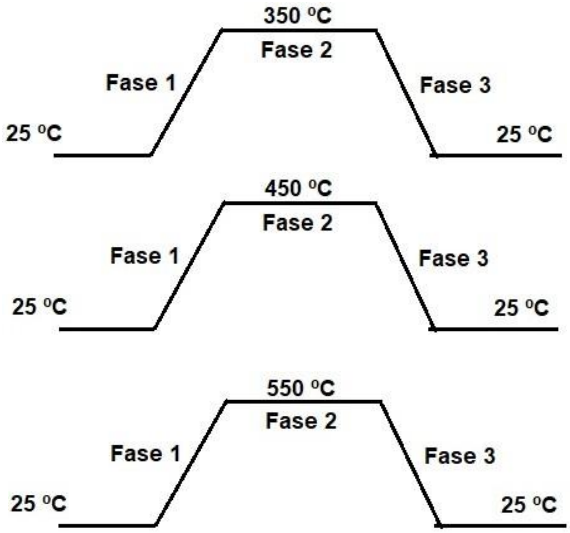


Figura 0.5 Representação esquemática das etapas do tratamento térmico no forno mufla
Fonte: Do próprio autor (2026)

Após o resfriamento, as amostras foram retiradas do forno (Figura 4.6A), novamente moídas em almofariz de ágata (Figura 4.6B) e acondicionadas em recipientes devidamente identificados (Figura 4.6C).

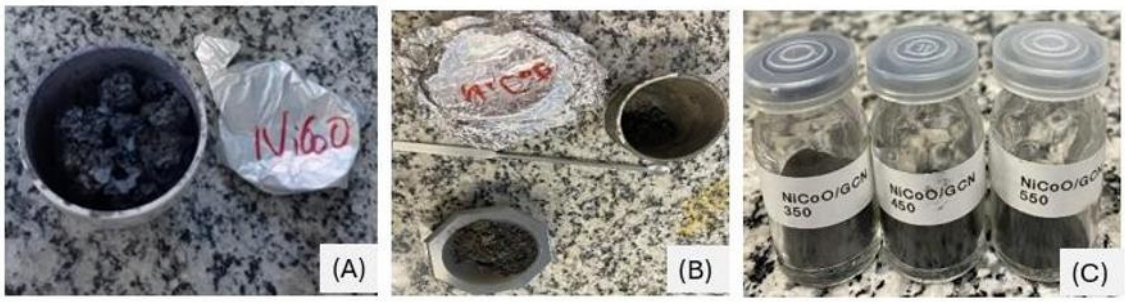


Figura 0.6 (A) Amostra $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 recém retirada do forno mufla; (B) Material após moagem final; (C) Materiais $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 Sintetizados nas Temperaturas de 350°C, 450°C E 550°C
Fonte: Do próprio autor (2026)

4.2 Preparação dos eletrodos

4.2.1 Tratamento da espuma de níquel

A espuma de níquel utilizada como eletrodo base foi adquirida da Sigma-Aldrich em placas de 20 × 20 cm² (Figura 4.7A). Os eletrodos foram cortados em formato retangular com dimensões de 1 × 3 cm (Figura 4.6B).

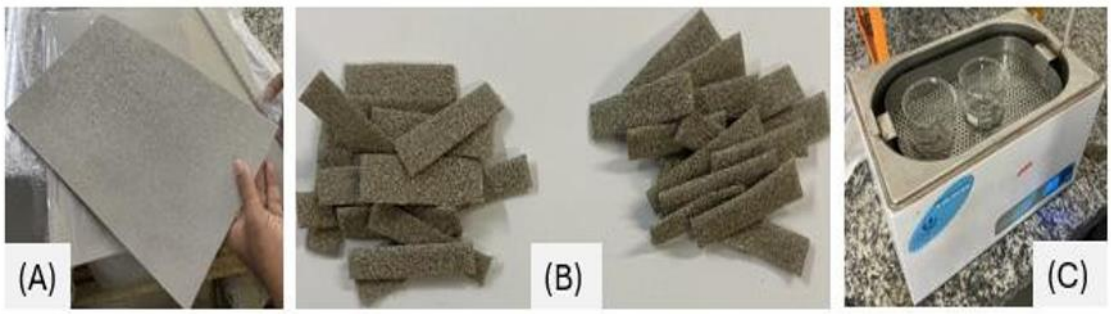


Figura 0.7 (A) Placa de espuma de Níquel; (B) Corte do eletrodo base; (C) Eletrodo imerso durante limpeza por Ultrassom.
Fonte: Do próprio autor (2026)

Os eletrodos base foram submetidos a limpeza por ultrassom (UltraCleaner 1400) em etapas sucessivas: solução de HCl 3 mol L^{-1} (30 min), álcool isopropílico (30 min) e acetona (30 min). Após a limpeza, os eletrodos foram secos em forno a 90 °C por 24 h.

4.2.2 Preparação do eletrólito

Foi utilizada solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) como eletrólito, em concentração de 6 mol L^{-1}, conforme amplamente empregado em supercapacitores

pseudocapacitivos [11,14,39]. Para o preparo da solução, 16,83 g de KOH foram dissolvidos em 50 mL de água destilada, sob agitação por ultrassom.

A massa do soluto foi calculada pela Equação (4.1):

$$m = V \times C \times MM \qquad (4.1)$$

onde V é o volume da solução (L), C é a concentração desejada (mol L^{-1}) e MM é a massa molar do KOH (56,11 g mol^{-1}).

4.2.3 Preparação do revestimento e deposição

O processo de fabricação dos revestimentos consistiu na mistura manual dos componentes na proporção mássica de 16:2:2, correspondendo a 16 mg do material ativo ($NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 ou $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4), 2 mg de carbono ativado e 2 mg de fluoreto de polivinilideno (PVDF). Inicialmente, os componentes sólidos foram transferidos para um almofariz de ágata e misturados manualmente até a obtenção de uma composição homogênea, conforme ilustrado na Figura 4.8(B).



Figura 0.8 (A) Revestimento Preparado; (B) Almofariz de Ágata e Pilão; (C) Deposição Mecânica do revestimento.
Fonte: Do próprio autor (2026)

Em seguida, a mistura sólida foi dispersa em 3 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP), formando uma pasta homogênea com consistência adequada para a deposição sobre o eletrodo base, conforme procedimentos amplamente reportados na literatura [39,48,52–54]. O revestimento preparado é apresentado na Figura 4.8(A).

A deposição do material ativo foi realizada por método mecânico, consistindo no espalhamento manual da pasta sobre a superfície da espuma de níquel previamente tratada, conforme mostrado na Figura 4.7(C). O revestimento foi aplicado em ambas as faces do eletrodo, recobrindo exclusivamente a região que permanece imersa no eletrólito durante os ensaios eletroquímicos.

Após a deposição, os eletrodos revestidos foram acondicionados em forno a 100 °C por um período de 24 h, promovendo a evaporação completa do solvente NMP e a fixação do revestimento ao eletrodo base. A massa média de material ativo depositado foi de aproximadamente 4 mg para todas as amostras, valor mantido constante independentemente da composição do material e da temperatura de tratamento térmico.

4.3 Configuração das células eletroquímicas

A avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos desenvolvidos neste trabalho foi realizada por meio de duas configurações experimentais distintas: a configuração de meia célula (três eletrodos) e a configuração de célula completa (dois eletrodos). A utilização dessas duas arquiteturas permite uma análise complementar do comportamento eletroquímico dos materiais, possibilitando tanto a investigação intrínseca do material ativo quanto a simulação do funcionamento de um dispositivo real de armazenamento de energia [2,22,55].

Enquanto a configuração de três eletrodos é amplamente empregada em estudos fundamentais, por permitir o controle preciso do potencial do eletrodo de trabalho, a configuração de dois eletrodos fornece uma avaliação mais realista do desempenho do supercapacitor como dispositivo integrado, incluindo as contribuições de ambos os eletrodos e do eletrólito [21,56].

4.3.1 Meia célula (três eletrodos)

Na configuração de meia célula, também denominada sistema de três eletrodos, o eletrodo em estudo é avaliado individualmente, permitindo a caracterização detalhada de suas propriedades eletroquímicas intrínsecas. Essa configuração é composta por três elementos principais: o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o contraeletrodo.

No presente trabalho, o eletrodo de trabalho correspondeu à espuma de níquel revestida com os materiais ativos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 ou $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4. Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl, enquanto o contraeletrodo consistiu em uma placa de platina, materiais amplamente empregados em estudos eletroquímicos devido à sua estabilidade e comportamento eletroquímico bem definido [21,39].

A principal vantagem da configuração de três eletrodos reside no fato de que o potencial do eletrodo de trabalho é controlado e medido em relação a um eletrodo de referência com potencial estável e conhecido. Dessa forma, é possível investigar, com elevada precisão, os

processos de oxidação e redução que ocorrem no material ativo, bem como determinar parâmetros fundamentais, tais como capacitância específica, comportamento pseudocapacitivo, resistência interna e estabilidade ciclística [22,55].

Além disso, nessa configuração, a corrente elétrica resultante dos processos eletroquímicos flui exclusivamente entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo, enquanto o eletrodo de referência não participa do transporte de corrente. Essa característica reduz interferências nos valores de potencial medidos e torna o sistema particularmente adequado para estudos comparativos entre diferentes materiais e condições experimentais [56].

Apesar de suas vantagens analíticas, a configuração de meia célula não representa fielmente o funcionamento de um supercapacitor real, uma vez que avalia apenas um dos eletrodos e desconsidera a interação eletroquímica completa entre dois materiais ativos distintos. Por esse motivo, os resultados obtidos nessa configuração devem ser interpretados como indicadores do desempenho intrínseco do material, e não como métricas absolutas do dispositivo final [2,21].

4.3.2 Célula completa (dois eletrodos)

Na configuração de célula completa, também denominada sistema de dois eletrodos, o dispositivo eletroquímico é montado de forma a se aproximar do funcionamento real de um supercapacitor. Nessa arquitetura, os eletrodos de referência e contraeletrodo são substituídos por um segundo eletrodo ativo, formando um sistema composto apenas por dois eletrodos separados por um eletrólito e, quando aplicável, por um separador poroso [22,57].

No presente trabalho, a célula completa foi montada utilizando dois eletrodos de espuma de níquel revestidos, permitindo a avaliação do desempenho eletroquímico do sistema como um todo. Nessa configuração, a diferença de potencial aplicada corresponde à soma das contribuições eletroquímicas de ambos os eletrodos, e a corrente elétrica circula diretamente entre eles, simulando as condições operacionais de um supercapacitor real [21,56].

A principal vantagem da configuração de dois eletrodos está relacionada à sua relevância prática, uma vez que os parâmetros obtidos como capacitância do dispositivo, densidade de energia, densidade de potência e estabilidade ciclística refletem de forma mais fiel o comportamento do supercapacitor em aplicações reais [22,55]. Além disso, essa configuração permite a avaliação de arquiteturas simétricas e assimétricas, possibilitando a otimização do desempenho por meio da combinação de materiais com naturezas eletroquímicas distintas [29,57].

Entretanto, diferentemente do sistema de três eletrodos, na configuração de célula completa não é possível controlar individualmente o potencial de cada eletrodo. Como consequência, a interpretação dos processos eletroquímicos torna-se mais complexa, uma vez que as contribuições dos eletrodos positivo e negativo estão acopladas. Ainda assim, essa configuração é indispensável para validar a aplicabilidade prática dos materiais desenvolvidos e confirmar sua viabilidade como dispositivos de armazenamento de energia [2,21].

A Figura 4.9 ilustra dois aspectos experimentais relevantes associados às etapas de caracterização eletroquímica e de tratamento térmico dos materiais desenvolvidos neste trabalho. Na Figura 4.9(a) é apresentada a configuração experimental utilizada para as medidas eletroquímicas em béquer, onde o eletrodo de trabalho revestido, o eletrodo de referência e o contra-eletrodo encontram-se imersos no eletrólito, permitindo a realização de ensaios de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica em configurações de meia célula ou célula completa, conforme descrito anteriormente. Essa montagem possibilita controle adequado das condições experimentais, garantindo boa reprodutibilidade das medidas.

Na Figura 4.9(b) observa-se um recipiente contendo a amostra durante a etapa de tratamento térmico, devidamente selado com folha de alumínio. Esse procedimento foi adotado com o objetivo de minimizar perdas de material por volatilização e reduzir a contaminação externa durante o processo de pirólise em forno mufla, assegurando maior controle da atmosfera local e maior uniformidade no tratamento térmico aplicado aos precursores.

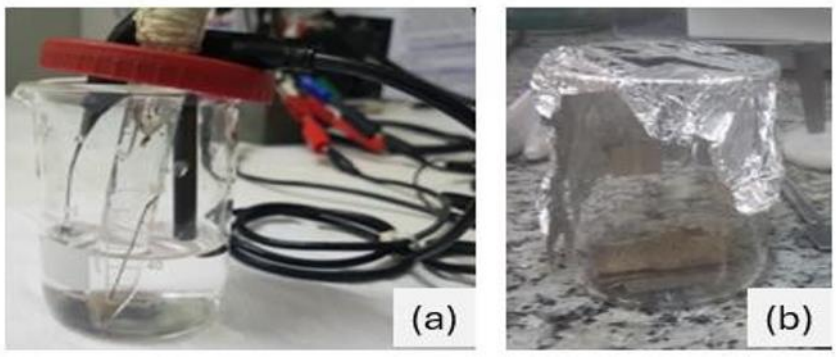


Figura 0.9 (A) Configuração experimental utilizada para as caracterizações eletroquímicas em béquer, com eletrodos imersos no eletrólito; (B) recipiente contendo a amostra selada com folha de alumínio durante a etapa de tratamento térmico em forno mufla, previamente à calcinação dos materiais
Fonte: Do próprio autor (2026)

4.4 Considerações finais do Capítulo 4

Neste capítulo foram apresentados, de forma sistemática e detalhada, os procedimentos experimentais empregados no desenvolvimento dos eletrodos e dispositivos eletroquímicos investigados neste trabalho. Foram descritas as etapas de síntese dos materiais ativos à base de óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4), incluindo a definição das composições precursoras, os processos de moagem mecânica e os tratamentos térmicos realizados em diferentes temperaturas, visando à obtenção de materiais com propriedades estruturais e eletroquímicas controladas.

Adicionalmente, foram detalhados os procedimentos adotados para a preparação dos eletrodos, abrangendo o tratamento prévio da espuma de níquel, a formulação dos revestimentos eletroquímicos e os métodos de deposição do material ativo. A escolha dos componentes do revestimento, bem como das proporções mássicas empregadas, foi fundamentada em metodologias consolidadas na literatura, garantindo reprodutibilidade experimental e comparabilidade com estudos previamente reportados.

O capítulo também contemplou a preparação do eletrólito aquoso de hidróxido de potássio, selecionado em função de sua elevada condutividade iônica e compatibilidade com os materiais eletrodos utilizados, bem como a descrição das configurações eletroquímicas adotadas para a avaliação dos dispositivos. A utilização das configurações de meia célula e célula completa possibilita uma análise complementar do comportamento eletroquímico, permitindo tanto a investigação das propriedades intrínsecas dos materiais quanto a avaliação do desempenho do sistema como um dispositivo integrado.

Dessa forma, os procedimentos experimentais descritos neste capítulo estabelecem a base metodológica necessária para a interpretação dos resultados apresentados nos capítulos subsequentes. No Capítulo 5 são descritas as técnicas de caracterização empregadas, enquanto o Capítulo 6 é dedicado à análise e discussão dos resultados obtidos a partir dos ensaios estruturais, morfológicos e eletroquímicos.

CAPÍTULO 5 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais eletroativos desenvolvidos neste trabalho é fundamental para estabelecer correlações consistentes entre as propriedades morfológicas, composicionais, estruturais e eletroquímicas dos eletrodos e o desempenho final dos supercapacitores. Parâmetros como a homogeneidade do revestimento, a aderência ao substrato, a distribuição dos elementos químicos, a formação de fases cristalinas e as resistências internas do sistema exercem influência direta sobre os mecanismos de armazenamento de carga, a eficiência do transporte iônico e eletrônico e a estabilidade do dispositivo ao longo dos ciclos de operação.

Para uma análise integrada desses aspectos, foram empregadas técnicas complementares de caracterização. A avaliação morfológica e superficial foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, associada à microanálise por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), permitindo a investigação detalhada da topografia, da porosidade, da uniformidade do recobrimento e da composição elementar da superfície dos eletrodos. A caracterização estrutural por difração de raios X (XRD) foi utilizada para identificar as fases cristalinas formadas, avaliar o grau de cristalinidade dos materiais e investigar o efeito da temperatura de tratamento térmico na formação dos óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi avaliado tanto em configuração de meia célula (três eletrodos) quanto em célula completa (dois eletrodos), empregando técnicas amplamente consolidadas na literatura para sistemas de armazenamento de energia. As medidas de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica permitiram analisar os mecanismos de armazenamento de carga, as perdas ôhmicas do sistema, a cinética de transferência de carga e a estabilidade eletroquímica dos eletrodos. O conjunto dessas técnicas fornece a base metodológica necessária para a interpretação e a discussão dos resultados apresentados no capítulo subsequente.

Síntese das técnicas de caracterização empregadas:

No presente trabalho, foram utilizadas técnicas complementares de caracterização estrutural, morfológica, composicional e eletroquímica, conforme descrito a seguir:

Caracterizações estruturais e morfológicas:

- Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM);
- Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS);
- Difração de raios X (XRD).

Caracterizações eletroquímicas:

- Voltametria cíclica (CV);
- Análise da variação da taxa de varredura (scan rate, SR);
- Carga e descarga galvanostática (CDG);
- Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

A avaliação da performance eletroquímica dos eletrodos foi realizada por meio do cálculo da capacitância específica. Os procedimentos de determinação, bem como a análise e discussão dos resultados experimentais obtidos a partir dessas técnicas, são apresentados de forma detalhada no Capítulo 6.

5.1 Topologia experimental

A definição adequada da topologia experimental é fundamental para a realização de caracterizações eletroquímicas confiáveis, uma vez que a configuração da célula influencia diretamente os parâmetros medidos e a interpretação dos resultados. Neste trabalho, foram empregadas duas topologias distintas: a configuração de três eletrodos (meia célula) e a configuração de dois eletrodos (célula completa).

A topologia de três eletrodos foi utilizada prioritariamente para investigar o comportamento eletroquímico intrínseco dos materiais ativos, permitindo o controle preciso do potencial do eletrodo de trabalho. Já a configuração de dois eletrodos foi empregada para avaliar o desempenho do sistema em condições mais próximas de um dispositivo real de supercapacitor, considerando simultaneamente os efeitos dos dois eletrodos e do eletrólito.

5.1.1 Meia célula (sistema de três eletrodos)

As medidas eletroquímicas em configuração de três eletrodos, também denominada meia célula, foram realizadas com o auxílio de um potenciostato, que controla o potencial do eletrodo de trabalho (WE) em relação a um eletrodo de referência (RE), enquanto a corrente elétrica circula entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (CE).

O eletrodo de trabalho é o elemento de interesse da análise e, neste estudo, corresponde ao eletrodo de espuma de níquel revestido com o material ativo sintetizado. É nesse eletrodo que ocorrem os processos de oxidação e redução associados aos mecanismos de armazenamento de carga, sendo sua resposta eletroquímica diretamente relacionada às propriedades do revestimento depositado.

O eletrodo de referência tem como função fornecer um potencial estável e bem definido, em relação ao qual o potencial do eletrodo de trabalho é controlado e medido. O potencial desse eletrodo depende exclusivamente de sua composição química e da temperatura do meio, permanecendo constante durante as medições. Exemplos clássicos de eletrodos de referência incluem Ag/AgCl (+0,222 V), calomelano saturado (+0,268 V) e Hg/HgO (+0,165 V), com potenciais referenciados ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) a 25 °C.

O contra-eletrodo, também denominado eletrodo auxiliar, tem como principal função permitir a circulação da corrente elétrica no sistema, fechando o circuito eletroquímico. Para não limitar os processos que ocorrem no eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo deve apresentar elevada condutividade elétrica e grande área superficial, sendo comumente confeccionado em materiais como platina, ouro ou carbono vítreo.

Na configuração de três eletrodos, o potenciostato atua como um amplificador operacional que ajusta automaticamente a resistência efetiva do circuito, de modo que a corrente flua entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, mantendo constante o potencial do eletrodo de referência [39]. Esse arranjo evita a polarização do eletrodo de referência e garante maior precisão e confiabilidade às medições eletroquímicas. A corrente registrada no sistema corresponde, portanto, aos processos eletroquímicos associados exclusivamente ao material ativo do eletrodo de trabalho.

Para minimizar os efeitos da resistência da solução eletrolítica (queda ôhmica), o contra-eletrodo deve ser posicionado o mais próximo possível do eletrodo de trabalho. Essa topologia é particularmente adequada para estudos fundamentais de materiais eletroativos, pois permite isolar o comportamento eletroquímico do eletrodo de interesse, fornecendo informações detalhadas sobre cinética, reversibilidade e mecanismos de armazenamento de carga.

A representação esquemática do sistema de três eletrodos utilizado neste trabalho é apresentada na Figura 5.1. Na configuração de três eletrodos, utilizou-se uma placa de platina como contrae-letrodo, com área superior à do eletrodo de trabalho, a fim de garantir que sua contribuição ao processo eletroquímico não fosse limitante. Esse contra-eletrodo foi disposto em frente ao eletrodo de trabalho e mantido a uma distância mínima dele, de forma a reduzir a queda ôhmica no eletrólito e favorecer a condução eficiente da corrente durante os ensaios.

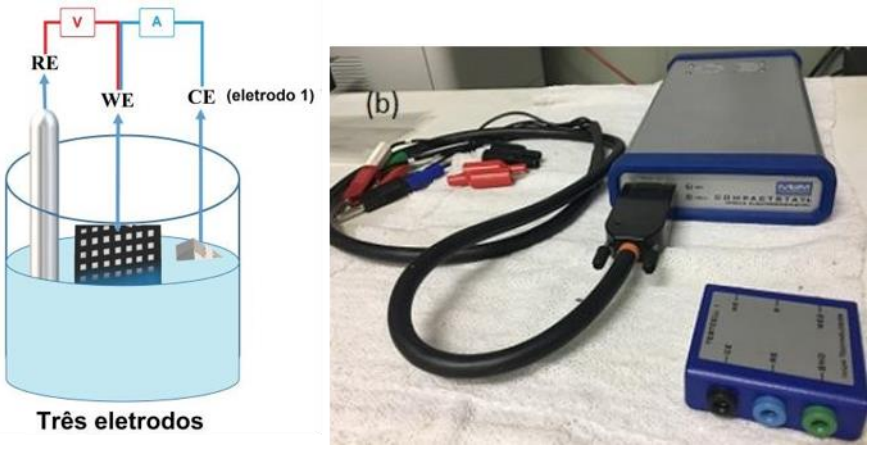


Figura 0.1 (A) Topologia do sistema a três eletrodos, onde WE corresponde ao eletrodo de trabalho, CE ao contraeletrodo e RE ao eletrodo de referência [39] e (B) Potenciostato ivium compactstat.h utilizado nos processos de deposição e na caracterização eletroquímica
Fonte: Do próprio autor (2026)

5.1.2 Célula completa (sistema de dois eletrodos)

A configuração de dois eletrodos, também denominada célula completa, consiste na aplicação do potencial diretamente entre os dois eletrodos que compõem o dispositivo, sendo a corrente elétrica estabelecida exclusivamente entre eles. Diferentemente da topologia de três eletrodos, não há a presença de um eletrodo de referência independente, de modo que a resposta eletroquímica registrada corresponde ao comportamento combinado dos dois eletrodos e do eletrólito.

Na configuração de célula completa, o sistema é composto por dois eletrodos ativos imersos no eletrólito, sem a presença de um eletrodo de referência independente. Nesse arranjo, o potencial aplicado corresponde à diferença de potencial total entre os dois eletrodos, enquanto a corrente circula exclusivamente entre eles. Dessa forma, essa configuração permite avaliar o dispositivo em condições mais próximas daquelas observadas em uma aplicação real de supercapacitor.

Dependendo da natureza dos materiais empregados, a célula completa pode representar um supercapacitor simétrico, quando ambos os eletrodos são constituídos do mesmo material eletroativo, ou um supercapacitor assimétrico, quando os eletrodos apresentam naturezas eletroquímicas distintas, mas ambos capazes de armazenar carga. No presente trabalho, essa configuração foi utilizada para avaliar dispositivos assimétricos, mais representativos de aplicações práticas em armazenamento de energia.

Embora a ausência de um eletrodo de referência impeça o controle individual do potencial de cada eletrodo, a topologia de dois eletrodos apresenta elevada relevância prática, pois permite uma avaliação mais realista do funcionamento do supercapacitor como dispositivo. Nessa condição, parâmetros globais como capacitância total, densidade de energia, densidade de potência e estabilidade ciclística podem ser determinados de forma direta, refletindo o desempenho do sistema em condições próximas às de operação real [5,6,72].

Uma limitação inerente a essa configuração está associada ao fato de que a corrente medida durante os ensaios percorre ambos os eletrodos, tornando a resposta eletroquímica dependente das propriedades combinadas do sistema, incluindo a resistência da solução eletrolítica e as resistências de contato. Variações significativas nesses parâmetros podem influenciar o controle do potencial e a interpretação dos resultados. Ainda assim, a configuração de dois eletrodos é amplamente empregada na literatura para validação do desempenho global de supercapacitores e comparação entre diferentes arquiteturas de dispositivos [8,9,22].

Neste estudo, a topologia de dois eletrodos foi utilizada de forma complementar às medições em meia célula, permitindo correlacionar o comportamento eletroquímico intrínseco dos materiais ativos com o desempenho do sistema completo, aproximando os resultados experimentais das condições reais de aplicação de supercapacitores. A representação esquemática da célula completa utilizada neste trabalho é apresentada na Figura 5.2.

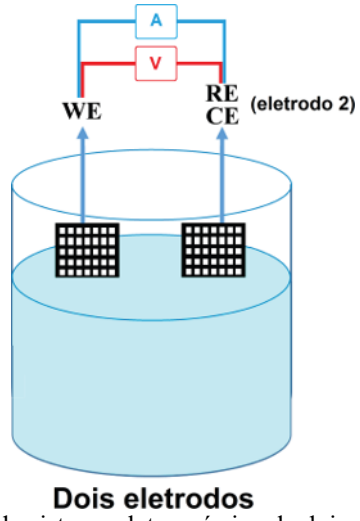


Figura 0.2 Representação esquemática do sistema eletroquímico de dois eletrodos (célula completa), no qual o potencial é aplicado diretamente entre os dois eletrodos do dispositivo, e a corrente circula exclusivamente entre eles [39].
Fonte: Do próprio autor (2026)

5.2 Caracterização estrutural

5.2.1 Difração de Raios X (XRD)

A caracterização estrutural dos materiais ativos sintetizados foi realizada por difração de raios X (XRD), com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes, verificar a formação da estrutura do tipo espinélio associada aos óxidos bimetálicos $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$, bem como avaliar possíveis alterações estruturais decorrentes da dopagem com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) e do tratamento térmico aplicado.

As análises de XRD foram conduzidas em um difratômetro de raios X (modelo e fabricante), operando com radiação Cu Kα (λ = 1,5406 Å), sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram registrados na faixa angular de 2θ e tempo de contagem ajustado de modo a garantir adequada relação sinal–ruído. Antes das medidas, as amostras em pó foram maceradas em almofariz de ágata, assegurando homogeneidade granulométrica e minimizando efeitos de orientação preferencial.

A identificação das fases cristalinas foi realizada por meio da comparação dos picos de difração experimentais com padrões cristalográficos disponíveis na base de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD–PDF). Essa análise permitiu confirmar a formação das fases espinélio esperadas, bem como verificar a eventual presença de fases secundárias e avaliar o grau de cristalinidade dos materiais em função da temperatura de tratamento térmico.

Os difratogramas obtidos e a discussão detalhada dos resultados estruturais são apresentados no Capítulo 6, onde são analisados os efeitos da composição química, da dopagem com g-C_3N_4 e das diferentes temperaturas de calcinação sobre a estrutura cristalina dos materiais sintetizados.

5.3 Caracterização morfológica

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FESEM)

A microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) foi empregada para a caracterização morfológica dos eletrodos revestidos, com o objetivo de investigar a microestrutura superficial, a homogeneidade do revestimento e a aderência do material ativo à espuma de níquel utilizada como eletrodo base. Essa técnica possibilita a obtenção de imagens com elevada resolução espacial, permitindo a análise detalhada da topografia do material e da distribuição do revestimento ao longo da superfície do eletrodo.

As análises por FESEM foram realizadas em diferentes ampliações, de modo a avaliar tanto a cobertura global do eletrodo quanto características locais do revestimento, como a presença de aglomerações, a porosidade da superfície e eventuais descontinuidades. A partir dessas imagens, tornou-se possível comparar a morfologia dos eletrodos em função do tipo de óxido bimetálico empregado e da temperatura de tratamento térmico aplicada durante a síntese dos materiais.

A Figura 5.3 apresenta os equipamentos utilizados para as caracterizações morfológica e estrutural realizadas neste trabalho. Os resultados obtidos por FESEM são apresentados e discutidos no Capítulo 6, onde são correlacionados com o desempenho eletroquímico dos eletrodos analisados.

5.4 Caracterização composicional

5.4.1 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, foi utilizada para a caracterização composicional dos eletrodos revestidos. Essa técnica permite a identificação qualitativa e a análise semiquantitativa dos

elementos químicos presentes na superfície do material, sendo particularmente útil para a verificação da composição dos revestimentos eletroativos.

As análises por EDS foram empregadas para confirmar a presença dos elementos constituintes dos óxidos bimetálicos (Ni, Co e Cu), bem como do nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) e da espuma de níquel utilizada como eletrodo base. Adicionalmente, os mapas elementares obtidos permitiram avaliar a distribuição espacial desses elementos sobre a superfície do eletrodo, fornecendo informações relevantes acerca da homogeneidade do revestimento e da eficiência do processo de deposição do material ativo.

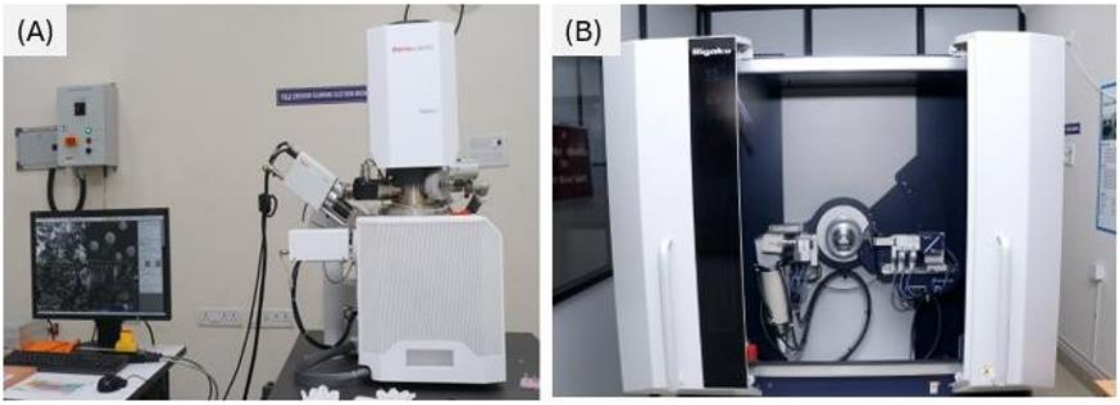


Figura 0.3 (A) Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (FESEM); (B) Difratômetro de Raios X Rigaku Última IV utilizado para as análises de XRD na Vels University, Chennai, Tamil Nadu, India
Fonte: Do próprio autor (2026)

5.5 Técnicas eletroquímicas

5.5.1 Considerações gerais

A aplicação de um potencial ou de uma corrente elétrica a um sistema eletroquímico permite induzir e monitorar as reações que ocorrem no material ativo, possibilitando a investigação dos mecanismos de armazenamento de carga, bem como dos processos de transporte de íons e elétrons. Dessa forma, diferentes técnicas de caracterização eletroquímica podem ser empregadas para fornecer informações quantitativas e qualitativas sobre o desempenho dos eletrodos.

As caracterizações eletroquímicas realizadas neste trabalho permitem avaliar parâmetros fundamentais para a aplicação dos materiais em supercapacitores, tais como capacitância específica, resposta em diferentes regimes de corrente e potencial, resistência interna do sistema, cinética de transferência de carga e estabilidade eletroquímica. Além disso,

essas análises possibilitam comparar o desempenho dos diferentes óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico sintetizados em distintas temperaturas.

5.5.2 Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica (CV) foi empregada como uma das principais técnicas para investigar os mecanismos de armazenamento de carga e o comportamento eletroquímico dos eletrodos desenvolvidos neste trabalho. Essa técnica consiste na varredura linear e cíclica do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho dentro de uma janela de potencial predefinida, enquanto a corrente resultante é registrada em função do potencial.

As curvas de voltametria cíclica fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre os processos eletroquímicos envolvidos, permitindo identificar contribuições de capacitância de dupla camada elétrica (EDLC) e de pseudocapacitância faradaica. Em sistemas puramente capacitivos, as curvas de CV apresentam formato aproximadamente retangular, enquanto a presença de picos redox bem definidos indica a ocorrência de reações faradaicas rápidas e reversíveis associadas à pseudocapacitância [7,8,16,17].

Os ensaios de CV foram realizados em diferentes janelas de potencial e em diversas taxas de varredura, possibilitando a avaliação da reversibilidade dos processos eletroquímicos, da estabilidade do material ativo e da influência da cinética de transporte iônico no desempenho do eletrodo. A manutenção do formato das curvas com o aumento da taxa de varredura é indicativa de boa resposta em altas potências e baixa resistência interna do sistema [9,22].

Além disso, a área delimitada pelas curvas de CV é proporcional à carga armazenada durante o processo eletroquímico, sendo frequentemente utilizada como um indicativo preliminar da capacitância do eletrodo. Dessa forma, a voltametria cíclica constitui uma ferramenta fundamental para a análise comparativa do desempenho eletroquímico dos materiais estudados [11,12].

As medições foram realizadas utilizando um potenciostato, podendo-se empregar tanto a configuração de meia célula (três eletrodos) quanto a configuração de célula completa (dois eletrodos), conforme descrito nas Seções 5.1.1 e 5.1.2, respectivamente.

A técnica de voltametria cíclica também auxilia na classificação do tipo de supercapacitor. A Figura 5.4 apresenta uma representação esquemática dos perfis típicos de CV associados a diferentes mecanismos de armazenamento de carga: (a) comportamento capacitivo ideal, caracterizado por um voltamograma de formato aproximadamente retangular; (b) supercapacitor de dupla camada elétrica (EDLC), com variações suaves da corrente associadas

ao armazenamento eletrostático; e (c) supercapacitor pseudocapacitivo, caracterizado pela presença de picos de oxidação e redução decorrentes de reações faradaicas reversíveis [27,43].

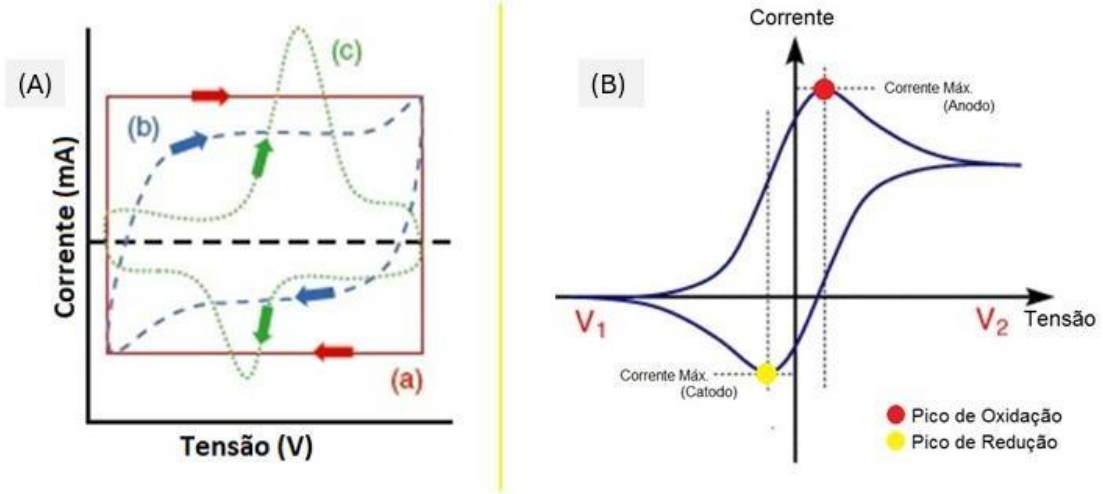


Figura 0.4 Representação esquemática dos perfis típicos de voltametria cíclica (CV) aplicados à classificação de supercapacitores [27,43,48].
Fonte: Do próprio autor (2026)

Em materiais pseudocapacitivos, a presença de picos anódicos e catódicos no voltamograma está associada a reações redox reversíveis que ocorrem dentro de uma região denominada janela de potencial. A separação entre os potenciais dos picos de oxidação e redução fornece informações sobre a cinética dos processos faradaicos envolvidos no carregamento e descarregamento do eletrodo [43].

5.6 Carga e descarga galvanostática (CDG)

Os ensaios de carga e descarga galvanostática (CDG) foram realizados com o objetivo de avaliar quantitativamente a capacitância específica, a eficiência coulômbica e a estabilidade eletroquímica dos eletrodos. Essa técnica baseia-se na aplicação de correntes constantes durante os processos de carga e descarga, registrando-se a variação do potencial em função do tempo.

As curvas potencial e tempo obtidas por CDG fornecem informações diretas sobre o comportamento capacitivo do sistema. Em supercapacitores ideais, essas curvas apresentam formato aproximadamente linear e simétrico entre carga e descarga, indicando alta reversibilidade e baixas perdas energéticas [7,72].

5.6.1 Cálculo da capacitância específica

A avaliação da performance eletroquímica dos eletrodos foi realizada por meio do cálculo da capacitância específica, utilizando os dados obtidos a partir das curvas de carga e descarga galvanostática (CDG) e das medidas de voltametria cíclica (CV). A capacitância específica é um parâmetro fundamental para a caracterização de supercapacitores, pois permite normalizar a capacidade de armazenamento de carga em função da massa do material ativo, possibilitando a comparação entre diferentes eletrodos e condições experimentais.

5.6.2 Cálculo da capacitância específica a partir de carga e descarga galvanostática

A partir das curvas de carga e descarga galvanostática, a capacitância específica Cs foi determinada considerando a região linear da curva de descarga, de acordo com a Equação (5.1):

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \qquad (5.1)$$

onde:

- I é a corrente aplicada (A);
- Δt é o tempo de descarga (s), obtido a partir da região linear da curva;
- m é a massa do material ativo depositado no eletrodo (g);
- ΔV é a variação de potencial durante a descarga (V), excluindo a queda ôhmica inicial (*IR drop*).

A presença do *IR drop* nas curvas de CDG está associada à resistência série equivalente do sistema, incluindo contribuições da resistência do eletrólito, do material ativo e das interfaces eletrodo/coletor de corrente. Valores reduzidos de *IR drop* indicam menor resistência interna e melhor desempenho eletroquímico [4,65].

Os ensaios de CDG também foram empregados para avaliar a estabilidade ciclística dos eletrodos, por meio da repetição de ciclos sucessivos de carga e descarga. A manutenção da capacitância ao longo de um elevado número de ciclos é um indicativo da integridade estrutural do material ativo e da robustez do eletrodo para aplicações em supercapacitores [8,72].

A Figura 5.5 ilustra, de forma esquemática, curvas típicas de CDG associadas a supercapacitores EDLC e pseudocapacitivos:

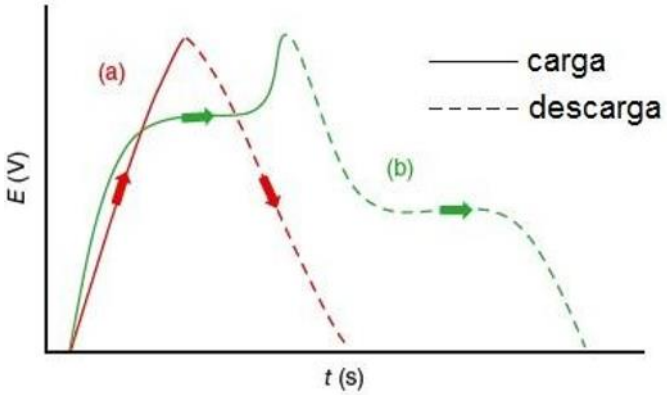


Figura 0.5 Curvas típicas de carga e descarga galvanostática para supercapacitores do tipo (a) EDLC e (b) pseudocapacitivo [27].
Fonte: Do próprio autor (2026)

A exclusão da queda ôhmica inicial foi realizada a partir da identificação do salto instantâneo de potencial observado no início da curva de descarga galvanostática, associado à resistência série equivalente do sistema. Esse trecho inicial foi desconsiderado no cálculo da capacitância específica, utilizando-se apenas a região subsequente da descarga, na qual o comportamento do potencial reflete predominantemente os processos de armazenamento e liberação de carga do material ativo. Dessa forma, evitou-se a superestimação da queda de potencial efetivamente relacionada ao eletrodo, obtendo-se um valor mais representativo da resposta eletroquímica do sistema.

5.6.3 Cálculo da capacitância específica a partir de voltametria cíclica

A capacitância específica também foi estimada a partir das curvas de voltametria cíclica, considerando a integral da corrente em função do potencial dentro da janela de operação eletroquímica. O cálculo foi realizado conforme a Equação (5.2):

$$C_s = \frac{1}{mv\Delta V}\int_{V_1}^{V_2} I\,(V)\,dV \qquad (5.2)$$

onde:

- $I(V)$, é a corrente registrada em função do potencial (A);
- ν, é a taxa de varredura (V s−1);

- $\Delta V = V2 - V1$, corresponde à janela de potencial utilizada;
- m, é a massa do material ativo (g).

Esse método permite avaliar a contribuição global dos processos capacitivos e pseudocapacitivos ao longo da janela de potencial, sendo particularmente útil para a análise do efeito da taxa de varredura sobre o desempenho eletroquímico dos eletrodos.

5.6.4 Considerações experimentais e normalização dos dados

Em todos os cálculos, a massa do material ativo considerada correspondeu exclusivamente à massa efetivamente depositada sobre o eletrodo base, previamente determinada por diferença de massa antes e após o revestimento. Os valores de capacitância específica apresentados ao longo do trabalho representam as medições realizadas no laboratório.

Os valores de capacitância específica obtidos a partir dessas medidas são apresentados e discutidos detalhadamente no Capítulo 6, permitindo a comparação sistemática do desempenho eletroquímico dos diferentes materiais estudados.

5.7 Variação da taxa de varredura (Scan Rate, SR)

A variação da taxa de varredura (scan rate, SR) foi utilizada para investigar a dependência da resposta eletroquímica dos eletrodos em função da velocidade de varredura do potencial. Essa análise permite distinguir a contribuição relativa de processos controlados por fenômenos superficiais rápidos e por processos limitados por difusão iônica no interior do material ativo. Em sistemas capacitivos ideais, a corrente (i) apresenta uma relação linear com a taxa de varredura (ν), conforme a Equação (5.3):

$$i = C\,\nu \qquad (5.3)$$

onde C corresponde à capacitância do eletrodo e ν à taxa de varredura. Esse comportamento é típico de processos dominados por capacitância de dupla camada ou pseudocapacitância superficial [16,18].

Por outro lado, quando os processos eletroquímicos são controlados por difusão, a corrente de pico apresenta dependência com a raiz quadrada da taxa de varredura, conforme descrito pela equação (5.4) de Randles–Ševčík [63]:

$$i_p = (2{,}69 \times 10^5)\, n^{3/2} A D^{1/2} C\, \nu^{1/2} \qquad (5.4)$$

onde n é o número de elétrons transferidos, A a área eletroativa, D o coeficiente de difusão, C a concentração da espécie eletroativa e ν a taxa de varredura.

A análise da dependência da corrente com a taxa de varredura permite, portanto, inferir sobre a cinética dos processos envolvidos, a acessibilidade das áreas eletroativas e o transporte iônico no interior do revestimento. Materiais que mantêm resposta quase linear da corrente com a taxa de varredura mesmo em valores elevados de ν apresentam comportamento favorável para aplicações que exigem alta densidade de potência [18,22].

5.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) foi empregada neste trabalho para investigar os processos de transporte de carga, as resistências internas do sistema e o comportamento capacitivo dos eletrodos desenvolvidos. Essa técnica baseia-se na aplicação de um sinal de potencial alternado de pequena amplitude ao sistema eletroquímico, em torno de um potencial de equilíbrio, e na medição da resposta em corrente ao longo de uma ampla faixa de frequências.

A impedância eletroquímica (Z) é uma grandeza complexa que relaciona o potencial aplicado (E) e a corrente resultante (I), sendo expressa pela Equação (5.5):

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \qquad (5.5)$$

onde ω é a frequência angular do sinal aplicado ($\omega = 2\pi f$). A impedância pode ser decomposta em uma parte real (Z') e uma parte imaginária (Z''), conforme a Equação (5.6):

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \qquad (5.6)$$

sendo j a unidade imaginária. Essa representação permite a análise detalhada dos diferentes fenômenos eletroquímicos que contribuem para a resposta do sistema em distintas escalas de tempo.

Os dados de impedância foram tratados utilizando o software Ivium, permitindo a obtenção do diagrama de Nyquist, apresentado esquematicamente na Figura 5.6. A interpretação desses diagramas é frequentemente realizada por meio de circuitos elétricos equivalentes, sendo o circuito de Randles um dos modelos mais utilizados para representar sistemas eletroquímicos.

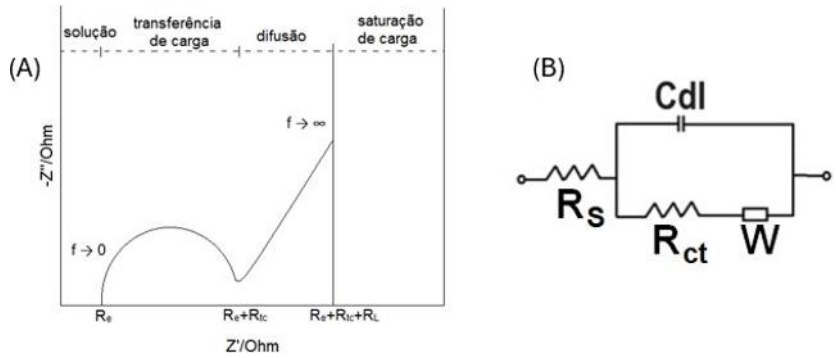


Figura 0.6 Diagrama de Nyquist ideal no plano da impedância complexa; (B) circuito elétrico equivalente do tipo Randles[39].
Fonte: Do próprio autor (2026)

Os resultados de EIS foram analisados principalmente por meio de diagramas de Nyquist, nos quais a parte imaginária da impedância (−Z'') é plotada em função da parte real (Z'), e por diagramas de Bode, que apresentam o módulo da impedância |Z| e o ângulo de fase em função da frequência. Cada região desses diagramas está associada a processos físicos específicos, como condução iônica no eletrólito, transferência de carga na interface eletrodo–eletrólito e armazenamento capacitivo [63,72].

No diagrama de Nyquist, a interseção da curva com o eixo real em altas frequências está associada à resistência da solução eletrolítica (R_s), que inclui contribuições do eletrólito, dos contatos elétricos e do coletor de corrente. O semicírculo observado em frequências intermediárias está relacionado à resistência de transferência de carga (R_ct) e à capacitância interfacial, refletindo os processos faradaicos que ocorrem na interface eletrodo–eletrólito. Já a região de baixas frequências, caracterizada por uma linha inclinada ou aproximadamente vertical, está associada ao comportamento capacitivo do sistema e à difusão iônica no interior do material ativo [4,63,65].

Para supercapacitores ideais, espera-se que a região de baixas frequências apresente comportamento próximo a uma linha vertical no diagrama de Nyquist, indicando resposta predominantemente capacitiva. Desvios desse comportamento podem estar relacionados a limitações de difusão, heterogeneidade do revestimento ou resistências internas elevadas.

A interpretação quantitativa dos dados de EIS pode ser realizada por meio do ajuste a circuitos elétricos equivalentes, que representam o sistema eletroquímico como uma combinação de resistências, capacitores ideais e elementos de fase constante (Constant Phase Element, CPE). O uso de CPEs é particularmente relevante para descrever sistemas reais, nos quais a rugosidade superficial, a porosidade e a distribuição não uniformes de sítios eletroativos resultam em desvios do comportamento capacitivo ideal [63,64].

Nesta tese, a técnica de EIS foi utilizada de forma complementar às medidas de voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática, permitindo uma avaliação mais abrangente do desempenho eletroquímico dos eletrodos. A análise dos parâmetros extraídos a partir dos espectros de impedância possibilitou correlacionar as propriedades estruturais e morfológicas dos materiais com sua resposta eletroquímica, contribuindo para a compreensão dos mecanismos de armazenamento de carga e das perdas resistivas no sistema. Os resultados obtidos por EIS são apresentados e discutidos detalhadamente no Capítulo 6.

5.9 Tratamento e análise de dados

O tratamento e a análise dos dados experimentais obtidos a partir das técnicas de caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica foram realizados de forma sistemática, com o objetivo de assegurar a confiabilidade, a reprodutibilidade e a correta interpretação dos resultados. Para isso, foram adotados procedimentos padronizados de processamento de dados, aliados ao uso de softwares específicos, conforme a técnica empregada.

Os dados provenientes das análises de difração de raios X (XRD) foram tratados utilizando o software X'Pert HighScore®, empregado para a identificação das fases cristalinas, indexação dos picos de difração e comparação dos padrões experimentais com os bancos de dados cristalográficos do International Centre for Diffraction Data (ICDD – PDF). Quando necessário, foram aplicadas correções de linha de base e normalizações de intensidade, permitindo a comparação entre amostras submetidas a diferentes condições de tratamento térmico.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) foram analisadas de forma qualitativa, visando à avaliação da morfologia superficial,

da porosidade, da homogeneidade do revestimento e da aderência do material ativo ao eletrodo base. As análises composicionais por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foram utilizadas para a identificação dos elementos constituintes dos eletrodos e para a obtenção de mapas elementares, possibilitando a verificação da distribuição espacial dos elementos químicos na superfície dos materiais analisados.

Os dados eletroquímicos, obtidos por voltametria cíclica (CV), carga e descarga galvanostática (CDG) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), foram tratados utilizando os softwares OriginPro® e IviumSoft®, que permitiram a organização, o processamento e a representação gráfica das curvas eletroquímicas. As curvas de voltametria cíclica foram analisadas quanto à forma, simetria e presença de picos redox, enquanto as curvas de carga e descarga galvanostática foram utilizadas para o cálculo da capacitância específica, da eficiência coulômbica e da estabilidade eletroquímica dos eletrodos.

Os espectros de impedância eletroquímica foram analisados por meio de diagramas de Nyquist e Bode, sendo ajustados a circuitos elétricos equivalentes, como o circuito de Randles, com auxílio do software ZView®. O ajuste dos dados experimentais foi realizado por métodos de mínimos quadrados, assegurando boa concordância entre os dados experimentais e os modelos propostos e permitindo a extração de parâmetros eletroquímicos relevantes, como resistência do eletrólito, resistência de transferência de carga e contribuições capacitivas associadas à interface eletrodo–eletrólito.

De forma integrada, os procedimentos de tratamento e análise de dados adotados neste trabalho possibilitam a correlação entre as propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos materiais sintetizados. Essa abordagem fornece uma base metodológica sólida para a apresentação e discussão dos resultados experimentais no Capítulo 6, garantindo rigor científico, consistência e clareza na interpretação dos dados obtidos.

5.10 Resumo do Capítulo 5

Neste capítulo foram apresentados os fundamentos e os procedimentos das técnicas de caracterização empregadas para a avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos desenvolvidos neste trabalho. Inicialmente, foram descritas as configurações experimentais utilizadas, contemplando tanto a topologia de três eletrodos (meia célula), adequada para a investigação do comportamento eletroquímico intrínseco dos materiais ativos, quanto a topologia de dois eletrodos (célula completa), empregada para a simulação das condições reais de operação de um supercapacitor.

Em seguida, foram discutidas as técnicas eletroquímicas utilizadas ao longo do estudo. A voltametria cíclica foi apresentada como ferramenta fundamental para a análise dos mecanismos de armazenamento de carga, permitindo distinguir contribuições capacitivas e pseudocapacitivas, bem como avaliar a reversibilidade dos processos eletroquímicos. A análise da variação da taxa de varredura possibilitou investigar a cinética dos processos envolvidos e a influência do transporte iônico na resposta dos eletrodos.

Os ensaios de carga e descarga galvanostática foram descritos como método quantitativo para a determinação da capacitância específica, da eficiência coulômbica e da estabilidade eletroquímica dos eletrodos, fornecendo parâmetros diretamente comparáveis entre os diferentes materiais estudados. Complementarmente, a espectroscopia de impedância eletroquímica foi apresentada como uma técnica essencial para a investigação das resistências internas do sistema, dos processos de transferência de carga e do comportamento capacitivo em diferentes escalas de frequência.

De forma integrada, o conjunto das técnicas apresentadas neste capítulo estabelece a base metodológica necessária para a análise e discussão dos resultados experimentais, que são apresentados no Capítulo 6. A aplicação combinada dessas abordagens possibilita correlacionar as propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos materiais sintetizados, contribuindo para uma compreensão abrangente do desempenho dos eletrodos em configurações de meia célula e célula completa

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações estruturais, morfológicas e eletroquímicas dos óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico, preparados em diferentes temperaturas de síntese. As análises têm como objetivo correlacionar as propriedades físicas e químicas dos materiais $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 com o desempenho eletroquímico observado, visando sua aplicação como eletrodos em supercapacitores.

Inicialmente, são discutidos os resultados das caracterizações estruturais e morfológicas, obtidos por técnicas como microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) e difração de raios X (XRD), com ênfase na influência da temperatura de síntese sobre a formação das nanoestruturas, a porosidade e a conectividade dos materiais. Em seguida, são apresentados os resultados das caracterizações eletroquímicas, incluindo voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, permitindo uma avaliação detalhada dos mecanismos de armazenamento de carga e do desempenho dos eletrodos em diferentes configurações de célula.

6.1 Caracterizações Estruturais e Morfológicas

6.1.1 FESEM (Field-Emission Scanning Electron Microscopy)

Para a análise morfológica dos materiais sintetizados, foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM). Essa técnica permite a obtenção de imagens de alta resolução das nanoestruturas formadas, possibilitando a avaliação da morfologia superficial, da porosidade e da conectividade estrutural dos óxidos bimetálicos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, preparados nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C.

6.1.1.1 Análise FESEM das nanoestruturas de $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4

As imagens obtidas por FESEM do material $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado em três diferentes temperaturas são apresentadas nas Figuras 6.1 a 6.3. Essas imagens evidenciam alterações significativas na morfologia do material em função da temperatura de síntese.

Na temperatura de 350°C, as Figuras 6.1(a) e 6.1(b) mostram a formação de nanofolhas bem definidas, associadas a redes de carbonitreto grafítico interconectadas e a uma estrutura altamente porosa. Essa morfologia favorece a interação eletrolítica e proporciona caminhos eficientes para a difusão de íons, o que é particularmente desejável para aplicações eletroquímicas no material $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C.

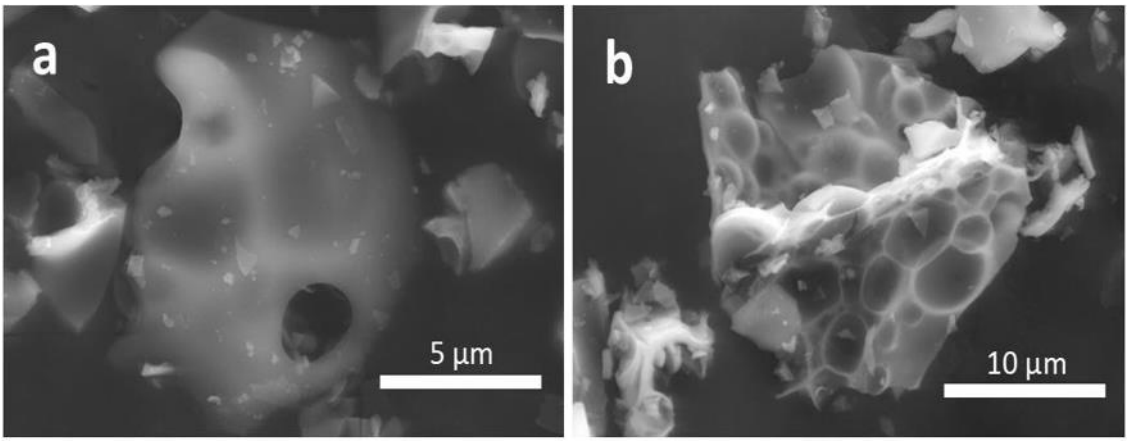


Figura 0.1 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm.
Fonte: Do próprio autor (2026)

Para o material sintetizado a 450°C, as Figuras 6.2(a) e 6.2(b) revelam a manutenção de uma morfologia lamelar, com formação de folhas finas e sobrepostas, além de aumento do tamanho médio dos poros. Observa-se também o início do crescimento cristalino, indicando uma maior organização estrutural, o que contribui para o aumento da área superficial efetiva do material $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/450°C.

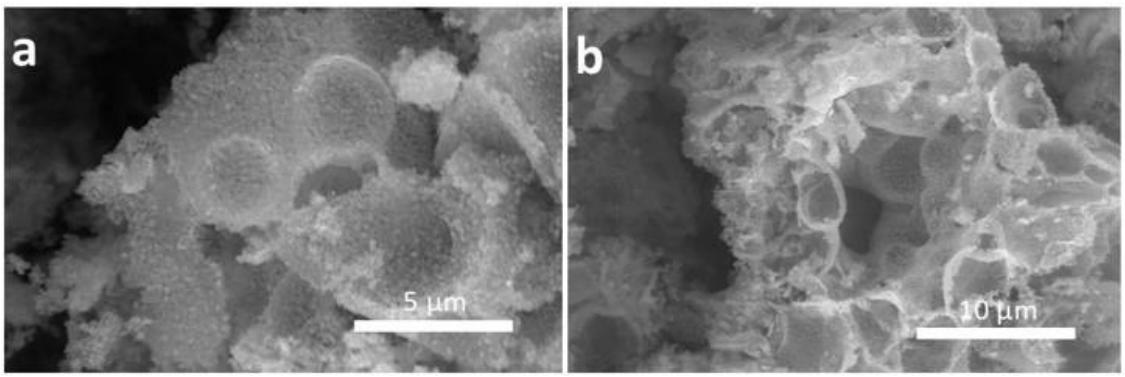


Figura 0.2 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 450°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm.
Fonte: Do próprio autor (2026)

Na temperatura mais elevada, 550°C, as Figuras 6.3(a) e 6.3(b) mostram que as nanoestruturas evoluem para camadas mais espessas, com aumento adicional da porosidade e formação de estruturas interconectadas com aspecto semelhante a uma colmeia. Esse comportamento indica uma reorganização morfológica mais pronunciada, associada ao efeito do tratamento térmico mais intenso no material $NiCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4/550°C$.

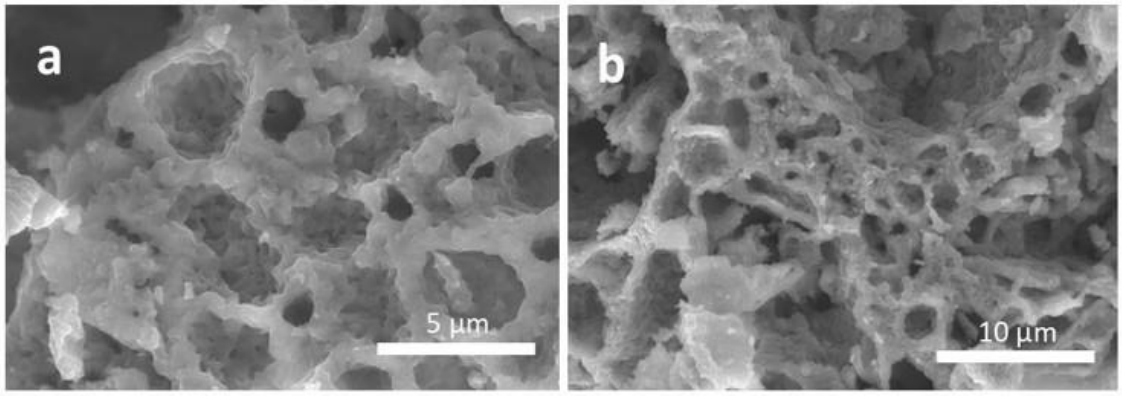


Figura 0.3 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizado a 550°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm.
Fonte: Do próprio autor (2026)

6.1.1.2 Análise FESEM das nanoestruturas de $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$

As imagens obtidas por FESEM do material $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizado em diferentes temperaturas são apresentadas nas Figuras 6.4 a 6.6, evidenciando alterações morfológicas significativas em função da temperatura de síntese.

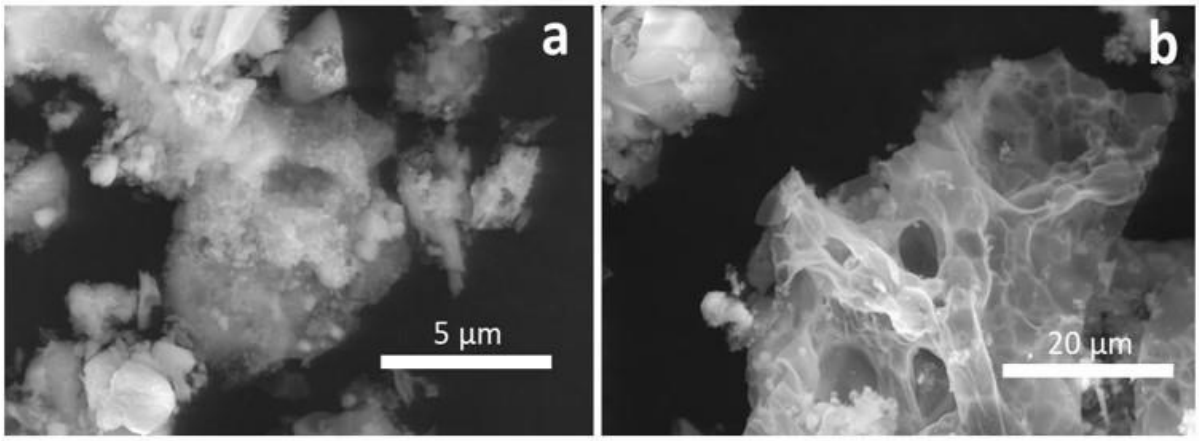


Figura 0.4 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizado a 350°C: (A) 5 µm E (B) 20 µm.
Fonte: Do próprio autor (2026)

Para o material sintetizado a 350°C, as Figuras 6.4(a) e 6.4(b) mostram uma morfologia frouxamente agregada, com aspecto semelhante a nanofolhas pouco definidas e porosidade moderada. A estrutura apresenta características parcialmente amorfas, sugerindo um processo de cristalização incompleto nessa temperatura mais baixa de síntese para o sistema $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C.

Na temperatura intermediária de 450°C, as Figuras 6.5(a) e 6.5(b) revelam uma transformação morfológica significativa, com a formação de nanofolhas organizadas em camadas bem definidas, apresentando maior rugosidade superficial. Essa temperatura favorece a nucleação e o crescimento de domínios cristalinos, ao mesmo tempo em que mantém uma elevada área superficial, característica desejável para aplicações eletroquímicas no material $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/450°C.

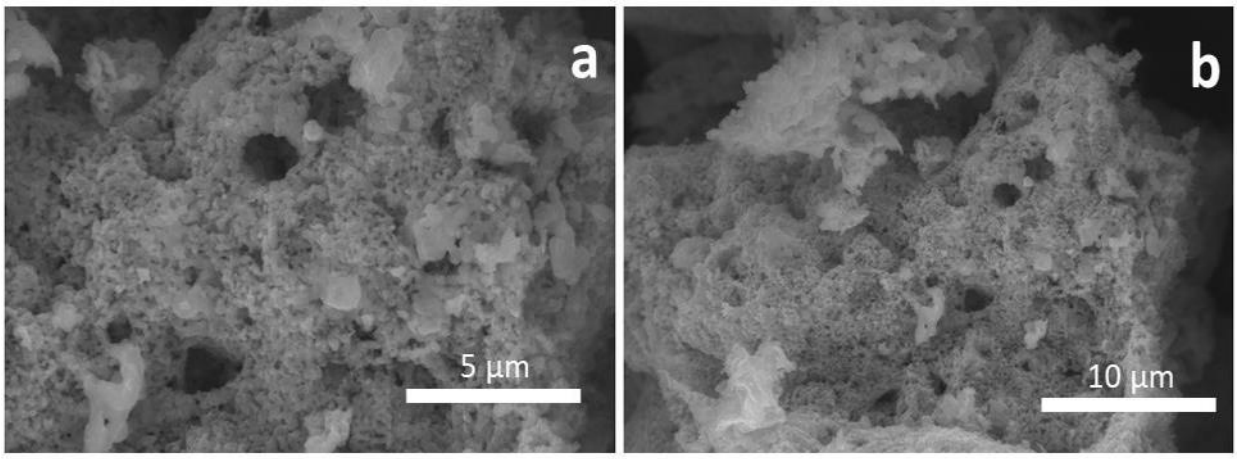


Figura 0.5 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 450°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm.
Fonte: Do próprio autor (2026)

Quando a temperatura de síntese é elevada para 550°C, as Figuras 6.6(a) e 6.6(b) indicam que as nanoestruturas do material $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 evoluem para flocos mais espessos e densamente empacotados, interconectados de forma semelhante a uma estrutura do tipo colmeia. Esse aumento da compactação estrutural sugere um crescimento de grãos e maior grau de cristalinidade, o que tende a favorecer a condutividade elétrica do material, embora possa resultar em uma redução parcial da área superficial específica.

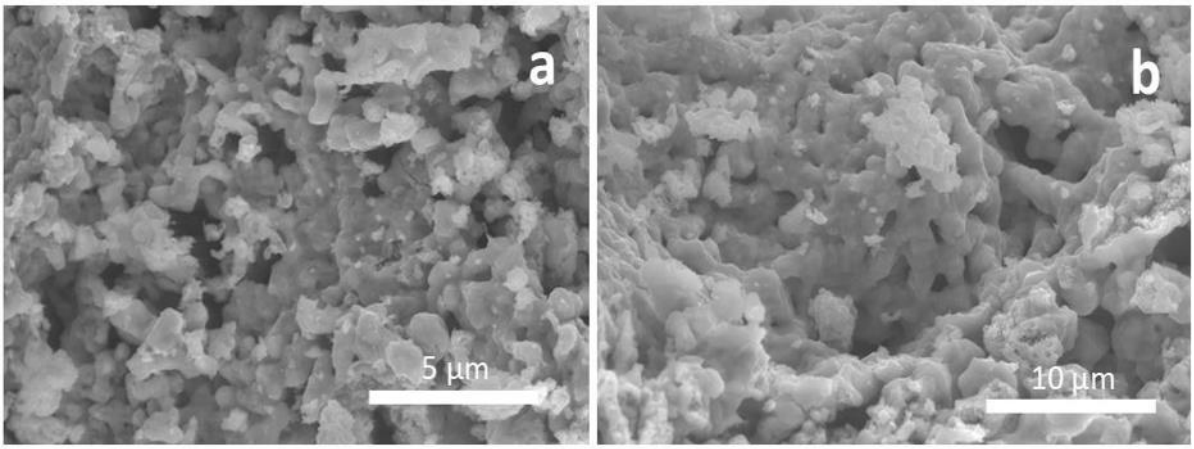


Figura 0.6 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizado a 550°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm.
Fonte: Do próprio autor (2026)

6.1.1.3 Análise FESEM das nanoestruturas de $CuCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$

As imagens obtidas por FESEM do material $CuCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizado em diferentes temperaturas são apresentadas nas Figuras 6.7 a 6.9, evidenciando uma evolução morfológica progressiva em função do tratamento térmico, de forma análoga ao observado para os sistemas $NiCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ e $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$.

Para o material sintetizado a 350°C, as Figuras 6.7(a) e 6.7(b) mostram uma morfologia constituída por nanofolhas porosas, organizadas em camadas finas e frouxamente compactadas.

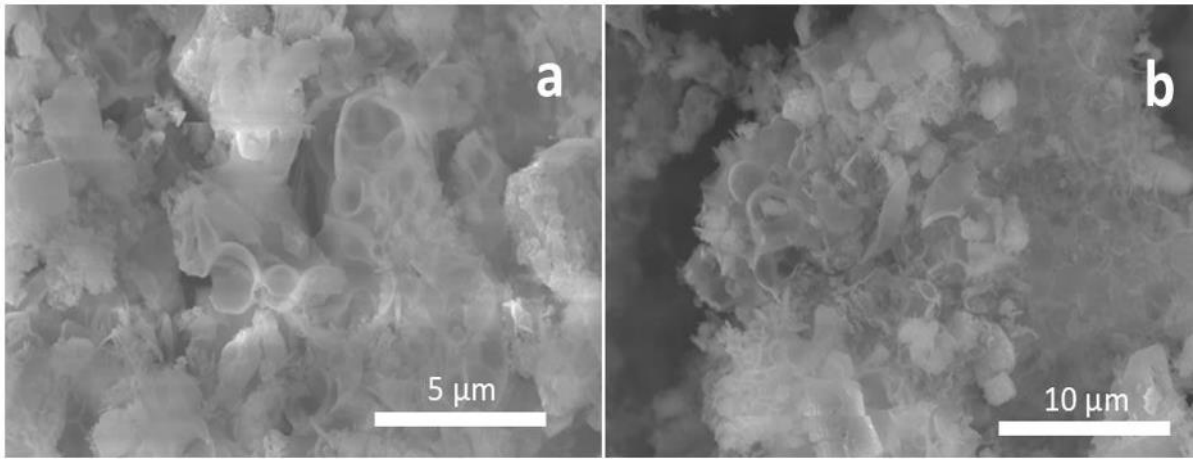


Figura 0.7 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $CuCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizado a 350°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm.
Fonte: Do próprio autor (2026)

Essas nanofolhas apresentam-se entrelaçadas, formando uma estrutura altamente porosa, o que favorece a infiltração eficiente do eletrólito e o transporte rápido de íons. Tais características morfológicas são particularmente vantajosas para aplicações eletroquímicas, por aumentarem a área ativa e reduzirem as limitações difusionais no material $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C.

Com o aumento da temperatura de síntese para 450°C, as Figuras 6.8(a) e 6.8(b) indicam que a estrutura se torna mais definida e compacta, com as nanofolhas passando a apresentar cristas e dobras mais pronunciadas. Essa transformação sugere um aumento do grau de cristalinidade e o início de sinterização parcial, resultando em uma estrutura mecanicamente mais robusta. Embora esse processo possa levar a uma redução moderada da porosidade, a morfologia ainda preserva características favoráveis ao desempenho eletroquímico do material $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/450°C.

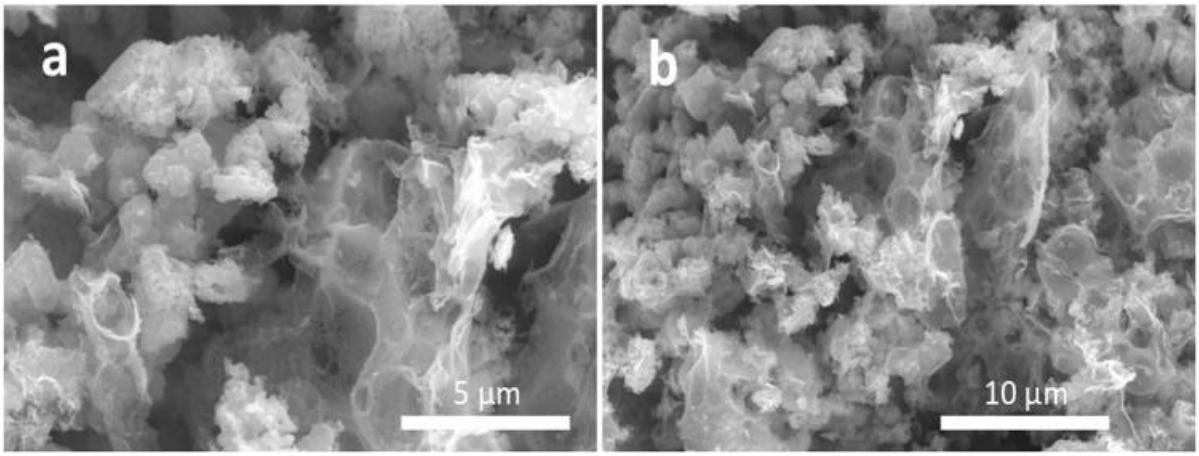


Figura 0.8 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 450°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm.
Fonte: Do próprio autor (2026)

Na temperatura mais elevada de 550°C, as Figuras 6.9(a) e 6.9(b) revelam mudanças morfológicas mais significativas. As nanofolhas evoluem para camadas mais densas e interconectadas, com arranjo semelhante a estruturas do tipo colmeia, apresentando poros de maior tamanho e melhor alinhamento estrutural. Essa morfologia confere maior estabilidade mecânica ao material, ao mesmo tempo em que mantém porosidade suficiente para a difusão iônica. O aumento do tamanho dos poros e a melhoria da ordenação estrutural em temperaturas mais elevadas podem ser atribuídos ao crescimento de grãos e à coalescência induzidos pelo tratamento térmico, fenômeno consistente com o observado nos demais óxidos bimetálicos analisados.

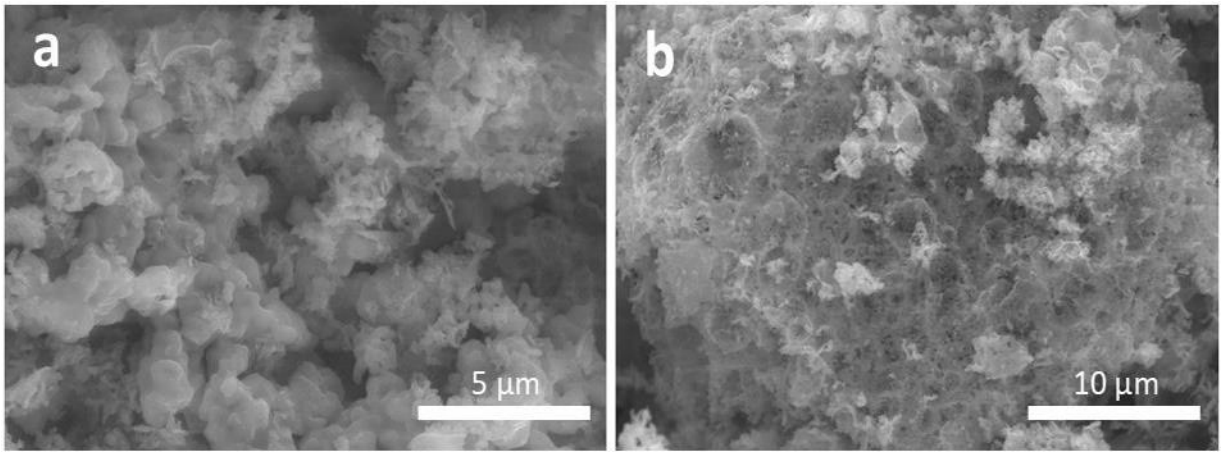


Figura 0.9 Imagens FESEM de alta resolução do óxido bimetálico $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 550°C: (A) 5 µm E (B) 10 µm.
Fonte: Do próprio autor (2026)

6.1.2 Discussão geral da análise FESEM

A análise morfológica por FESEM evidencia que os três sistemas de óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico, $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, apresentam uma evolução morfológica fortemente governada pela temperatura de síntese, independentemente da combinação metálica considerada. Em todos os casos, observa-se uma transição progressiva de estruturas mais desordenadas e altamente porosas para morfologias mais organizadas, densas e cristalinas à medida que a temperatura aumenta.

Na temperatura de 350°C, as imagens de FESEM sugerem uma morfologia lamelar frouxamente compactadas, com alta porosidade e elevado grau de interconectividade, características associadas a uma cristalinidade ainda limitada. Essa morfologia favorece a infiltração do eletrólito e a difusão iônica, aspectos essenciais para o desempenho eletroquímico, embora possa resultar em menor condutividade elétrica devido à presença de domínios cristalinos pouco desenvolvidos.

Em 450°C, observa-se um equilíbrio entre porosidade e organização estrutural, com o crescimento de domínios cristalinos mais definidos e manutenção de uma área superficial significativa. Essa condição representa um compromisso morfológico ideal, no qual a estrutura apresenta simultaneamente acessibilidade iônica e maior integridade estrutural, sendo, portanto, particularmente promissora para aplicações em supercapacitores.

Por fim, em 550°C, os materiais evoluem para estruturas mais densas e interconectadas, frequentemente com morfologia do tipo colmeia, refletindo um aumento substancial da

cristalinidade e da conectividade eletrônica. Embora essa reorganização estrutural contribua para a melhoria da condutividade elétrica e da estabilidade mecânica, ela pode estar associada a uma redução parcial da área superficial específica, em decorrência do crescimento de grãos e da coalescência induzidos pelo tratamento térmico mais intenso.

De forma geral, os resultados de FESEM indicam que a temperatura de síntese atua como um parâmetro chave na modulação da morfologia, permitindo ajustar a relação entre porosidade, cristalinidade e conectividade estrutural. Essa evolução morfológica tem impacto direto sobre os mecanismos de transporte iônico e eletrônico, fornecendo uma base sólida para a interpretação dos resultados estruturais (XRD) e eletroquímicos (CV, CDG e EIS) discutidos nas seções subsequentes

6.2 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) foi empregada como técnica complementar à análise morfológica por FESEM, com o objetivo de identificar qualitativa e quantitativamente a composição elementar dos óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico. Essa técnica permite verificar a presença, distribuição espacial e proporção relativa dos elementos constituintes dos compósitos sintetizados, fornecendo informações fundamentais sobre a homogeneidade química e a identificação das fases dos materiais.

No presente trabalho, o mapeamento elementar por EDS foi utilizado para confirmar a formação bem sucedida dos sistemas $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/gC_3N_4, bem como para avaliar a integração dos óxidos bimetálicos na matriz de carbonitreto grafítico. A análise conjunta dos espectros e mapas elementares possibilita correlacionar a distribuição dos metais de transição e do oxigênio com a presença de carbono e nitrogênio, reforçando a interpretação das propriedades estruturais e fornecendo subsídios para a discussão do desempenho eletroquímico apresentada nas seções subsequentes.

6.2.1 Análise estrutural de $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4

O espectro e o mapeamento elementar por EDS do material $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, apresentados na Figura 6.10, confirmam a presença dos elementos carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), níquel (Ni) e cobalto (Co), como constituintes principais do compósito. A distribuição espacial dos elementos mostra-se homogênea, indicando uma boa integração das

nanopartículas de $NiCo_2O_4$ na matriz de g-C_3N_4. A ausência de picos estranhos no espectro sugere identificação da fase e contaminação mínima.

A análise quantitativa revelou porcentagens atômicas de 13,77% para C, 17,37% para N, 24,21% para O, 19,94% para Ni e 24,35% para Co, conforme apresentado na Tabela 6.1. Esses valores confirmam a incorporação bem sucedida do óxido bimetálico na matriz de carbonitreto, sendo a presença significativa de Ni e Co indicativa de uma integração efetiva, que tende a contribuir positivamente para a integridade estrutural e o desempenho eletroquímico do compósito

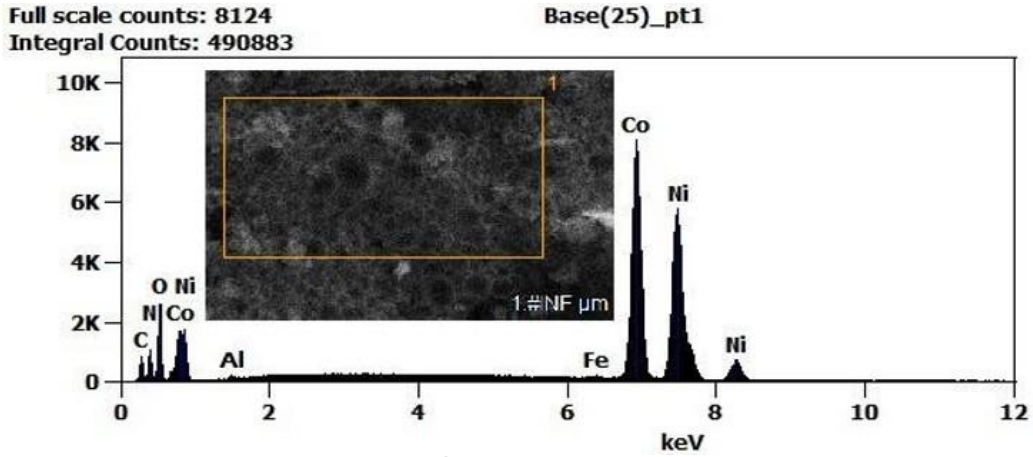


Figura 0.10 Mapeamento elementar por EDS do Óxido Bimetálico $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, evidenciando a distribuição homogênea dos elementos C, N, O, Ni e Co.
Fonte: Do próprio autor (2026)

-	C (% Atom.)	N (% Atom.)	O (% Atom.)	Fe (% Atom.)	Ni (% Atom.)	Co (% Atom.)
$NiCo_2O_4$	13,77	17,37	24,21	0,15	19,94	24,35
Erro (%)	+/-0,26	+/-0,69	+/-0,36	+/-0,02	+/-0,14	+/-0,13

Tabela 0.1 Composição atômica do mapeamento EDS do óxido bimetálico $NiCo_2O_4$/gC_3N_4
Fonte: Do próprio autor (2026)

6.2.2 Análise estrutural de $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4

A Figura 6.11 apresenta o espectro e o mapeamento elementar por EDS do material $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4. Observa-se a presença dos elementos carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), níquel (Ni) e cobre (Cu), confirmando a formação da fase $NiCu_2O_4$ e sua incorporação na matriz g-C_3N_4. A distribuição dos elementos é uniforme ao longo da área analisada, indicando boa homogeneidade química do material e ausência de fases secundárias relevantes.

A análise elementar quantitativa, apresentada na Tabela 6.2, revelou porcentagens atômicas de 28,17% para C, 21,31% para N, 14,35% para O, 21,36% para Ni e 14,35% para Cu. A elevada fração de carbono e nitrogênio está associada à matriz de carbonitreto grafítico, enquanto a presença expressiva de Ni e Cu confirma a incorporação do óxido bimetálico. Essa composição favorece a estabilidade estrutural do compósito e pode contribuir para a melhoria das propriedades eletroquímicas.

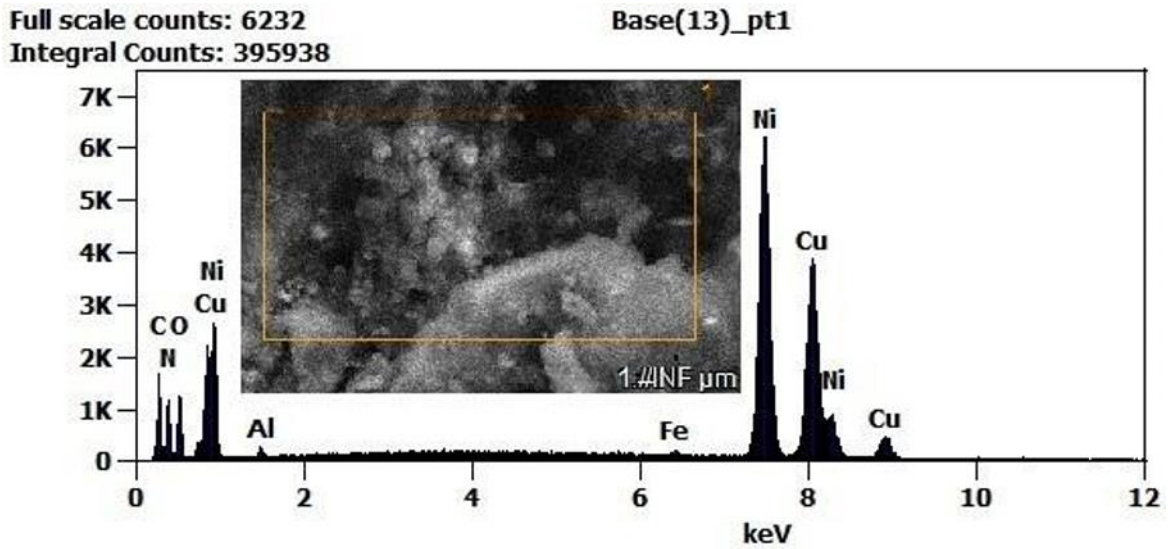


Figura 0.11 Mapeamento elementar por EDS do Óxido Bimetálico $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$, evidenciando a presença e distribuição uniforme dos elementos C, N, O, Ni e Cu.
Fonte: Do próprio autor (2026)

-	C (% Atom.)	N (% Atom.)	O (% Atom.)	Al (% Atom.)	Ni (% Atom.)	Cu (% Atom.)
$NiCu_2O_4$	28,17	21,31	14,35	0,39	21,36	14,35
Erro (%)	+/-0,34	+/-0,88	+/-0,40	+/-0,04	+/-0,13	+/-0,14

Tabela 0.2 Composição atômica do mapeamento EDS do óxido bimetálico $NiCu_2O_4/gC_3N_4$
Fonte: Do próprio autor (2026)

6.2.3 Análise estrutural de $CuCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$

Os resultados de EDS para o material $CuCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ são apresentados na Figura 6.12. O espectro confirma a presença dos elementos cobre (Cu), cobalto (Co) e oxigênio (O), característicos da fase $CuCo_2O_4$, além de picos correspondentes a carbono (C) e nitrogênio (N), associados à matriz $g\text{-}C_3N_4$. A intensidade relativa dos picos de Cu e Co, bem como o

mapeamento elementar, indicam uma distribuição homogênea desses elementos na estrutura do compósito.

A quantificação elementar, apresentada na Tabela 6.3, revelou porcentagens atômicas de 16,87% para C, 15,96% para N, 40,42% para O, 12,14% para Co e 14,62% para Cu. Esses resultados confirmam a incorporação bem sucedida das nanopartículas de $CuCo_2O_4$ na matriz de carbonitreto grafítico. A presença simultânea de C e N reforça a integração do g-C_3N_4, contribuindo para a estabilidade estrutural e eletroquímica global do sistema.

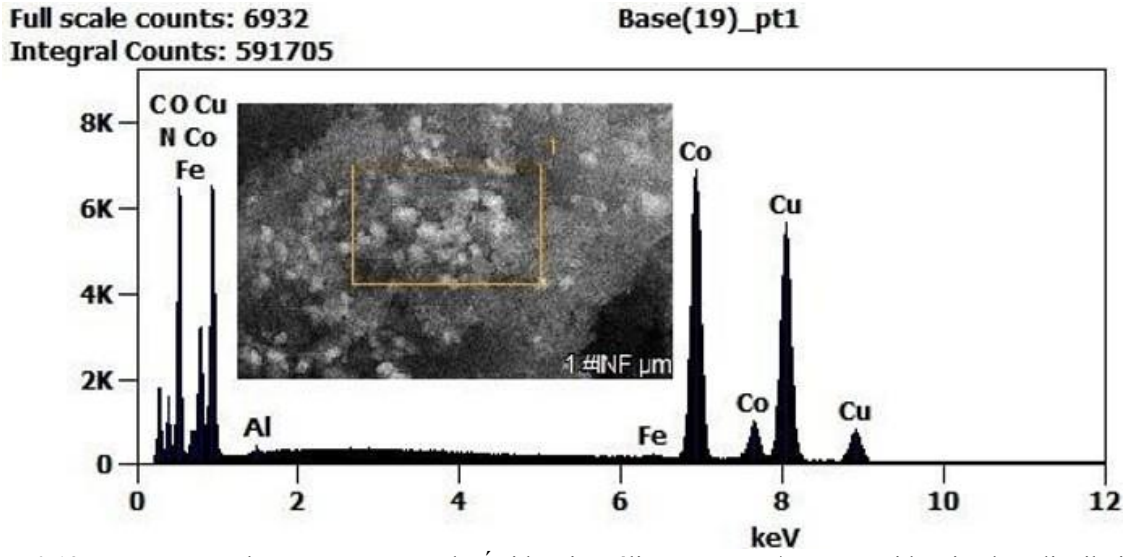


Figura 0.12 Mapeamento elementar por EDS do Óxido Bimetálico $CuCo_2O_4/GC_3N_4$, evidenciando a distribuição homogênea dos elementos C, N, O, Cu e Co na matriz compósito
Fonte: Do próprio autor (2026)

	C (% Atom.)	N (% Atom.)	O (% Atom.)	Co (% Atom.)	Cu (% Atom.)
$CuCo_2O_4$	16,87	15,96	40,42	12,14	14,62
Erro(%)	+/-0,23	+/-0,66	+/-0,42	+/-0,07	+/-0,10

Tabela 0.3 Composição atômica do mapeamento EDS do óxido bimetálico de $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4
Fonte: Do próprio autor (2026)

6.2.4 Resumo das Análises por EDS

As análises por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) confirmaram, de forma consistente, a composição química esperada e a homogeneidade elementar dos compósitos óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico investigados neste trabalho. Para os sistemas $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, os espectros e mapas elementares evidenciaram a presença dos metais de transição constituintes, bem como

do oxigênio, associados às fases óxido bimetálicas, além de carbono e nitrogênio provenientes da matriz g-C_3N_4.

Em todos os casos, observou-se uma distribuição espacial uniforme dos elementos metálicos e não metálicos, indicando uma boa integração das nanopartículas dos óxidos bimetálicos na matriz de carbonitreto grafítico e ausência de segregação química significativa. A inexistência de picos estranhos ou contaminantes relevantes nos espectros reforça a identificação da fase dos materiais sintetizados.

A análise quantitativa das porcentagens atômicas mostrou valores coerentes com as estequiometrias nominais dos óxidos bimetálicos e com a presença da matriz g-C_3N_4, confirmando a incorporação bem sucedida dos diferentes sistemas metálicos. Esses resultados, em conjunto com as observações morfológicas obtidas por FESEM, fornecem uma base sólida para a interpretação das propriedades estruturais e para a discussão do desempenho eletroquímico apresentada nas seções subsequentes.

6.3 XRD (X-Ray Diffraction)

A difração de raios X (XRD) é uma técnica fundamental para a caracterização estrutural de materiais cristalinos, permitindo a identificação de fases, a determinação da estrutura cristalina, a avaliação da cristalinidade e a identificação da fase dos materiais sintetizados. A técnica baseia-se na interação dos raios X com os planos cristalográficos do sólido, resultando em padrões de difração característicos que podem ser indexados a partir de bancos de dados cristalográficos, como os arquivos JCPDS.

No presente trabalho, a técnica de XRD em pó foi empregada para investigar a formação das fases óxido bimetálicas do tipo espinélio e a influência da temperatura de calcinação na evolução estrutural dos compósitos $NiCo_2O_4/C_3N_4$, $NiCu_2O_4/C_3N_4$ e $CuCo_2O_4/C_3N_4$. A análise comparativa dos difratogramas obtidos para as amostras calcinadas a 350°C, 450°C e 550°C permite correlacionar a largura, intensidade e definição dos picos de difração com o grau de cristalinidade, o tamanho médio dos cristalitos e a organização da rede cristalina.

Os resultados de XRD complementam diretamente as observações morfológicas obtidas por FESEM e as análises composicionais por EDS, fornecendo uma visão integrada da relação entre estrutura cristalina, morfologia e desempenho eletroquímico dos materiais estudados, a qual será discutida nas subseções seguintes.

6.3.1 Análise XRD da estrutura cristalina do $NiCo_2O_4/C_3N_4$

A estrutura cristalina e a identificação da fase dos nanocompósitos $NiCo_2O_4/C_3N_4$ sintetizados e calcinados nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C foram investigadas por difração de raios X (XRD) em pó. Os difratogramas correspondentes são apresentados na Figura 6.13.

Todas as amostras exibem picos de difração característicos associados aos óxidos metálicos NiO e CoO, bem como ao óxido bimetálico $NiCo_2O_4$, indicando a formação do sistema espinélio. Os picos observados em aproximadamente 2θ = 37,25°, 43,28°, 62,88°, 75,42° e 79,41° podem ser indexados aos planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) e (222) da fase NiO, conforme o cartão JCPDS nº 00-047-1049. Adicionalmente, picos localizados em 2θ ≈ 36,49°, 42,39°, 61,50°, 73,68° e 77,54° correspondem aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da fase CoO, de acordo com o cartão JCPDS nº 00-048-1719. Outros picos atribuídos à fase CoO, em 2θ ≈ 34,15°, 39,64°, 57,30° e 71,92°, são consistentes com o cartão JCPDS nº 00-042-1300.

Além disso, picos adicionais observados em aproximadamente 2θ = 36,71°, 38,40°, 44,64°, 55,43°, 59,12°, 64,96°, 68,34°, 69,45°, 73,80° e 78,06° podem ser indexados aos planos (311), (222), (400), (422), (511), (440), (531), (442), (620) e (622) da fase espinélio $NiCo_2O_4$, conforme o cartão JCPDS nº 01-073-1702. A presença concomitante desses picos confirma a formação bem-sucedida do óxido bimetálico $NiCo_2O_4$ nos compósitos analisados.

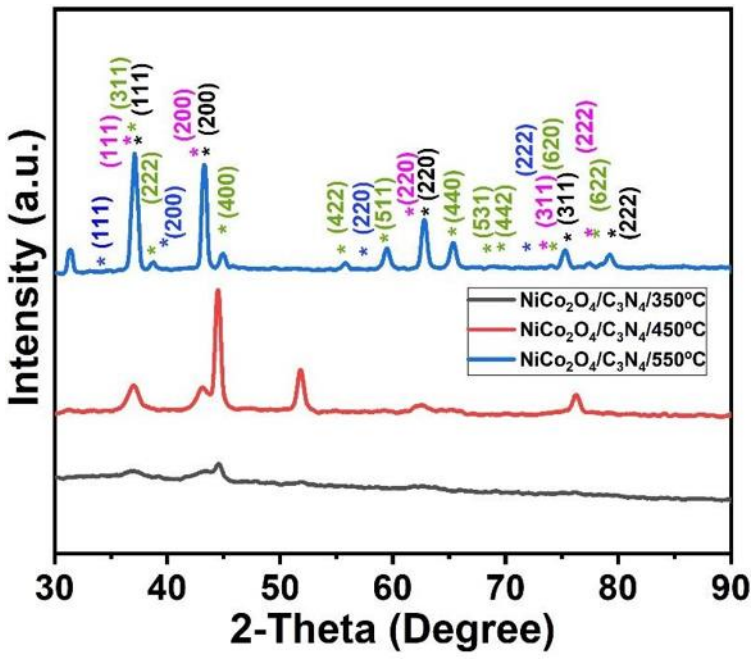


Figura 0.13 Difratogramas de raios X (XRD) do compósito $NiCo_2O_4/C_3N_4$ preparado em diferentes temperaturas de calcinação (350°C, 450°C e 550°C), evidenciando a evolução da cristalinidade e a formação da fase óxido bimetálica em função do tratamento térmico
Fonte: Do próprio autor (2026)

A amostra calcinada a 350°C apresenta picos de difração largos e pouco definidos, indicando baixa cristalinidade e a presença de fases espinélio amorfas ou parcialmente desenvolvidas. A energia térmica limitada nessa temperatura não é suficiente para promover a cristalização completa do material, resultando na formação de nanocristais com elevado número de defeitos superficiais. Embora essa condição possa favorecer um aumento da área superficial ativa, ela pode comprometer a condutividade elétrica e a estabilidade estrutural a longo prazo.

Para a amostra calcinada a 450°C, observa-se um aumento significativo na intensidade e definição dos picos de difração, evidenciando uma melhoria da cristalinidade e uma formação mais completa da estrutura espinélio $NiCo_2O_4$. O tratamento térmico intermediário favorece o crescimento de domínios cristalinos, a redução de defeitos de rede e o aprimoramento da ordenação atômica, fatores que tendem a melhorar o transporte eletrônico e, consequentemente, o desempenho eletroquímico do material.

Já a amostra calcinada a 550°C apresenta os picos de difração mais intensos e estreitos dentre todas as amostras analisadas, indicando alta cristalinidade e aumento do tamanho médio dos cristalitos. A maior energia térmica nessa temperatura promove efetivamente o crescimento de grãos e a ordenação da rede cristalina. Embora essa elevada cristalinidade contribua para uma condutividade eletrônica superior e maior integridade estrutural, ela pode estar associada a uma redução da área superficial específica, o que pode impactar a capacitância do material em aplicações como supercapacitores.

De forma geral, os resultados de XRD demonstram que a temperatura de calcinação desempenha papel determinante na modulação da estrutura cristalina dos nanocompósitos $NiCo_2O_4/C_3N_4$. Enquanto a amostra calcinada a 550°C apresenta a fase espinélio mais bem cristalizada, a amostra tratada a 450°C oferece um equilíbrio favorável entre cristalinidade e características em nanoescala, sendo potencialmente mais adequada para aplicações eletroquímicas. A amostra obtida a 350°C, apesar de estruturalmente mais desordenada, pode apresentar vantagens em sistemas dependentes de elevada área superficial.

6.3.2 Análise XRD da estrutura cristalina do $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$

A estrutura cristalina e a identificação da fase dos nanocompósitos $NiCu_2O_4/C_3N_4$ sintetizados e calcinados nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C foram investigadas por difração de raios X (XRD) em pó. Os difratogramas correspondentes são apresentados na Figura 6.14.

Todas as amostras exibem picos de difração característicos associados às fases dos óxidos metálicos CuO e NiO, indicando a formação do sistema óxido bimetálico. Os picos observados em aproximadamente 2θ = 35,54°, 38,94°, 48,74°, 61,55°, 66,28°, 68,15°, 75,26° e 82,38° podem ser indexados aos planos cristalográficos (−111), (200), (−202), (−113), (−311), (220), (−222) e (−313) da fase CuO, conforme o cartão JCPDS nº 00-041-0254.

Adicionalmente, picos localizados em 2θ ≈ 37,25°, 43,28°, 62,88° e 79,41° correspondem aos planos (111), (200), (220) e (222) da fase NiO, de acordo com o cartão JCPDS nº 00-047-1049. A presença concomitante desses picos confirma a formação bem-sucedida do óxido bimetálico $NiCu_2O_4$ nos compósitos analisados.

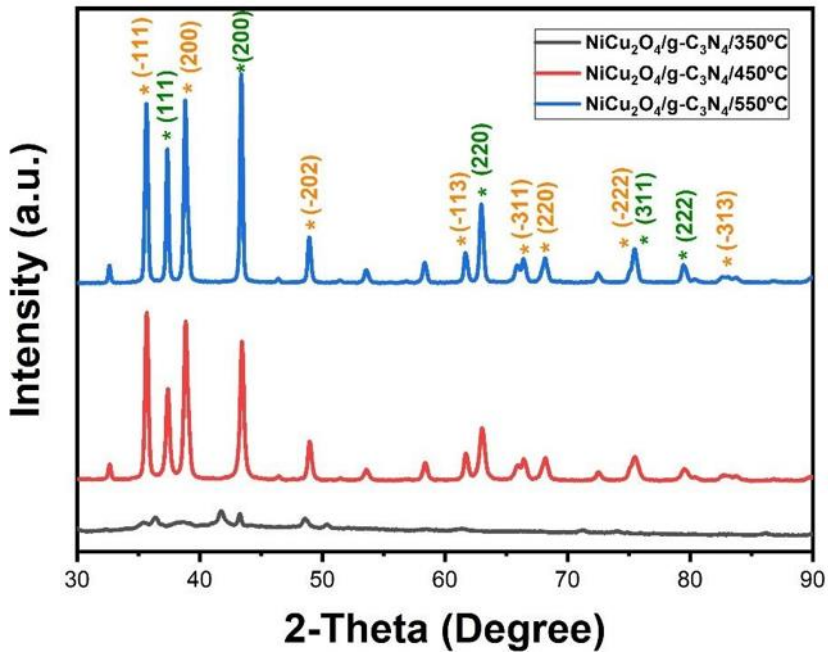


Figura 0.14 Difratogramas de raios X (XRD) do compósito $NiCu_2O_4/C_3N_4$ sintetizado em diferentes temperaturas de calcinação (350°C, 450°C e 550°C), evidenciando a evolução da cristalinidade e a formação da fase óxido bimetálica em função do tratamento térmico
Fonte: Do próprio autor (2026)

O difratograma da amostra calcinada a 350°C apresenta picos largos e de baixa intensidade, indicando baixa cristalinidade e formação incompleta da estrutura cristalina. A

energia térmica limitada nessa temperatura restringe o crescimento dos grãos e o desenvolvimento da fase, resultando em nanocristalinidade acentuada. Embora essa condição possa favorecer elevada reatividade superficial, ela pode comprometer a estabilidade estrutural e eletroquímica a longo prazo devido à presença de defeitos e desordem cristalina.

Para a amostra calcinada a 450°C, observa-se um aumento expressivo na definição e intensidade dos picos de difração, indicando maior cristalinidade e melhor formação da fase $NiCu_2O_4$. Esse tratamento térmico fornece energia suficiente para a nucleação e o crescimento dos domínios cristalinos, promovendo um equilíbrio favorável entre qualidade cristalina e área superficial, particularmente interessante para aplicações eletroquímicas, como supercapacitores.

Já a amostra calcinada a 550°C apresenta os picos de difração mais intensos e estreitos dentre as amostras analisadas, evidenciando alta cristalinidade, aumento do tamanho médio dos cristalitos e redução da microdeformação da rede. Apesar de essa elevada cristalinidade favorecer a condutividade eletrônica e a integridade estrutural, ela pode estar associada a uma redução da área superficial específica, em função do engrossamento das partículas, o que pode impactar aplicações que requerem altas relações superfície–volume.

De forma geral, os resultados de XRD indicam que a qualidade cristalina do $NiCu_2O_4/C_3N_4$ melhora progressivamente com o aumento da temperatura de calcinação. Embora a amostra sintetizada a 550°C apresente a maior cristalinidade, a amostra obtida a 450°C oferece um compromisso vantajoso entre ordenação estrutural e características em nanoescala, sendo potencialmente mais adequada para aplicações eletroquímicas que demandam simultaneamente elevada área superficial e boa condutividade.

6.3.3 Análise XRD da estrutura cristalina do $CuCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$

A estrutura cristalina e a identificação da fase dos nanocompósitos $CuCo_2O_4/C_3N_4$ sintetizados e calcinados nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C foram investigadas por difração de raios X (XRD) em pó. Os difratogramas correspondentes são apresentados na Figura 6.15.

Todas as amostras exibem picos de difração característicos associados às fases dos óxidos metálicos CuO e CoO, indicando a formação do sistema óxido bimetálico. Os picos observados em aproximadamente $2\theta = 32{,}51°$, 35,54°, 38,94°, 48,74°, 53,47°, 58,31°, 61,55°, 65,82°, 66,28° e 83,11° podem ser indexados aos planos cristalográficos (110), (−111), (200),

(−202), (020), (202), (022), (−311) e (222) da fase CuO, conforme o cartão JCPDS nº 00-041-0254.

Adicionalmente, picos localizados em 2θ ≈ 36,49°, 61,50° e 77,54° correspondem aos planos (111), (220) e (222) da fase CoO, de acordo com o cartão JCPDS nº 00-048-1719. Outros picos atribuídos ao CoO, em 2θ ≈ 39,64°, 57,30°, 68,42° e 71,92°, são consistentes com o cartão JCPDS nº 00-042-1300. A presença concomitante desses picos confirma a formação bem-sucedida do óxido bimetálico $CuCo_2O_4$ nos compósitos analisados.

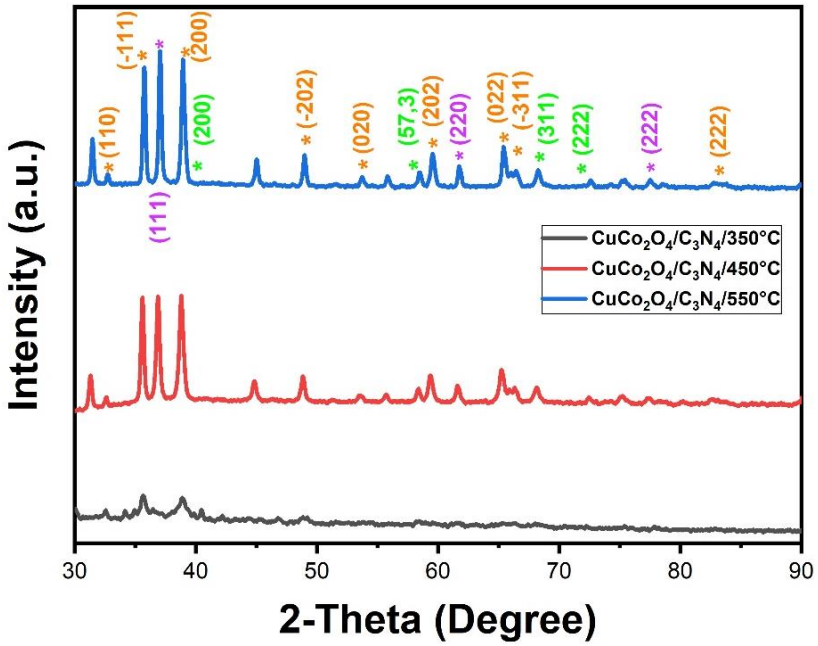


Figura 0.15 Difratogramas de raios X (XRD) do compósito $CuCo_2O_4/C_3N_4$ preparado em diferentes temperaturas de calcinação (350°C, 450°C e 550°C), mostrando o aumento progressivo da definição e intensidade dos picos cristalinos com a elevação da temperatura
Fonte: Do próprio autor (2026)

A amostra calcinada a 350°C apresenta picos de difração largos e pouco definidos, indicando baixa cristalinidade e a presença de fases espinélio amorfas ou parcialmente desenvolvidas. A energia térmica limitada nessa temperatura é insuficiente para promover a cristalização completa, resultando na formação de nanocristais com elevado número de defeitos superficiais. Embora essa condição possa favorecer o aumento da área superficial ativa, ela pode comprometer a condutividade elétrica e a estabilidade estrutural a longo prazo.

Para a amostra calcinada a 450°C, observa-se um aumento significativo na intensidade e definição dos picos de difração, evidenciando melhoria da cristalinidade e uma formação mais completa da estrutura espinélio $CuCo_2O_4$. O tratamento térmico intermediário favorece o crescimento de domínios cristalinos, a redução de defeitos de rede e o aprimoramento da

ordenação atômica, fatores que tendem a melhorar o transporte eletrônico e a robustez estrutural, refletindo positivamente no desempenho eletroquímico.

Já a amostra calcinada a 550°C apresenta os picos de difração mais intensos e estreitos dentre todas as amostras analisadas, indicando alta cristalinidade e aumento do tamanho médio dos cristalitos. A maior energia térmica nessa temperatura promove efetivamente o crescimento de grãos e a ordenação da rede cristalina. Embora essa elevada cristalinidade contribua para uma condutividade eletrônica superior e maior integridade estrutural, ela pode estar associada a uma redução da área superficial específica, o que pode impactar a capacitância do material em aplicações como supercapacitores.

De forma geral, os resultados de XRD evidenciam que a temperatura de calcinação é um parâmetro determinante na modulação da estrutura cristalina dos nanocompósitos $CuCo_2O_4/C_3N_4$. Enquanto a amostra calcinada a 550°C apresenta a fase espinélio mais bem cristalizada, a amostra tratada a 450°C oferece um equilíbrio favorável entre cristalinidade e características em nanoescala, sendo potencialmente mais adequada para aplicações eletroquímicas. A amostra obtida a 350°C, apesar de estruturalmente mais desordenada, pode apresentar vantagens em sistemas dependentes de elevada área superficial.

6.3.4 Discussão Comparativa das Análises por XRD

A análise comparativa dos difratogramas de raios X dos nanocompósitos $NiCo_2O_4/C_3N_4$, $NiCu_2O_4/C_3N_4$ e $CuCo_2O_4/C_3N_4$ evidencia que a temperatura de calcinação é o principal parâmetro controlador da evolução da estrutura cristalina, independentemente da combinação metálica considerada. Em todos os sistemas, observa-se uma progressão clara de baixa cristalinidade em 350°C, para estruturas progressivamente mais ordenadas em 450°C, culminando em fases altamente cristalinas em 550°C.

Nas amostras calcinadas a 350°C, os três compósitos apresentam picos largos e de baixa intensidade, característicos de nanocristalinidade elevada e/ou fases parcialmente amorfas, indicando que a energia térmica disponível é insuficiente para a completa cristalização das fases espinélio. Essa condição estrutural, embora desfavorável à condutividade eletrônica, está associada a maior densidade de defeitos e maior área superficial, aspectos que podem ser benéficos para processos eletroquímicos controlados por superfície.

Para as amostras tratadas a 450°C, os difratogramas revelam um aumento significativo da intensidade e definição dos picos, indicando a formação mais completa das fases óxido bimetálicas do tipo espinélio. Essa temperatura intermediária promove um equilíbrio entre

cristalinidade e características em nanoescala, com crescimento moderado dos cristalitos e redução de defeitos estruturais, sem perda acentuada da área superficial. Esse compromisso estrutural é consistente com as observações morfológicas por FESEM e com a distribuição homogênea dos elementos observada por EDS, tornando essa condição particularmente promissora para aplicações em supercapacitores.

Nas amostras calcinadas a 550°C, os três sistemas exibem os picos de difração mais intensos e estreitos, evidenciando alta cristalinidade, maior tamanho médio de cristalitos e melhor ordenação da rede cristalina. Embora essa elevada cristalinidade contribua para a melhoria da condutividade eletrônica e da estabilidade estrutural, ela tende a ser acompanhada por redução da área superficial específica, em decorrência do crescimento de grãos e da coalescência induzida pelo tratamento térmico mais severo.

De forma integrada, os resultados de XRD, em concordância com as análises de FESEM e EDS, demonstram que a temperatura de 450°C representa uma condição estrutural otimizada para os três sistemas estudados, ao oferecer um balanço favorável entre ordem cristalina, porosidade e conectividade estrutural. Essa análise estrutural fornece a base necessária para a interpretação dos resultados eletroquímicos apresentados nas seções subsequentes, permitindo correlacionar diretamente estrutura, morfologia e desempenho dos eletrodos desenvolvidos.

Os resultados apresentados nas análises morfológicas (FESEM), composicionais (EDS) e estruturais (XRD) demonstram de forma consistente que a temperatura de síntese exerce influência direta sobre a organização estrutural, a porosidade, a distribuição elementar e o grau de cristalinidade dos compósitos óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico. A combinação dessas técnicas evidenciou uma relação intrínseca entre morfologia em nanoescala, conectividade estrutural e ordenação cristalina, parâmetros fundamentais para o transporte eficiente de íons e elétrons em dispositivos eletroquímicos.

Com base nessa compreensão estrutural integrada, torna-se possível avançar para a avaliação do desempenho eletroquímico dos materiais $NiCo_2O_4/C_3N_4$, $NiCu_2O_4/C_3N_4$ e $CuCo_2O_4/C_3N_4$. As caracterizações eletroquímicas apresentadas nas seções subsequentes incluindo voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, permitirão correlacionar diretamente as propriedades estruturais e morfológicas observadas com os mecanismos de armazenamento de carga, a cinética de transferência eletrônica e a estabilidade dos eletrodos, fornecendo uma avaliação abrangente do potencial desses materiais para aplicações em supercapacitores.

6.4 Caracterizações Eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas desempenham papel fundamental na avaliação do desempenho funcional dos materiais desenvolvidos para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia. Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados eletroquímicos obtidos para os óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico: $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 com o objetivo de correlacionar suas propriedades estruturais e morfológicas, discutidas nas seções anteriores, com os mecanismos de armazenamento de carga e a resposta eletroquímica observada.

Inicialmente, as análises eletroquímicas foram conduzidas utilizando a topologia de meia célula (sistema a três eletrodos), por se tratar de uma abordagem amplamente empregada para investigar o comportamento intrínseco dos materiais ativos, minimizando a influência de outros componentes do dispositivo. Essa metodologia permite uma avaliação detalhada da reversibilidade das reações, da cinética de transferência de carga e da natureza do mecanismo de armazenamento de energia, fornecendo subsídios essenciais para a classificação dos materiais quanto ao seu comportamento capacitivo.

Para cada sistema óxido bimetálico, foram analisadas amostras sintetizadas em três temperaturas distintas (350°C, 450°C e 550°C), totalizando nove materiais diferentes. Com o intuito de facilitar a comparação direta entre os efeitos da temperatura de síntese sobre um mesmo material, as figuras de voltametria cíclica foram reorganizadas e renumeradas, de modo que cada conjunto de figuras corresponda a um único sistema óxido bimetálico, apresentando, de forma sequencial, as respostas eletroquímicas obtidas para as três temperaturas estudadas. Essa organização permite uma análise mais clara e sistemática da influência do tratamento térmico sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos.

Nas subseções seguintes, são discutidos os resultados de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, possibilitando uma avaliação abrangente do desempenho dos eletrodos e estabelecendo relações diretas entre estrutura, morfologia e resposta eletroquímica dos materiais investigados.

6.4.1 Óxidos Bimetálicos Dopados com Nitreto de Carbono Grafítico

Com o objetivo de facilitar a visualização comparativa do comportamento eletroquímico dos diferentes sistemas analisados, a Tabela 6.4 apresenta um resumo das principais características observadas nos voltamogramas cíclicos obtidos em topologia de meia célula para

os óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4, sintetizados nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C. Essa síntese permite correlacionar de forma direta os efeitos da composição química e da temperatura de síntese sobre a intensidade de corrente, a definição dos picos redox, a reversibilidade eletroquímica e os possíveis impactos da cristalinidade e da área ativa.

Material	**Temperatura de síntese (°C)**	**Principais características observadas**
$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4	350	Picos redox bem definidos; comportamento pseudocapacitivo; menores potenciais de redução; elevada atividade eletroquímica.
$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4	450	Aumento da intensidade de corrente; boa reversibilidade redox; equilíbrio entre cinética e estabilidade.
$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4	550	Correntes elevadas; maior cristalinidade; leve deslocamento dos picos associado à difusão.
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4	350	Picos redox presentes; correntes moderadas; resposta influenciada pela menor cristalinidade.
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4	450	Melhor definição dos picos; boa reversibilidade; resposta eletroquímica estável.
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4	550	Aumento das correntes; maior ordenação estrutural; possível redução de área ativa.
$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4	350	Comportamento pseudocapacitivo evidente; boa acessibilidade iônica.
$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4	450	Picos redox mais definidos; bom compromisso entre porosidade e cristalinidade.
$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4	550	Correntes elevadas; maior estabilidade estrutural; leve deslocamento dos potenciais redox.

Tabela 0.4 - Resumo dos materiais óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4 analisados por voltametria cíclica em topologia de meia célula, incluindo temperaturas de síntese, condições experimentais e principais características eletroquímicas observadas.

Fonte: Do próprio autor (2026)

6.4.2 Análise com a Topologia Meia Célula

A análise eletroquímica em meia célula, também denominada método a três eletrodos, é amplamente empregada na caracterização de materiais eletroativos, pois permite a avaliação direta das propriedades eletroquímicas intrínsecas do material ativo utilizado no revestimento

do eletrodo. Essa abordagem possibilita verificar o potencial do material para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores, minimizando a influência de outros componentes do sistema (vide item 5.2.1.1).

6.4.2.1 Análise do Teste de Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica foi realizada variando-se a taxa de varredura em cada ciclo nos valores de 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150 e 200 mV s^{-1} para os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, sintetizados em forno mufla nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C. Dessa forma, foi possível avaliar o comportamento eletroquímico de nove materiais distintos, considerando simultaneamente o efeito da composição química e da temperatura de síntese.

À medida que a taxa de varredura é aumentada até 200 mV s^{-1}, observa-se um aumento progressivo da corrente elétrica, acompanhado do deslocamento dos picos redox. O deslocamento dos picos catódicos para potenciais mais baixos indica que as reações de redução ocorrem em estágios mais precoces, enquanto o deslocamento dos picos anódicos para potenciais mais elevados sugere que as reações de oxidação passam a ocorrer de forma mais tardia, comportamento típico de sistemas pseudocapacitivos com limitações cinéticas associadas à difusão iônica.

Para os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, apresentados na Figura 6.16, observa-se que, na maior taxa de varredura (200 mV s^{-1}), as reações de redução ocorrem aproximadamente entre 0,10–0,13 V (350°C), 0,15–0,18 V (450°C) e 0,10–0,14 V (550°C). As reações de oxidação, por sua vez, deslocam-se para a faixa de 0,35–0,40 V, 0,38–0,42 V e 0,38–0,43 V, respectivamente, evidenciando elevada atividade eletroquímica e boa reversibilidade redox.

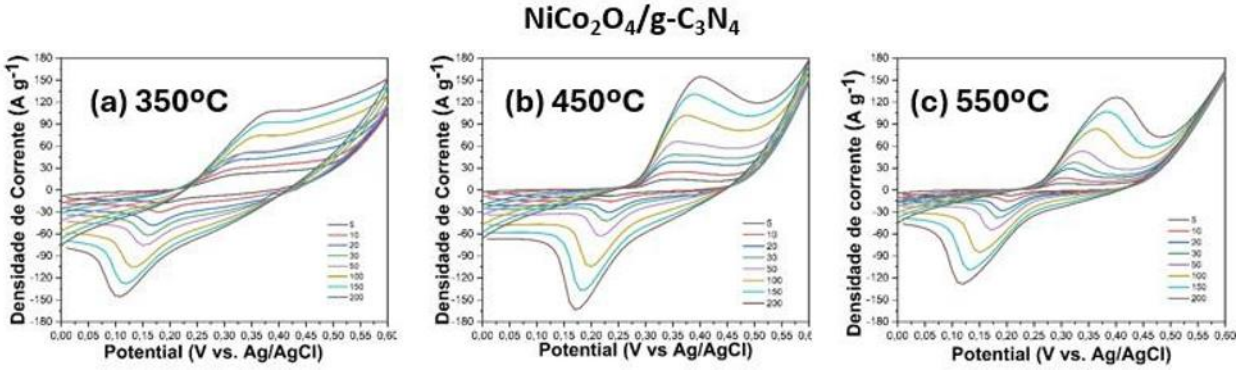


Figura 0.16 Voltamogramas cíclicos em meia célula do eletrodo $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidos em diferentes taxas de varredura entre 5 e 200 mV s^{-1}, no intervalo de potencial de 0,0 a 0,55 V vs. Ag/AgCl. Observam-se picos redox característicos de comportamento pseudocapacitivo e aumento da densidade de corrente com a taxa de varredura

Fonte: Do próprio autor (2026)

Para os eletrodos $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$, mostrados na Figura 6.17, as reações de redução na taxa de 200 mV s^{-1} ocorrem nas faixas aproximadas de 0,26–0,28 V (350°C), 0,13–0,15 V (450°C) e 0,12–0,19 V (550°C). As reações de oxidação deslocam-se para 0,35–0,37 V, 0,36–0,38 V e 0,37–0,41 V, respectivamente, indicando comportamento pseudocapacitivo consistente, porém com densidades de corrente inferiores às observadas para o sistema $NiCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$.

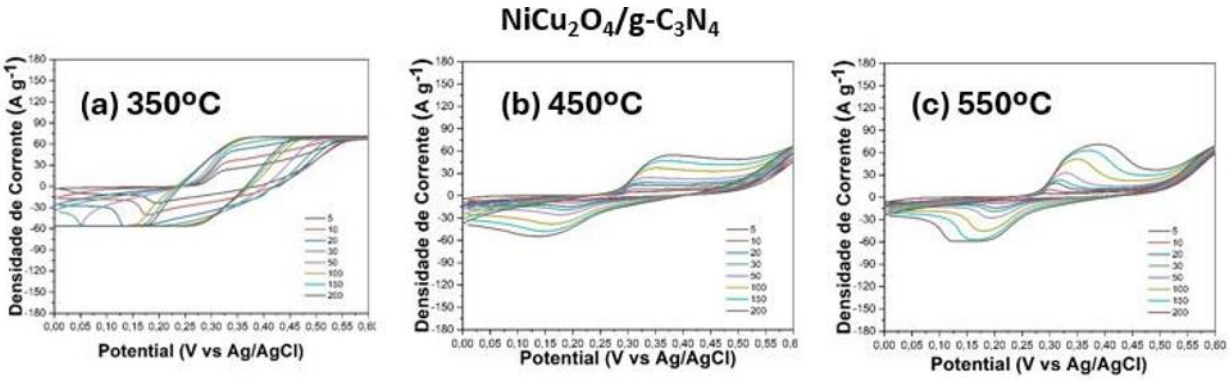


Figura 0.17 Voltamogramas cíclicos em meia célula do eletrodo $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidos em taxas de varredura entre 5 e 200 mV s^{-1}, no intervalo de potencial de 0,0 a 0,55 V vs. Ag/AgCl. Observam-se picos redox associados ao comportamento pseudocapacitivo e variação da densidade de corrente com a taxa de varredura
Fonte: Do próprio autor (2026)

De modo análogo, os eletrodos $CuCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$, apresentados na Figura 6.18, exibem reações de redução na faixa de 0,26–0,29 V (350°C), 0,19–0,21 V (450°C) e 0,10–0,17 V (550°C), enquanto as reações de oxidação ocorrem entre 0,33–0,35 V, 0,35–0,38 V e 0,39–0,41 V, respectivamente. Esses resultados confirmam a presença de processos faradaicos reversíveis associados à pseudocapacitância.

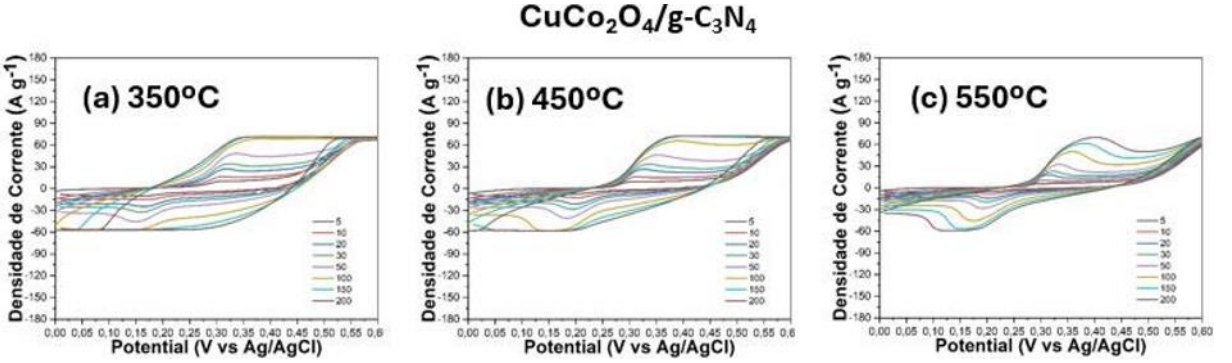


Figura 0.18 Voltamogramas cíclicos em meia célula do eletrodo $CuCo_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidos em taxas de varredura entre 5 e 200 mV s^{-1}, no intervalo de potencial de 0,0 a 0,55 V vs. Ag/AgCl. Observam-se picos redox característicos de comportamento pseudocapacitivo e variação da densidade de corrente com a taxa de varredura

Fonte: Do próprio autor (2026)

A reversibilidade das reações observada nos voltamogramas permite comparar os resultados obtidos com os perfis apresentados na Figura 5.5, confirmando que todos os materiais analisados exibem comportamento típico de pseudocapacitores, caracterizado pela presença de picos de oxidação e redução bem definidos. Essa classificação está em concordância com resultados previamente reportados na literatura [39, 48].

Em todos os sistemas estudados, o aumento da taxa de varredura resultou em elevação da corrente de pico, atingindo valores máximos na taxa de 200 mV s^{-1}. Para facilitar a comparação quantitativa entre os materiais e temperaturas de síntese, os valores dos picos de oxidação obtidos nas taxas de 5 mV s^{-1} e 200 mV s^{-1} são apresentados na Tabela 6.5. Observa-se que os valores de corrente diferem significativamente não apenas entre materiais distintos, mas também para um mesmo material sintetizado em temperaturas diferentes, evidenciando que a temperatura de síntese exerce influência direta sobre a resposta eletroquímica.

Destaca-se ainda que o sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, em todas as temperaturas analisadas, apresenta os maiores valores de corrente de oxidação e redução, indicando maior atividade eletroquímica. Em contraste, os sistemas $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 exibem valores de corrente relativamente próximos entre si, sugerindo desempenho intermediário quando comparados ao material à base de níquel e cobalto.

Com o objetivo de complementar a análise qualitativa dos voltamogramas cíclicos e permitir uma avaliação quantitativa direta da resposta eletroquímica dos eletrodos, a Tabela 6.5 apresenta os valores das correntes máximas de oxidação obtidas nas taxas de varredura de 5 mV s^{-1} e 200 mV s^{-1} para todos os óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4 analisados em topologia de meia célula. Esses valores permitem comparar de forma objetiva a influência simultânea da composição bimetálica e da temperatura de síntese sobre a intensidade da resposta faradaica e a cinética dos processos redox.

ELETRODOS	**VARREDURA**	
	5 mV/s	**200 mV/s**
$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC	24 mA	110 mA
$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/450ºC	15 mA	156 mA
$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/550ºC	9 mA	128 mA
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC	24 mA	71 mA
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/450ºC	5 mA	54 mA
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/550ºC	5 mA	71 mA
$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC	10 mA	72 mA

$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/450ºC	10 mA	71 mA
$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/550ºC	6 mA	70 mA

Tabela 0.5 Correntes máximas com os escaneamentos de 5 e 200 mV/s

Fonte: Do próprio autor (2026)

6.4.2.2 Discussão dos resultados da e correlação com os voltamogramas

A análise comparativa dos voltamogramas cíclicos, associada aos valores quantitativos apresentados na Tabela 6.5, confirma que tanto a composição bimetálica quanto a temperatura de síntese exercem influência direta sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos. Observa-se que o sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, apresentado na Figura 6.16, apresenta de forma consistente os maiores valores de corrente de oxidação e redução, indicando maior reversibilidade eletroquímica e contribuição faradaica mais pronunciada quando comparado aos demais óxidos bimetálicos analisados.

Entre as diferentes temperaturas de síntese do material $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, verifica-se que a amostra preparada a 350°C apresenta um crescimento mais gradual dos picos redox, caracterizando processos de oxidação e redução menos instantâneos, enquanto as amostras de 450°C e 550°C exibem respostas mais intensas e rápidas, especialmente em altas taxas de varredura. Esse comportamento reflete a influência do tratamento térmico na cinética dos processos eletroquímicos e na disponibilidade de sítios ativos, corroborando que a variação da temperatura de síntese modula significativamente as propriedades do material.

Os sistemas $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, apresentados nas Figuras 6.17 e 6.18, respectivamente, exibem comportamento pseudocapacitivo semelhante entre si, com picos redox bem definidos, porém com valores de corrente inferiores aos observados para o material à base de Ni–Co. Essa diferença indica menor intensidade dos processos faradaicos, possivelmente associada à menor densidade de sítios redox ativos ou a limitações no transporte eletrônico e iônico desses sistemas.

De modo geral, os voltamogramas evidenciam que as reações de oxidação tendem a ocorrer de forma mais lenta, enquanto as reações de redução se processam de maneira mais rápida, comportamento típico de materiais pseudocapacitivos governados por processos faradaicos reversíveis na interface eletrodo–eletrólito. Assim, a análise conjunta das Figuras 6.16 a 6.18 e da Tabela 6.5 reforça que o material $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 apresenta o melhor desempenho eletroquímico global entre os sistemas estudados, em todas as temperaturas analisadas, enquanto os materiais $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/gC_3N_4 apresentam respostas intermediárias e comparáveis entre si.

6.4.3 Conclusão da subseção – Voltametria Cíclica em Meia Célula

A análise por voltametria cíclica em topologia de meia célula demonstrou que todos os óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4 apresentam comportamento pseudocapacitivo típico, caracterizado pela presença de picos redox bem definidos e boa reversibilidade eletroquímica ao longo da faixa de taxas de varredura investigada. Os resultados evidenciaram que tanto a composição bimetálica quanto a temperatura de síntese exercem influência significativa sobre a intensidade das correntes, a cinética dos processos redox e a estabilidade da resposta eletroquímica.

Dentre os materiais analisados, o sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 apresentou o melhor desempenho eletroquímico global, exibindo maiores valores de corrente de oxidação e redução em todas as temperaturas estudadas, o que indica maior contribuição faradaica e maior densidade de sítios eletroativos. A variação da temperatura de síntese mostrou-se determinante na modulação dessas propriedades, sendo observadas respostas mais intensas e rápidas em temperaturas intermediárias e elevadas, associadas a um equilíbrio entre cristalinidade, acessibilidade iônica e área ativa.

Os sistemas $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, embora apresentem comportamento pseudocapacitivo consistente, exibiram correntes inferiores e respostas eletroquímicas semelhantes entre si, indicando desempenho intermediário quando comparados ao material à base de Ni–Co. De forma geral, os resultados obtidos por voltametria cíclica fornecem uma base sólida para a avaliação do desempenho desses materiais em condições mais próximas de operação real, justificando a continuidade da análise por técnicas complementares, como carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica.

6.4.4 Análise do Teste de Carga e Descarga Galvanostática (CDG)

A técnica de carga e descarga galvanostática (CDG) foi empregada para avaliar o desempenho dos eletrodos sob diferentes densidades de corrente, permitindo analisar a estabilidade eletroquímica, a reversibilidade dos processos redox e o comportamento dinâmico de armazenamento de carga dos óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4. As medidas foram realizadas em topologia de meia célula, utilizando densidades de corrente de 0,5; 1; 2; 3; 5 e 10 A g^{-1}, valores definidos com base nos resultados obtidos por voltametria cíclica, garantindo que as análises fossem conduzidas dentro da janela eletroquímica segura de cada material.

A CDG permite variar a densidade de corrente mantendo fixa a faixa de potencial, previamente determinada pelas reações de oxidação e redução observadas na voltametria cíclica, possibilitando uma correlação direta entre os mecanismos identificados nas curvas CV e o comportamento de carga e descarga dos eletrodos [1].

6.4.4.1 Análise geral das curvas de CDG

Para todos os materiais analisados, as curvas de CDG apresentam platôs bem definidos, característicos de reações redox faradaicas, confirmando o comportamento pseudocapacitivo dos eletrodos, conforme descrito na literatura [31,32] e ilustrado esquematicamente na Figura 5.7. A comparação entre os potenciais observados nas curvas de CDG e aqueles identificados na voltametria cíclica revela boa concordância, indicando que os processos eletroquímicos observados em ambas as técnicas ocorrem em faixas de potencial semelhantes.

De modo geral, à medida que a densidade de corrente aumenta de 0,5 para 10 $A.g^{-1}$, observa-se uma redução progressiva dos tempos de carga e descarga, comportamento esperado em sistemas pseudocapacitivos, uma vez que reações mais rápidas limitam a penetração profunda dos íons no material, concentrando a atividade eletroquímica na interface eletrodo–eletrólito. A análise em densidades de corrente mais elevadas é particularmente relevante por aproximar o comportamento do eletrodo das condições reais de operação de dispositivos eletroeletrônicos.

6.4.5 Definição dos tempos de carga e descarga

O tempo de carregamento e descarregamento foi determinado a partir das curvas de CDG, considerando-se como tempo de carga o intervalo correspondente ao crescimento da curva até o potencial máximo e como tempo de descarga o intervalo entre o potencial máximo e o retorno da curva ao eixo do tempo. Esse procedimento é exemplificado nas Figuras 6.19, 6.20 e 6.21, representativa das curvas de CDG obtidas neste trabalho.

6.4.5.1 $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 – comparação entre temperaturas

As curvas de CDG do eletrodo $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, sintetizado a 350°C, 450°C e 550°C, são apresentadas conjuntamente na Figura 6.19. Todas as amostras atingem um potencial máximo próximo de 0,43 V, contudo, esse valor não foi fixado, pois permitiu-se que a amostra

atingisse o seu limite de potencial. Considerando a menor densidade de corrente (0,5 A g^{-1}), os tempos totais de carga e descarga são de 635 s, 163 s e 123 s para as amostras de 350°C, 450°C e 550°C, respectivamente.

Observa-se que a amostra sintetizada a 350°C apresenta os maiores tempos de carga e descarga, indicando maior capacidade de armazenamento de carga em baixas densidades de corrente. Em contrapartida, as amostras de 450°C e 550°C exibem tempos menores, associados a uma cinética eletroquímica mais rápida, coerente com o aumento da cristalinidade observado nas análises estruturais.

De acordo com os gráficos de carga e descarga galvanostática (CDG) apresentados neste item, observa-se que, à medida que a densidade de corrente aumenta de 0,5 A g^{-1} para 10 A g^{-1}, os tempos de carga e descarga diminuem, uma vez que as reações eletroquímicas mais rápidas dificultam a penetração profunda dos íons no material eletroativo, concentrando a atividade eletroquímica na interface entre o eletrodo e o eletrólito. A avaliação em densidades de corrente mais elevadas é relevante por aproximar a análise das condições reais de operação de dispositivos eletroeletrônicos, superando regimes de corrente muito baixos (0,5 e 1 A g^{-1}).

Para a definição dos tempos de carga e descarga, utiliza-se como referência a Figura 6.19, na qual o carregamento corresponde ao percurso crescente da curva até o potencial máximo, enquanto o descarregamento é definido pelo percurso decrescente da curva até o cruzamento com o eixo do tempo. O intervalo total desse percurso representa o tempo de carga e descarga do dispositivo.

As curvas de CDG do eletrodo $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, sintetizado a 350°C, 450°C e 550°C, são apresentadas na Figura 6.19. Todas as amostras atingem um potencial máximo próximo de 0,43 V, contudo, esse valor não foi fixado, pois permitiu-se que a amostra atingisse o seu limite de potencial. Considerando a menor densidade de corrente (0,5 A g^{-1}), os tempos totais de carga e descarga são de 635 s, 163 s e 123 s, respectivamente. Esses valores correspondem a tempos de carregamento de 403,91 s, 89,01 s e 76,43 s, e tempos de descarga de 231,09 s, 73,99 s e 46,57 s, evidenciando a forte influência da temperatura de síntese na cinética de armazenamento de carga.

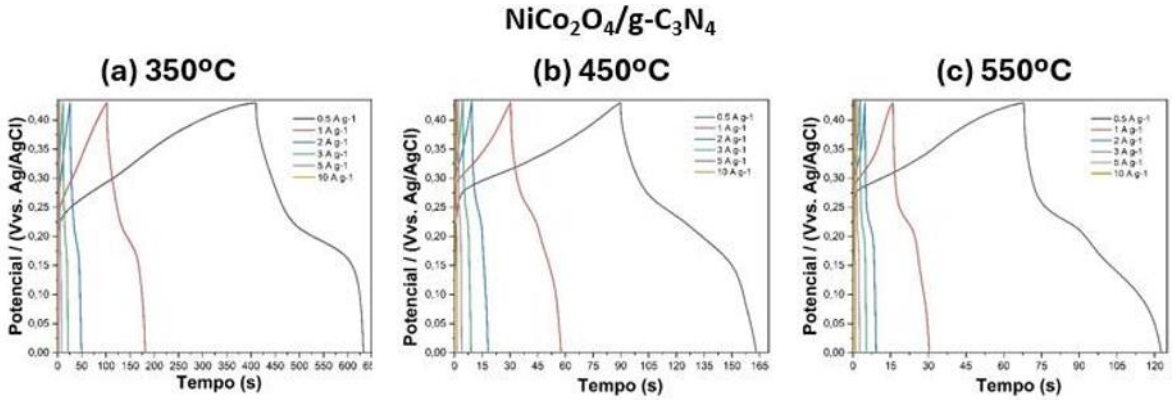


Figura 0.19 Curvas de carga e descarga galvanostática em meia célula do eletrodo $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidas em diferentes densidades de corrente entre 0,5 e 10 A g^{-1}, no intervalo de potencial de até 0,43 V.
Fonte: Do próprio autor (2026)

Para o material $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4, cujas curvas de CDG são apresentadas na Figura 6.20, a amostra sintetizada a 350°C atinge um potencial máximo de 0,42 V, enquanto as amostras de 450°C e 550°C alcançam aproximadamente 0,45 V. Na densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}, os tempos totais de carga e descarga são de 640 s, 56 s e 73 s, respectivamente, com tempos de carregamento de 397,80 s, 30,00 s e 40,20 s, e tempos de descarga de 242,20 s, 26,00 s e 32,80 s. Observa-se uma redução acentuada dos tempos de carga e descarga para temperaturas acima de 350°C, indicando queda na capacidade de armazenamento de carga desse sistema.

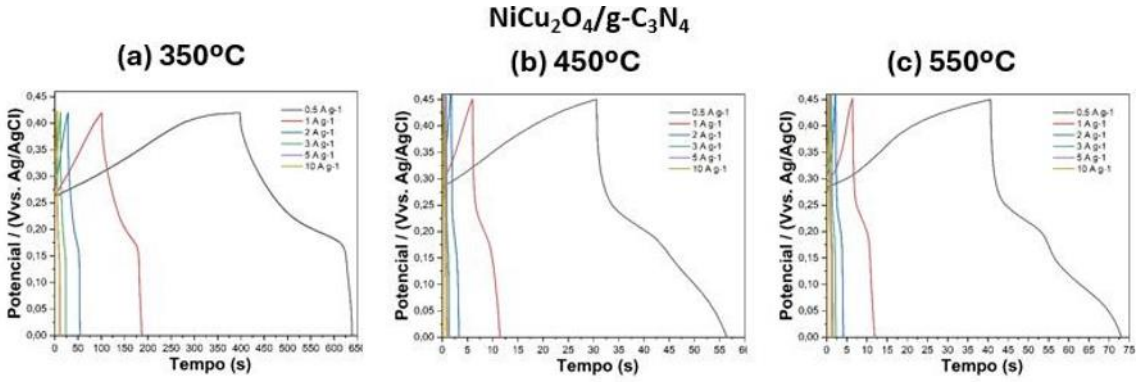


Figura 0.20 Curvas de carga e descarga galvanostática em meia célula do eletrodo $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidas em diferentes densidades de corrente entre 0,5 e 10 A g^{-1}, no intervalo de potencial de até 0,45 V
Fonte: Do próprio autor (2026)

As curvas de CDG do sistema $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, apresentadas na Figura 6.21, mostram que todas as amostras atingem um potencial máximo próximo de 0,45 V. Considerando a densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}, os tempos totais de carga e descarga são de 224 s, 140 s e 88 s para as temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C, respectivamente. Esses valores correspondem a tempos de carregamento de 134,60 s, 76,80 s e 47,40 s, e tempos de descarga

de 89,40 s, 63,20 s e 40,60 s, indicando desempenho intermediário entre os sistemas $NiCo_2O_4$ e $NiCu_2O_4$.

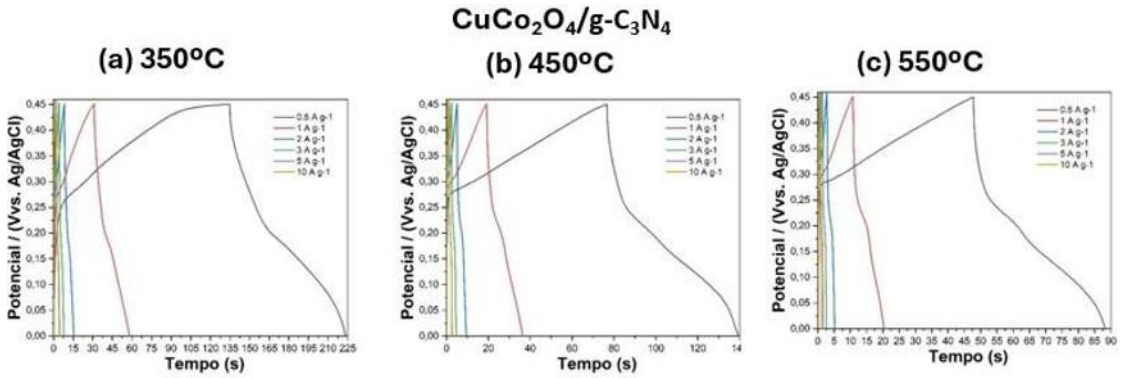


Figura 0.21 Curvas de carga e descarga galvanostática em meia célula do eletrodo $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a (a) 350°C, (b) 450°C e (c) 550°C, obtidas em diferentes densidades de corrente entre 0,5 e 10 A g^{-1}, no intervalo de potencial de até 0,45 V
Fonte: Do próprio autor (2026)

O rápido decréscimo inicial do potencial observado no início do processo de descarga está associado à resistência série equivalente (ESR) do sistema, que engloba a resistência do eletrólito, a resistência de transferência de carga, a resistência do substrato, dos contatos elétricos e do próprio eletrodo. Em contrapartida, os tempos de carga e descarga estão diretamente relacionados à capacidade do material em armazenar e liberar elétrons durante os processos eletroquímicos.

A comparação dos dados apresentados na Tabela 6.6 evidencia que os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C apresentam os maiores tempos totais de carga e descarga (635 s e 640 s, respectivamente), indicando maior acúmulo de carga e comportamento próximo ao de sistemas de armazenamento do tipo bateria [63,64]. Entretanto, em temperaturas mais elevadas (450°C e 550°C), o sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 mantém tempos de carga e descarga significativamente superiores aos dos sistemas $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, evidenciando melhor desempenho eletroquímico global.

ELETRODOS	CARGA	DESCARGA	CARGA E DESCARGA
$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC	403,91	231,09	635
$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/450ºC	89,01	73,99	163

$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/550ºC	76,43	46,57	123
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC	397,8	242,2	640
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/450ºC	30	26	56
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/550ºC	40,2	32,8	73
$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC	134,6	89,4	224
$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/450ºC	76,8	63,2	140

Tabela 0.6 Carga e descarga dos óxidos bimetálicos em segundos (s)

Fonte: Do próprio autor (2026)

6.4.5.2 Comparação global por CDG

Como discutido anteriormente neste item, os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C apresentaram os maiores tempos totais de carga e descarga, de 635 s e 640 s, respectivamente, operando em potenciais máximos de 0,43 V e 0,42 V, contudo, esses valores não foram fixados, pois permitiu-se que as amostras atingissem os seus limites de potenciais. Esses resultados indicam um adequado acúmulo de cargas, refletindo um comportamento de carregamento e descarregamento próximo ao observado em sistemas do tipo bateria [63]. Os maiores tempos de descarga observados para esses eletrodos estão diretamente associados a uma maior quantidade de cargas armazenadas, evidenciando melhores características capacitivas [64].

Para uma visualização comparativa mais clara desse comportamento, a Figura 6.22 apresenta as curvas de carga e descarga galvanostática em meia célula para os nove eletrodos analisados, todos obtidos sob a mesma densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}. Essa representação conjunta permite comparar diretamente os tempos de carga e descarga, bem como o perfil eletroquímico global de cada sistema.

Observa-se que os eletrodos sintetizados a 350°C, em especial os sistemas $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 e $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4, exibem os maiores tempos de descarga, confirmando sua maior capacidade de armazenamento de carga. Em contraste, os eletrodos preparados a 450°C e 550°C apresentam tempos progressivamente menores, indicando cinética mais rápida, porém com menor quantidade total de carga armazenada.

O tempo total de carga e descarga é influenciado por diversos fatores, incluindo o tamanho dos íons na solução eletrolítica, os processos de oxidação e redução, a estrutura do

material eletroativo e a concentração do eletrólito. Com base nesses parâmetros, a capacitância específica dos eletrodos foi determinada a partir das curvas de descarga das análises de CDG, utilizando a Equação (6.1) [65].

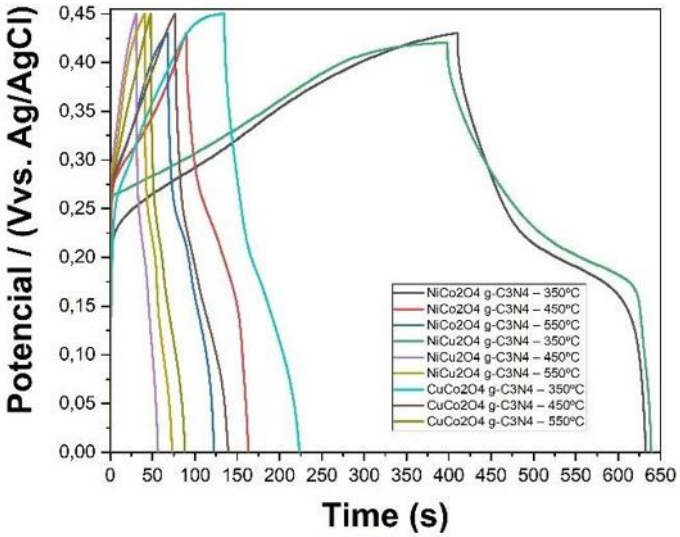


Figura 0.22 Curvas comparativas de carga e descarga galvanostática em meia célula dos eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, sintetizados a 350°C, 450°C e 550°C, obtidas sob densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}, evidenciando as diferenças nos tempos de carga e descarga entre os nove sistemas analisados
Fonte: Do próprio autor (2026)

6.4.6 Determinação da Capacitância Específica

A capacitância específica dos eletrodos foi determinada a partir das curvas de descarga obtidas nos ensaios de carga e descarga galvanostática (CDG), utilizando a Equação (6.1), amplamente empregada na literatura para sistemas pseudocapacitivos [65]:

$$C_{\mathrm{es}} = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \qquad (6.1)$$

Onde:

- Cesé a capacitância específica (F g^{-1});
- ié a densidade de corrente aplicada (0,5; 1; 2; 3; 5 e 10 A g^{-1});
- Δté o tempo de descarga (s), obtido diretamente das curvas de CDG;
- ΔVé a janela efetiva de potencial durante a descarga (V), considerada a partir do início do processo de descarga até o final da curva;
- mé a massa do material ativo depositado no eletrodo (g).

Para os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, a diferença de potencial adotada foi de 0,43 V para as amostras sintetizadas a 350°C, 450°C e 550°C. Para o eletrodo $NiCu_2O_4$/gC_3N_4/350°C, utilizou-se ΔV = 0,42 V, enquanto para os eletrodos $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/450°C, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/550°C, $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C, $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/450°C e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/550°C, a janela de potencial considerada foi de 0,45 V, conforme observado experimentalmente nas curvas de CDG. Os valores das janelas de potencial não foram fixadas, pois permitiu-se que cada uma das amostras atingisses o seu limite de potencial.

As massas do revestimento eletroativo foram determinadas individualmente para cada eletrodo, sendo: 13,12 mg para $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C; 12,56 mg para $NiCo_2O_4$/gC_3N_4/450°C e 550°C; 14,56 mg para $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e 450°C; 13,76 mg para $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/550°C; 15,20 mg para $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e 450°C; e 13,76 mg para $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/550°C.

6.4.6.1 Discussão das Capacitâncias Específicas

Conforme apresentado na Figura 6.23 (a), (b) e (c), os eletrodos $NiCo_2O_4$/gC_3N_4/450°C e $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/550°C exibiram as maiores capacitâncias específicas no intervalo de densidade de corrente entre 0,5 A g^{-1} e 5 A g^{-1}, quando comparados aos demais materiais sintetizados nas mesmas temperaturas. Esse comportamento indica que, nessas condições, o sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 apresenta cinética eletroquímica mais eficiente e melhor aproveitamento das reações faradaicas.

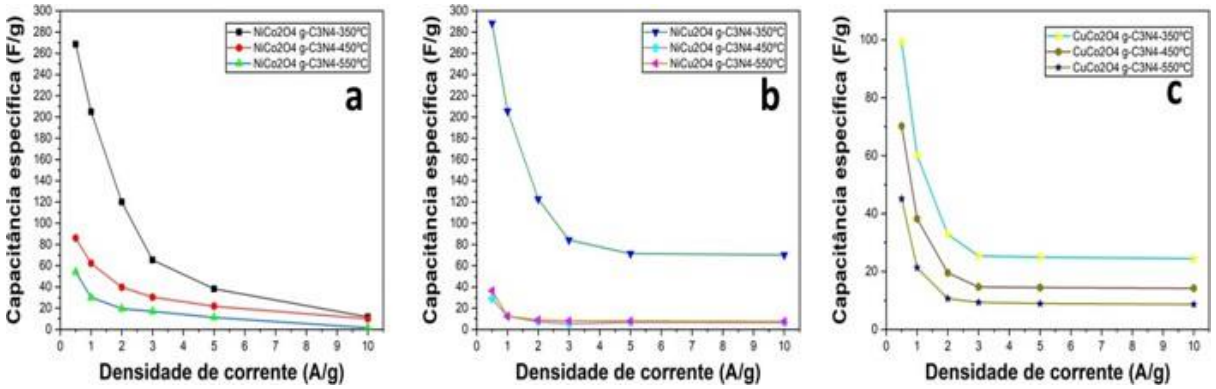


Figura 0.23 Comparação das capacitâncias específicas em meia célula dos eletrodos de óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4, obtidas a partir das curvas de carga e descarga galvanostática, para densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}: (a) $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C, 450°C e 550°C; (b) $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C, 450°C e 550°C; (c) $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C, 450°C e 550°C

Fonte: Do próprio autor (2026)

Por outro lado, a análise detalhada da Figura 6.23 revela que os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C apresentaram os maiores valores absolutos de capacitância específica, em concordância com os maiores tempos de descarga observados nas Figuras 6.25 e 6.28, respectivamente. Esse desempenho superior está associado à estrutura altamente porosa das nanofolhas, que, em conjunto com a matriz de g-C_3N_4, promove maior dispersão espacial das fases ativas, aumento da área superficial efetiva e melhor transporte de massa. Como consequência, há um fornecimento mais estável de íons para as reações faradaicas, favorecendo o armazenamento de carga [31].

Observa-se ainda que, para esses mesmos materiais, o aumento da temperatura de síntese para 450°C e 550°C resulta em redução da capacitância específica e dos tempos de carga e descarga, conforme evidenciado na Figura 6.23. Esse comportamento está em plena concordância com os resultados das análises estruturais e morfológicas discutidas anteriormente (XRD) e com os achados reportados por Silva [66], que demonstrou que o óxido bimetálico $NiCo_2O_4$ (cobaltita de níquel) sofre decomposição térmica parcial a partir de aproximadamente 400 °C, com perda de NiO, afetando de forma significativa suas propriedades físicas e estruturais.

Segundo Silva [66], o aumento da temperatura acima de 450°C pode levar à formação de uma nova fase do tipo $Ni_xCo_{1-x}O_4$ ($x \approx 1$), o que reduz o desempenho eletroquímico do material. Esse fenômeno explica a diminuição das capacitâncias observada nos eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/450°C e $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/550°C nas análises de CDG.

Acredita-se que comportamento semelhante ocorra nos sistemas $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizados a 450°C e 550°C, uma vez que esses óxidos bimetálicos também contêm NiO em sua composição. Assim, sugere-se como trabalho futuro a realização de estudos estruturais e termoquímicos detalhados para o sistema $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4, em condições análogas às investigadas por Silva [66], visando compreender eventuais processos de decomposição térmica e formação de novas fases. Ressalta-se, entretanto, que tal abordagem envolve análises químicas aprofundadas que extrapolam o escopo do presente trabalho, cujo foco principal é a caracterização eletroquímica aplicada.

6.4.7 Conclusão – Caracterizações Eletroquímicas

Os resultados obtidos nesta seção demonstram de forma consistente que os óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4) apresentam comportamento eletroquímico típico de pseudocapacitores, caracterizado pela presença de picos redox bem

definidos nas curvas de voltametria cíclica e por platôs evidentes nas curvas de carga e descarga galvanostática. A boa concordância entre os potenciais redox observados nas análises de CV e CDG confirma a natureza faradaica dominante dos processos de armazenamento de carga, associada às reações de oxidação e redução que ocorrem na interface eletrodo–eletrólito.

A comparação entre os diferentes sistemas revelou que o material $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 apresentou o desempenho eletroquímico mais destacado, exibindo maiores densidades de corrente, elevada reversibilidade redox e tempos de carga e descarga superiores, especialmente para a amostra sintetizada a 350°C. Esse comportamento está diretamente relacionado à sua microestrutura mais porosa e menos cristalina, que favorece maior área superficial eletroquimicamente ativa, melhor difusão iônica e maior disponibilidade de sítios para reações faradaicas.

Os eletrodos $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 também apresentaram comportamento pseudocapacitivo bem definido, porém com valores de corrente e capacitância específicos inferiores aos do sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4. Ainda assim, ambos demonstraram respostas eletroquímicas estáveis e coerentes, com dependência clara da temperatura de síntese, evidenciando que a composição bimetálica exerce influência direta sobre a cinética eletroquímica e o mecanismo de armazenamento de carga.

A análise das curvas de CDG mostrou que o aumento da densidade de corrente resulta em redução dos tempos de carga e descarga para todos os materiais, comportamento esperado para sistemas pseudocapacitivos, no qual a limitação passa a ser governada pela difusão iônica e pela resistência interna do eletrodo. A queda abrupta do potencial no início da descarga foi atribuída à resistência série equivalente do sistema, enquanto os tempos de descarga mais longos indicaram maior capacidade de armazenamento de carga.

A avaliação da capacitância específica confirmou que os maiores valores foram obtidos para os eletrodos sintetizados a 350°C, particularmente $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C, evidenciando que temperaturas de calcinação mais baixas favorecem a preservação de estruturas nanoestruturadas mais porosas e ativas eletroquimicamente. Em contrapartida, o aumento da temperatura para 450°C e 550°C levou à redução da capacitância, associada ao aumento da cristalinidade, crescimento de grãos e possível decomposição parcial das fases bimetálicas contendo NiO, conforme relatado na literatura [31 – 66].

De forma geral, os resultados desta seção evidenciam que o controle da composição bimetálica e da temperatura de síntese é um fator determinante para o desempenho eletroquímico dos eletrodos à base de óxidos metálicos dopados com g-C_3N_4. Entre os sistemas estudados, o $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizado a 350°C destacou-se como o material mais promissor

para aplicações em supercapacitores, combinando elevada capacitância específica, boa reversibilidade redox e comportamento eletroquímico estável em diferentes condições de operação.

6.5 Análise do Teste de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada com o objetivo de investigar, de forma mais aprofundada, os mecanismos de transporte de carga, os processos interfaciais e as resistências internas associadas aos eletrodos de óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4). Diferentemente das técnicas de voltametria cíclica (CV) e carga e descarga galvanostática (CDG), que fornecem informações globais sobre o comportamento eletroquímico, a EIS permite separar quantitativamente as contribuições resistivas, capacitivas e difusivas do sistema, sendo particularmente adequada para a análise de dispositivos pseudocapacitivos.

As medidas de EIS foram realizadas em configuração de meia célula (três eletrodos), utilizando os mesmos eletrodos de trabalho empregados nas análises de CV e CDG, garantindo coerência experimental entre as diferentes técnicas eletroquímicas. O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de KOH 6 mol L^{-1}, mantendo-se constante a composição e a concentração do eletrólito para todos os eletrodos analisados. O potencial em circuito aberto (OCP) foi previamente estabilizado antes da aquisição dos espectros de impedância, assegurando condições estacionárias do sistema eletroquímico.

A concentração de 6 mol L^{-1} de KOH foi adotada porque o eletrólito aquoso escolhido apresenta elevada condutividade iônica, baixo custo e menor agressividade química aos eletrodos metálicos, além de ser amplamente empregado em supercapacitores pseudocapacitivos. A utilização de uma concentração menor poderia reduzir a condutividade do meio e aumentar a resistência interna do sistema, prejudicando a resposta eletroquímica. Além disso, manter a mesma composição e concentração do eletrólito em todos os ensaios garantiu coerência experimental e comparabilidade entre os eletrodos analisados.

Os espectros de impedância foram obtidos aplicando-se um sinal senoidal de amplitude de tensão 0,5 V, de modo a garantir o regime linear de resposta do sistema, em uma faixa de frequência compreendida entre 0,1 Hz e 10.000 Hz, o uso dessa faixa teve como objetivo contemplar diferentes fenômenos eletroquímicos do sistema. As altas frequências permitem estimar a resistência ôhmica e os efeitos do eletrólito e dos contatos, enquanto as baixas frequências revelam processos controlados por difusão e pela resposta capacitiva do eletrodo.

Assim, a inclusão da menor frequência foi essencial para caracterizar o comportamento global do material. Nessas condições, assume-se que a resposta do sistema pode ser descrita por elementos lineares equivalentes, permitindo o ajuste dos circuitos elétricos equivalentes por meio dos dados experimentais.

Os dados de EIS foram representados na forma de diagramas de Nyquist, nos quais a componente real da impedância (Z′) é plotada em função da componente imaginária negativa (−Z″). Esse tipo de representação possibilita a identificação direta das diferentes contribuições eletroquímicas associadas aos processos que ocorrem no eletrodo e na interface eletrodo–eletrólito.

De maneira geral, os diagramas de Nyquist dos eletrodos analisados apresentaram três regiões características bem definidas. A primeira região, observada em altas frequências, corresponde à interseção inicial da curva com o eixo real e está associada à resistência ôhmica total do sistema (Rs), conhecida como resistência da solução. Essa resistência engloba a resistência do eletrólito, a resistência iônica, a resistência dos contatos elétricos, do coletor de corrente e do próprio eletrodo. Valores reduzidos de Rs são desejáveis, pois indicam boa condutividade global do sistema e menor queda de potencial durante os processos de carga e descarga.

A segunda região, observada em frequências intermediárias, é caracterizada pela presença de um arco semicircular, cujo diâmetro está diretamente relacionado à resistência de transferência de carga (Rct). Esse parâmetro representa a dificuldade associada às reações de oxidação e redução que ocorrem na interface eletrodo–eletrólito. Associados a esse processo estão a capacitância da dupla camada elétrica (Cdl), resultante do acúmulo de íons na superfície do eletrodo, e a capacitância pseudocapacitiva associada aos processos faradaicos superficiais. Um semicírculo de menor diâmetro indica cinética de transferência de carga mais eficiente.

A terceira região, observada em baixas frequências, apresenta um comportamento aproximadamente linear, com inclinação próxima de 45° em relação ao eixo real. Essa região é atribuída aos processos difusionais dos íons no interior da estrutura porosa do eletrodo e é descrita pelo elemento de Warburg (Zw). A inclinação e o comprimento dessa região fornecem informações sobre a facilidade de transporte iônico e a acessibilidade dos sítios eletroquimicamente ativos.

Para a análise quantitativa dos espectros de impedância, os dados experimentais foram ajustados utilizando circuitos elétricos equivalentes, inseridos diretamente nos diagramas de Nyquist. Esses circuitos foram construídos de modo a representar adequadamente os processos físicos e eletroquímicos envolvidos, incluindo os elementos Rs, Rct, Cdl, capacitância

associada à porosidade (Cp) e impedância de Warburg (Zw). O ajuste dos parâmetros foi realizado de forma a minimizar a diferença entre os dados experimentais e os dados simulados, garantindo a confiabilidade dos valores extraídos.

6.5.1 Sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4

Os diagramas de Nyquist e os circuitos equivalentes ajustados para os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizados a 350°C, 450°C e 550°C são apresentados na Figura 6.24. Os parâmetros extraídos do ajuste do circuito equivalente estão organizados na Tabela 6.7, permitindo comparar diretamente a contribuição de cada termo (Rs, Cp, Cdl, Rct e Zw) em função da temperatura de síntese.

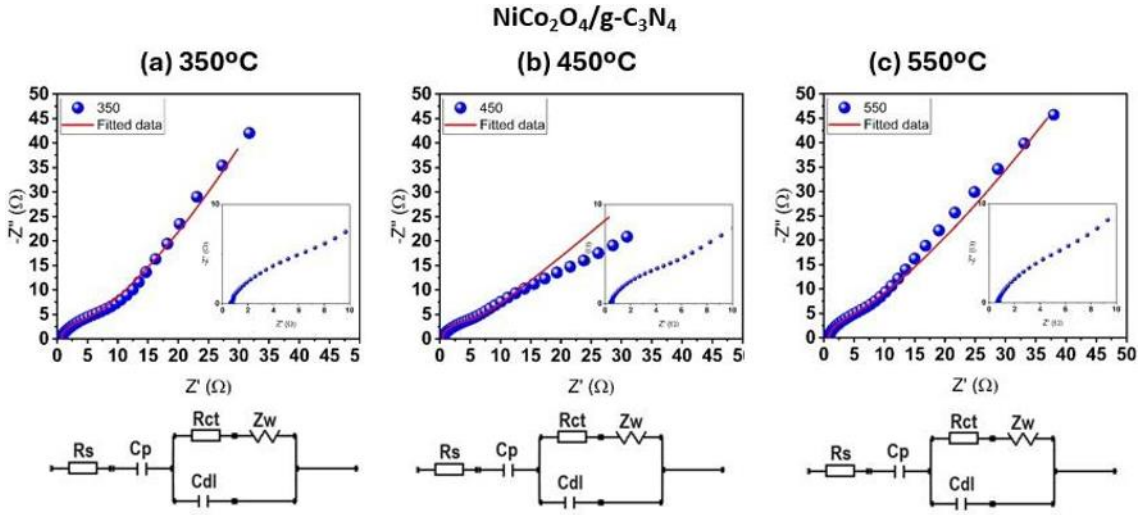


Figura 0.24 Diagramas de Nyquist e circuitos elétricos equivalentes dos eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizados a 350°C, 450°C e 550°C, obtidos em configuração de meia célula (6 M KOH)
Fonte: Do próprio autor (2026)

Conforme a Tabela 6.7, a resistência da solução (Rs) foi obtida a partir da interseção inicial com o eixo real, resultando em aproximadamente 0,70 Ω, 0,47 Ω e 0,82 Ω para os eletrodos produzidos a 350°C, 450°C e 550°C, respectivamente. Esses valores baixos indicam boa condutividade do eletrólito e do conjunto eletrodo/coletor de corrente, favorecendo menor queda ôhmica durante descarga.

A resistência de transferência de carga (Rct) foi determinada pelo diâmetro do semicírculo e apresentou valores de 4,0 Ω, 4,2 Ω e 4,0 Ω, para 350°C, 450°C e 550°C, respectivamente (Tabela 6.7). Esses resultados sugerem cinética de transferência de carga eficiente para o sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, com variação limitada de Rct entre as temperaturas. Na região de baixas frequências, o comportamento inclinado reflete a contribuição difusional, modelada por Zw. Ainda pela Tabela 6.7, observa-se que o eletrodo a 550°C apresentou o

menor valor numérico de Zw, indicando comportamento difusional diferenciado em relação às demais condições, o que pode estar associado a mudanças na estrutura porosa e na acessibilidade iônica do material após o tratamento térmico.

Para a amostra sintetizada a 450°C, a região de baixas frequências apresentou um pequeno desvio entre os pontos experimentais e o ajuste do circuito equivalente. Isso pode estar relacionado à maior influência de processos difusionais, à heterogeneidade morfológica do eletrodo e ao caráter não ideal da resposta eletroquímica nessa faixa. Apesar dessa limitação localizada, o circuito empregado descreveu adequadamente o comportamento global do sistema e permitiu a comparação dos parâmetros eletroquímicos entre as amostras. Desta forma, esse pequeno desvio entre os pontos experimentais e o ajuste do circuito não impacta na análise.

Na Tabela 6.7 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do ajuste dos diagramas de Nyquist por meio de circuitos elétricos equivalentes para os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizados nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C. Os valores listados correspondem às resistências ôhmicas do sistema (Rs), às capacitâncias associadas à porosidade do eletrodo (Cp), à capacitância da dupla camada elétrica (Cdl), à resistência de transferência de carga (Rct) e ao elemento de Warburg (Zw), permitindo uma análise quantitativa da influência da temperatura de calcinação sobre os processos de transporte de carga e difusão iônica [65].

Tabela 0.7 Parâmetros eletroquímicos do eletrodo: $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4

Temperatura Eletrodo (WE)	**Eletrólito KOH (mol)**	**Rs x 10^{-1} (Ω)**	**Cp (F)**	**Cdl x 10^{-3} (F)**	**Rct (Ω)**	**Zw x 10^{-2} (Ω)**
350ºC	6 M	7,000	0,131	1,377	4,000	3,371
450ºC	6 M	4,713	3,510	1,168	4,200	3,679
550ºC	6 M	8,200	0,150	1,350	4,000	2,604

Fonte: Do próprio autor (2026)

Nos trabalhos das teses na área de supercapacitores as avaliações deste modelo foram conduzidas principalmente pela consistência física dos parâmetros extraídos e pela aderência visual entre os espectros experimentais e os ajustes obtidos.

6.5.2 Sistema $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$

Os diagramas de Nyquist dos eletrodos $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ são apresentados na Figura 6.25, e os parâmetros obtidos a partir do ajuste do circuito equivalente estão listados na Tabela 6.8.

Os valores de Rs permaneceram baixos para todas as temperaturas de síntese, confirmando boa condutividade do sistema. Para os eletrodos preparados a 350°C e 550°C, os valores de Rct foram de 3,2 Ω e 8,35 Ω, respectivamente. Já para o eletrodo $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$/450°C observou-se a presença de dois semicírculos distintos, indicando dois processos consecutivos de armazenamento de carga. Esse comportamento sugere um esgotamento inicial rápido dos sítios eletroquimicamente mais ativos, seguido por um segundo processo associado a regiões menos acessíveis da estrutura porosa, resultando em dois valores distintos de Rct.

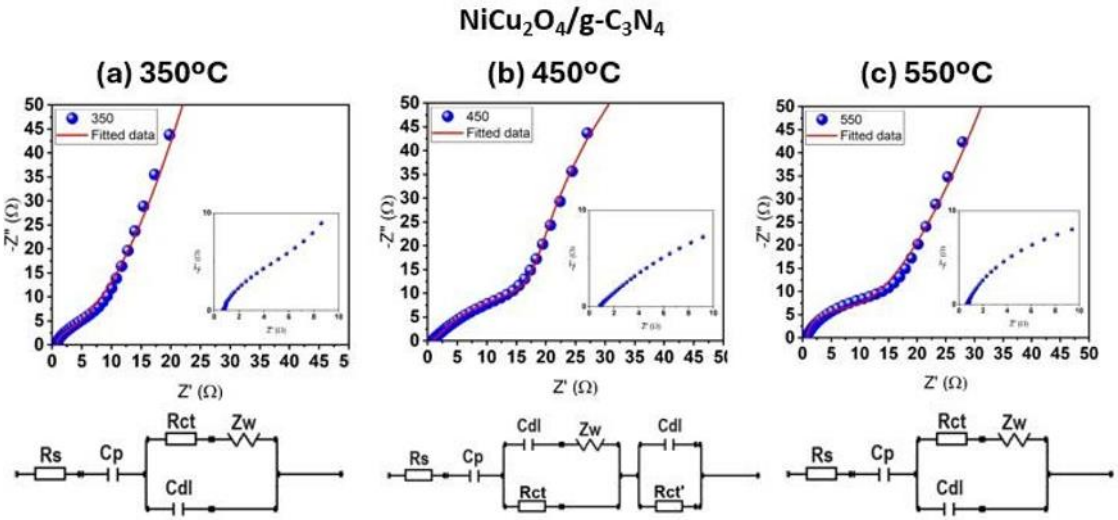


Figura 0.25 Diagramas de Nyquist e circuitos elétricos equivalentes dos eletrodos $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizados a 350°C, 450°C e 550°C, obtidos em configuração de meia célula (6 M KOH)
Fonte: Do próprio autor (2026)

Na região de baixas frequências, os valores reduzidos de Zw para os eletrodos preparados a 450°C e 550°C indicam maior tempo de difusão dos íons antes da saturação, associado à maior área eletroquimicamente ativa.

Na Tabela 6.8 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do ajuste dos diagramas de Nyquist por meio de circuitos elétricos equivalentes para os eletrodos $NiCu_2O_4/g\text{-}C_3N_4$ sintetizados nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C. Os parâmetros extraídos permitem avaliar quantitativamente a resistência ôhmica do sistema (Rs), a contribuição capacitiva associada à porosidade do eletrodo (Cp), a capacitância da dupla

camada elétrica (Cdl), a resistência de transferência de carga (Rct) e os efeitos difusionais representados pelo elemento de Warburg (Zw). No caso específico da amostra calcinada a 450°C, a presença de dois semicículos no diagrama de Nyquist exigiu a utilização de um circuito equivalente com dois elementos adicionais (Cdl′ e Rct′), associados a processos eletroquímicos em diferentes escalas de tempo.

Tabela 0.8 Parâmetros eletroquímicos do eletrodo: $NiCu_2O_4$ g-C_3N_4

Temperatura Eletrodo (WE)	**Eletrólito KOH (mol)**	**Rs x 10^{-1} (Ω)**	**Cp (F)**	**Cdl x 10^{-3} (F)**	**Rct (Ω)**	**Zw x 10^{-2} (Ω)**	**Cdl' x 10^{-2} (F)**	**Rct' (Ω)**
350ºC	6 M	7,886	0,199	1,093	3,200	2,800	-	-
450ºC	6 M	7,049	0,550	2,300	18,090	1,472	1,48	130,0
550ºC	6 M	7,961	0,020	0,470	8,349	2,200	-	-

Fonte: Do próprio autor (2026)

Nos trabalhos das teses na área de supercapacitores as avaliações deste modelo foram conduzidas principalmente pela consistência física dos parâmetros extraídos e pela aderência visual entre os espectros experimentais e os ajustes obtidos.

6.5.3 Sistema $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4

Os diagramas de Nyquist dos eletrodos $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 são mostrados na Figura 6.26, e os parâmetros extraídos do circuito equivalente encontram-se na Tabela 6.9.

Os valores de Rs foram de aproximadamente 0,71 Ω, 0,91 Ω e 0,95 Ω para os eletrodos sintetizados a 350°C, 450°C e 550°C, respectivamente. A resistência de transferência de carga (Rct) apresentou o menor valor para o eletrodo $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C (0,27 Ω), indicando excelente cinética de transferência de carga. Para os eletrodos preparados a 450°C e 550°C, os valores de Rct aumentaram, refletindo maior ordenação estrutural e possível redução da área superficial ativa.

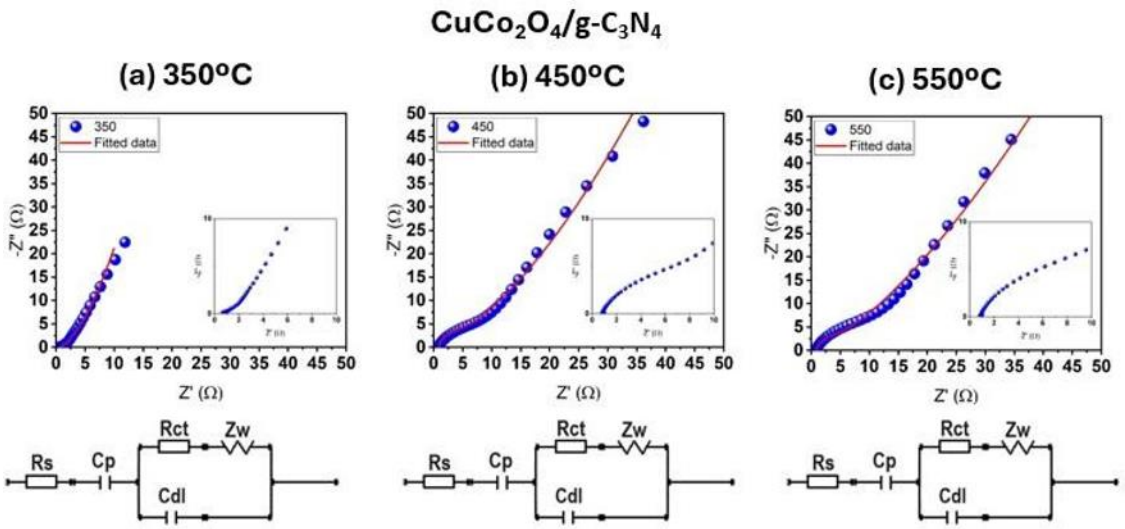


Figura 0.26 Diagramas de Nyquist e circuitos elétricos equivalentes dos eletrodos $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizados a 350°C, 450°C E 550°C, obtidos em configuração de meia célula (6 M KOH)

Fonte: Do próprio autor (2026)

O maior valor de Zw observado para o eletrodo preparado a 350°C confirma uma saturação mais rápida do processo difusional, enquanto os menores valores de Zw para os eletrodos de maior temperatura indicam difusão iônica mais prolongada, associada à maior estabilidade estrutural. Com relação aos materiais $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 sintetizados nas temperaturas de 350°C, 450°C e 550°C, os parâmetros eletroquímicos extraídos a partir do ajuste dos diagramas de Nyquist por meio de circuitos elétricos equivalentes são apresentados na Tabela 6.9.

Tabela 0.9 Parâmetros eletroquímicos do eletrodo: $CuCo_2O_4$ g-C_3N_4

Temperatura Eletrodo (WE)	**Eletrólito KOH (mol)**	**Rs x 10^{-1} (Ω)**	**Cp (F)**	**Cdl x 10^{-3} (F)**	**Rct (Ω)**	**Zw x 10^{-2} (Ω)**
350ºC	6 M	7,060	0,1313	0,2021	0,2672	9,900
450ºC	6 M	9,095	0,069	0,809	3,993	2,646
550ºC	6 M	9,458	0,051	0,360	3,766	1,858

Fonte: Do próprio autor (2026)

Nos trabalhos das teses na área de supercapacitores as avaliações deste modelo foram conduzidas principalmente pela consistência física dos parâmetros extraídos e pela aderência visual entre os espectros experimentais e os ajustes obtidos. Esses parâmetros permitem avaliar

quantitativamente a resistência ôhmica do sistema (Rs), os efeitos capacitivos associados à porosidade do eletrodo (Cp), a capacitância da dupla camada elétrica (Cdl), a resistência de transferência de carga (Rct) e os processos difusionais representados pelo elemento de Warburg (Zw), possibilitando a correlação direta com os resultados obtidos nas análises de FESEM, XRD, voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática.

6.5.4 Resumo da Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu uma avaliação detalhada dos processos de transporte de carga, das resistências internas e dos mecanismos de armazenamento eletroquímico dos eletrodos de óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4. A análise dos diagramas de Nyquist, associada ao ajuste por circuitos elétricos equivalentes, evidenciou a influência conjunta da composição bimetálica e da temperatura de calcinação sobre a cinética eletroquímica e a eficiência da interface eletrodo–eletrólito.

De modo geral, todos os eletrodos apresentaram valores reduzidos de resistência ôhmica da solução (Rs), indicando boa condutividade tanto do eletrólito quanto do conjunto eletrodo–substrato, o que é essencial para minimizar perdas energéticas durante os processos de carga e descarga. As diferenças mais significativas entre os materiais foram observadas nos valores de resistência de transferência de carga (Rct) e no comportamento difusional associado ao elemento de Warburg (Zw), diretamente relacionados à morfologia, porosidade e grau de cristalinidade dos eletrodos.

Entre os sistemas analisados, os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, especialmente aqueles sintetizados a 350°C, apresentaram os menores valores de Rct, refletindo uma interface eletrodo–eletrólito mais eficiente e uma cinética de transferência de carga mais rápida. Esse comportamento está em plena concordância com os resultados obtidos por voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática, nos quais esses eletrodos exibiram maiores densidades de corrente, melhor reversibilidade redox e tempos de descarga mais elevados.

Para os eletrodos $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4, observou-se um aumento significativo da resistência de transferência de carga com o aumento da temperatura de calcinação, particularmente na amostra sintetizada a 450°C, que apresentou dois semicículos no diagrama de Nyquist. Esse comportamento indica a coexistência de diferentes processos de armazenamento de carga, associados a estágios distintos de saturação dos sítios eletroquimicamente ativos, refletindo maior complexidade cinética nesse sistema.

No caso dos eletrodos $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, os valores de Rct foram, em geral, inferiores aos observados para o sistema $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4, especialmente para a amostra sintetizada a 350°C, indicando boa acessibilidade iônica e eficiente transporte de cargas. A redução progressiva do parâmetro Zw com o aumento da temperatura sugere menor limitação difusional, associada a uma estrutura mais organizada, embora acompanhada por redução da área superficial ativa.

De forma integrada, os resultados de EIS confirmam que temperaturas de calcinação mais baixas (350°C) favorecem estruturas mais porosas e interfaces eletroquimicamente mais ativas, resultando em menor resistência de transferência de carga e melhor desempenho pseudocapacitivo. Por outro lado, o aumento da temperatura promove maior cristalinidade e estabilidade estrutural, porém com penalização parcial da cinética eletroquímica. A forte correlação entre os resultados de EIS, CV e CDG reforça a confiabilidade das análises e evidencia o elevado potencial dos eletrodos à base de óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4 para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia do tipo supercapacitor.

6.6 Análise com a Topologia Célula Completa

Com base nas análises eletroquímicas realizadas em meia célula, voltametria cíclica (CV), carga e descarga galvanostática (CDG) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e $CuCo_2O_4$/gC_3N_4/350°C apresentaram o melhor desempenho eletroquímico global. Esses materiais exibiram maiores tempos de carga e descarga, maiores valores de capacitância específica, boa estabilidade eletroquímica e menor resistência à transferência de carga, além de maior contribuição difusional na região de baixas frequências.

Nas análises de CDG em meia célula, esses eletrodos apresentaram os maiores tempos de descarga e os maiores valores de capacitância específica, enquanto nas análises de CV observaram-se picos de corrente de oxidação mais intensos quando comparados aos demais materiais estudados, em concordância com a literatura [68,69]. Adicionalmente, os resultados de EIS indicaram maior eficiência no transporte iônico, evidenciada por menores valores de Rct e maior contribuição do elemento de Warburg.

Estudos morfológicos reportados por Silva [66] para o material $NiCo_2O_4$ (cobaltita de níquel) demonstram que temperaturas acima de aproximadamente 400 °C afetam significativamente suas propriedades físicas e estruturais, promovendo a decomposição térmica do $NiCo_2O_4$ com perda de NiO. Segundo esse autor, a partir de 450°C ocorre a formação de

uma nova fase do tipo $Ni_xCo_{1-x}O_4$ (x = 1), o que compromete o desempenho eletroquímico. No presente trabalho, esse efeito foi claramente observado nos resultados de CDG em meia célula dos materiais $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 calcinados a 450°C e 550°C, bem como nos sistemas $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4 nas mesmas temperaturas, indicando que o aumento da temperatura de calcinação prejudica o desempenho eletroquímico desses óxidos bimetálicos.

Dessa forma, considerando os resultados obtidos em meia célula, os materiais $NiCo_2O_4$/gC_3N_4/350°C, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C foram selecionados para a realização das análises eletroquímicas em célula completa, uma vez que essa configuração permite uma avaliação mais próxima das condições reais de operação de um supercapacitor.

Para a montagem das células completas, foram fabricados supercapacitores assimétricos, nos quais os eletrodos anódicos consistiram em nanofolhas de $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C ou $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C, enquanto o eletrodo catódico foi composto por nanofibras de carbono ativado (AC). Os eletrodos foram imersos em eletrólito alcalino de KOH 6 M, conforme descrito no item 4.3.

6.6.1 Análise do Teste de Voltametria Cíclica em Célula Completa

Uma das principais vantagens da análise eletroquímica em célula completa é a possibilidade de ampliação da janela de potencial, resultante da sobreposição das janelas individuais dos dois eletrodos imersos no eletrólito aquoso. Em eletrólitos alcalinos, essa ampliação ocorre porque as reações limitantes associadas à evolução de hidrogênio e oxigênio podem ser parcialmente compensadas pela resposta eletroquímica complementar dos eletrodos, conforme discutido na literatura [39].

Nas análises em meia célula, os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C apresentaram janelas de potencial de aproximadamente 0,60 V. Assim, na configuração de célula completa, a janela de potencial do supercapacitor assimétrico corresponde à soma das janelas individuais dos eletrodos anódico e catódico. Considerando que o eletrodo de carbono ativado (AC) apresenta, em meia célula, uma janela de potencial da ordem de 1,2 V [39], obteve-se uma janela total de aproximadamente 1,80 V para os supercapacitores assimétricos analisados. A vantagem de uma janela maior permite operar com maior tensão de célula, aumentando a energia armazenada e indicando maior estabilidade eletroquímica do sistema.

As análises de CV foram realizadas utilizando um potenciostato Ivium, em eletrólito de KOH 6 M, nas taxas de varredura de 5, 10, 20, 30, 50, 100, 150 e 200 mV s^{-1}. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figuras 6.27.

Com o aumento da taxa de varredura, observou-se o aumento das correntes e o deslocamento dos picos redox, comportamento típico de sistemas pseudocapacitivos. Os deslocamentos dos picos de redução para potenciais mais baixos e dos picos de oxidação para potenciais mais elevados indicam a manutenção da reversibilidade eletroquímica, mesmo em altas taxas de varredura. Em comparação com as análises em meia célula, os picos redox em célula completa encontram-se deslocados para potenciais mais elevados, o que confirma a ampliação da janela de potencial para 1,80 V.

As reações de redução ocorreram aproximadamente nas faixas de 1,09–1,18 V ($NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C), 0,63–0,82 V ($NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C) e 1,00–1,19 V ($CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C), enquanto as reações de oxidação ocorreram em potenciais mais elevados, entre 1,43 V e 1,64 V, dependendo do material. Esses resultados confirmam o caráter pseudocapacitivo predominante dos eletrodos, em concordância com trabalhos anteriores [4,39,48].

A presença do eletrodo de carbono ativado introduz uma contribuição do tipo EDLC às curvas de CV, resultando em perfis que combinam características pseudocapacitivas e capacitivas de dupla camada. Ainda assim, os picos redox bem definidos evidenciam que o comportamento pseudocapacitivo dos óxidos bimetálicos permanece dominante. Na taxa de varredura de 200 mVs^{-1}, os picos máximos de corrente de oxidação atingiram aproximadamente 134 mA para o eletrodo $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C, 90 mA para o $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C e 78 mA para o $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C, conforme resumido na Tabela 6.10.

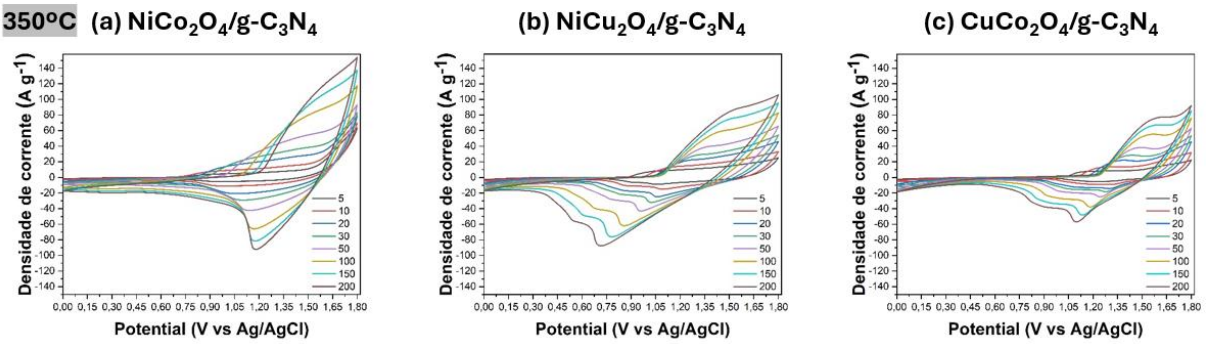


Figura 0.27 Voltametria Cíclica em célula completa do **(a)** $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC**, (b),** $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC**, (c)** $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC**.**
Fonte: Do próprio autor (2026)

ELETRODOS	ESCANEAMENTOS	
	5 mV/s	200 mV/s
$NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC	49 mA	134 mA
$NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC	9,5 mA	90 mA
$CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC	10 mA	78 mA

Tabela 0.10 Correntes Máximas com os escaneamentos de 5 e 200 mV/s

Fonte: Do próprio autor (2026)

Na Tabela 6.10, estão os valores das correntes dos picos de oxidação na taxa de escaneamento de 5 mV/s e de 200 mV/s para facilitar a visualização, o maior foi no escaneamento de 200 mV/s. Os eletrodos foram conectados na célula por meio de conectores do potenciostato.

6.6.2 Análise do Teste de Carga e Descarga Galvanostática em Célula Completa

Os testes de carga e descarga galvanostática (CDG) em célula completa foram realizados nas densidades de corrente de 0,5, 1, 2, 3, 5 e 10 A g^{-1}, utilizando uma faixa de potencial de 0 a 1,60 V, definida a partir das análises de CV. As curvas obtidas estão apresentadas nas Figura 6.28. As curvas de CDG exibem platôs associados às reações redox, característicos de materiais pseudocapacitivos, em concordância com os resultados de CV. Em comparação com as análises em meia célula, observa-se uma redução na extensão dos platôs, atribuída à contribuição capacitiva do eletrodo de carbono ativado, que apresenta omportamento do tipo EDLC [39].

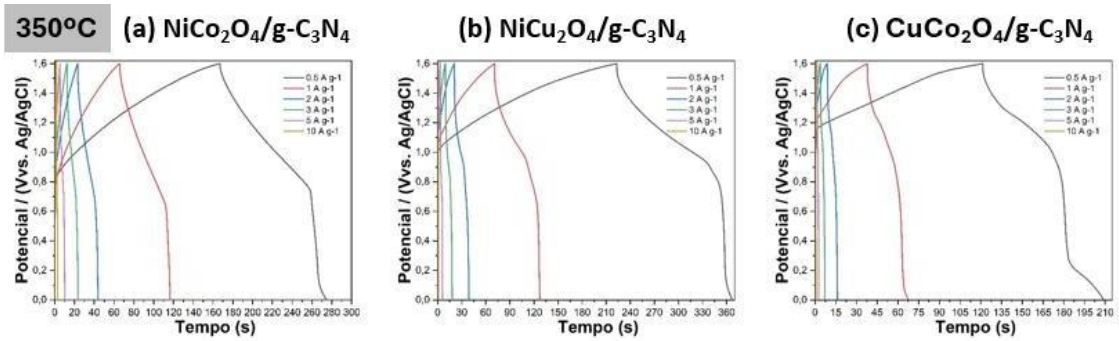


Figura 0.28 Análise do Teste de Carga e Descarga Galvanostática em célula completa do **(a)** $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC**, (b),** $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC**, (c)** $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC**.**
Fonte: Do próprio autor (2026)

Os tempos de carga e descarga em célula completa foram inferiores aos observados em meia célula, o que era esperado devido à ausência do eletrodo de referência e à operação do dispositivo com apenas dois eletrodos ativos. Ainda assim, os ciclos apresentaram boa simetria, indicando elevada reversibilidade eletroquímica.

As capacitâncias específicas, calculadas a partir das curvas de descarga utilizando a Equação 6.1, atingiram valores máximos na densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}: 37,19 F g^{-1} ($NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C), 45,19 F g^{-1} ($NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350°C) e 29,38 F g^{-1} ($CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C), conforme mostrado na Figura 6.27.

Com o aumento da densidade de corrente, observou-se a redução progressiva da capacitância específica, comportamento típico associado à limitação da difusão iônica em altas correntes. Apesar disso, o eletrodo $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350°C apresentou a maior estabilidade relativa em altas densidades de corrente, mantendo cerca de 23,83 % da capacitância inicial em 10 A g^{-1}.

De forma geral, os resultados em célula completa confirmam que a combinação de eletrodos pseudocapacitivos à base de óxidos bimetálicos com um eletrodo de carbono ativado permite ampliar a janela de potencial e obter desempenho eletroquímico consistente, aproximando a análise das condições reais de operação de um supercapacitor. [39]

6.6.3 Capacitância específica em célula completa

Na Figura 6.29, as capacitâncias específicas dos eletrodos em célula completa foram calculadas a partir das curvas de carga e descarga galvanostática, utilizando a Equação (6.1) [65]. Para maior precisão, os cálculos consideraram os tempos de descarga obtidos experimentalmente para cada material, nas densidades de corrente de 0,5; 1; 2; 3; 5 e 10 A/g.

Os maiores valores de capacitância específica foram observados na menor densidade de corrente (0,5 A/g), atingindo 37,19 F/g, 45,19 F/g e 29,38 F/g para os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, respectivamente.

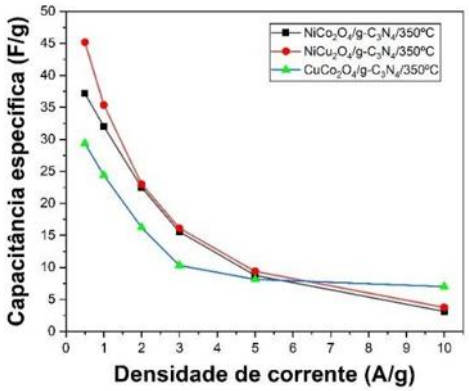


Figura 0.29 Capacitâncias específicas dos eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC. $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC. $CuCO_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC
Fonte: Do próprio autor (2026)

Conforme ilustrado na Figura 6.29, observa-se que o aumento da densidade de corrente resulta em uma redução progressiva da capacitância específica para todos os eletrodos, comportamento semelhante ao observado nas análises em meia célula (item 6.2.1.1.2). Esse efeito está associado à dispersão das cargas no eletrólito e à dificuldade de penetração dos íons nas regiões mais internas do revestimento eletroativo, especialmente em altas correntes [39].

As capacitâncias específicas obtidas em célula completa foram inferiores às determinadas em meia célula. Esse comportamento é esperado, uma vez que o cálculo da capacitância depende diretamente do tempo de descarga e da janela de potencial efetiva, ambos reduzidos na configuração de célula completa, conforme discutido na Equação (6.1). Esse resultado reforça a importância de avaliar materiais para supercapacitores em célula completa, por representar de forma mais realista o desempenho do dispositivo.

Em termos de estabilidade, os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, $NiCu_2O_4$/gC_3N_4/350ºC e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC mantiveram, na densidade de corrente de 10 A/g, respectivamente 8,40 %, 8,30 % e 23,83 % de suas capacitâncias iniciais, valores inferiores aos obtidos em meia célula, mas de acordo com a maior exigência eletroquímica da configuração de célula completa.

Apesar da redução dos platôs nas curvas de CDG em célula completa, devido à contribuição do eletrodo de carbono ativado (AC), que apresenta comportamento típico de EDLC [39], as curvas ainda evidenciam características predominantemente pseudocapacitivas, associadas aos óxidos bimetálicos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4. Adicionalmente, observa-se a quase inexistência de queda ôhmica inicial (IR drop), indicando uma baixa resistência equivalente em série, característica desejável para dispositivos de armazenamento de energia.

6.6.4 Testes de Estabilidade

A estabilidade cíclica é um parâmetro fundamental para avaliar a viabilidade prática de supercapacitores, pois reflete a capacidade do dispositivo de manter seu desempenho eletroquímico ao longo de sucessivos ciclos de carga e descarga. Nesse contexto, a estabilidade dos supercapacitores assimétricos baseados nos eletrodos $NiCo_2O_4/gC_3N_4/350ºC$, $NiCu_2O_4/g$-$C_3N_4/350ºC$ e $CuCo_2O_4/g$-$C_3N_4/350ºC$ foi investigada por meio de testes galvanostáticos de longa duração.

A Figura 6.30(a) apresenta a curva de estabilidade cíclica do supercapacitor assimétrico $NiCo_2O_4/g$-$C_3N_4/350ºC$, avaliado ao longo de 2000 ciclos consecutivos de carga e descarga, sob densidade de corrente constante de 1 A g^{-1}. Observa-se que o dispositivo manteve aproximadamente 95 % da capacitância específica inicial, evidenciando boa estabilidade eletroquímica nas condições avaliadas.

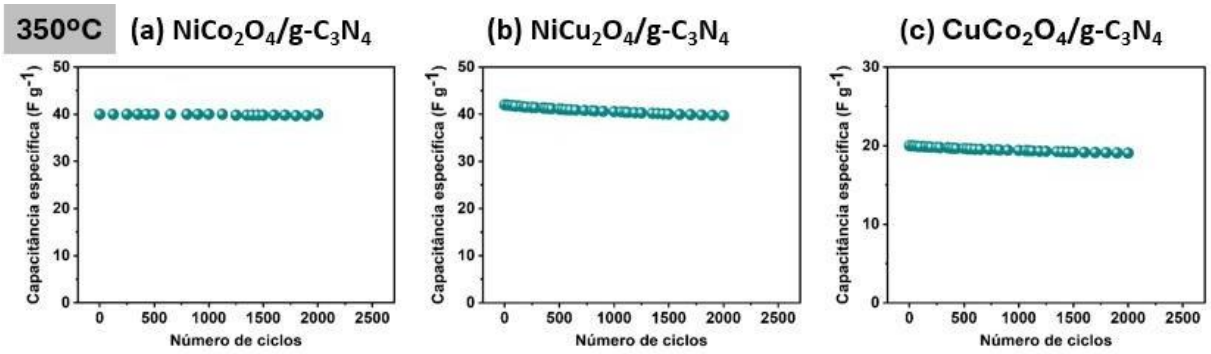


Figura 0.30 Curva de Estabilidade do Supercapacitor assimétrico (a) $NiCo_2O_4/g$-$C_3N_4/350ºC$, (b) $NiCu_2O_4/g$-$C_3N_4/350ºC$, (c) $CuCo_2O_4/g$-$C_3N_4/350ºC$
Fonte: Do próprio autor (2026)

De modo geral, durante os ciclos sucessivos de carga e descarga, ocorre um aumento gradual da resistência interna dos eletrodos, associado à repetida conversão eletroquímica das espécies ativas, possíveis alterações estruturais e ao desgaste progressivo dos materiais. Esse fenômeno pode levar a uma queda de tensão mais acentuada ao longo do tempo, comprometendo parcialmente a eficiência do dispositivo. No entanto, mesmo diante desses efeitos, os supercapacitores analisados apresentaram altos níveis de retenção capacitiva, situados entre 94 % e 95 %, indicando elevada robustez eletroquímica.

Para o supercapacitor assimétrico baseado no eletrodo $NiCu_2O_4/g$-$C_3N_4/350ºC$, a curva de estabilidade é mostrada na Figura 6.30(b). Após 2000 ciclos de carga e descarga, também sob densidade de corrente de 1 A g^{-1}, o dispositivo apresentou uma retenção de aproximadamente 94 % da capacitância inicial, confirmando uma ótima estabilidade cíclica.

De forma semelhante, o supercapacitor assimétrico $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, cuja estabilidade é apresentada na Figura 6.30(c), exibiu uma retenção de capacitância da ordem de 94 % após 2000 ciclos, demonstrando comportamento eletroquímico estável e reprodutível ao longo do ensaio.

A elevada estabilidade observada para os três sistemas pode ser atribuída, principalmente, à eficiente difusão de íons através do eletrólito e do separador, aliada à boa integridade estrutural dos eletrodos e à interface eletrodo–eletrólito bem estabelecida. Esses fatores favorecem uma rápida transferência de carga e contribuem para a manutenção da capacidade de armazenamento de energia ao longo de ciclos prolongados, reforçando o potencial dos materiais estudados para aplicações em dispositivos reais de armazenamento eletroquímico de energia.

6.6.5 Análise em Topologia de Célula Completa

Os resultados obtidos nas análises eletroquímicas em célula completa confirmam o elevado potencial dos supercapacitores assimétricos baseados nos eletrodos $NiCo_2O_4$/gC_3N_4/350ºC, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC para aplicações em armazenamento eletroquímico de energia. A combinação dos óxidos bimetálicos pseudocapacitivos com o eletrodo de carbono ativado (AC) possibilitou a ampliação significativa da janela de potencial, atingindo valores da ordem de 1,8 V em eletrólito aquoso alcalino, o que representa um avanço relevante do ponto de vista energético.

As análises de voltametria cíclica (CV) em célula completa evidenciaram a coexistência de comportamentos pseudocapacitivos, associados aos óxidos bimetálicos, e EDLC, provenientes do eletrodo de carbono ativado. Mesmo com a contribuição capacitiva do AC, os dispositivos mantiveram picos redox bem definidos, indicando que os processos faradaicos permanecem dominantes no armazenamento de carga, em concordância com os resultados observados em meia célula.

Os testes de carga e descarga galvanostática (CDG) revelaram curvas com boa simetria entre os ciclos de carga e descarga, além da presença de platôs característicos de reações redox, confirmando a natureza pseudocapacitiva dos dispositivos. Observou-se, conforme esperado, uma redução dos tempos de carga e descarga e das capacitâncias específicas em relação às análises em meia célula, reflexo da configuração mais realista do sistema em célula completa. Ainda assim, os valores obtidos são consistentes e representativos do desempenho prático dos supercapacitores.

Adicionalmente, os ensaios de estabilidade cíclica demonstraram excelente robustez eletroquímica dos dispositivos, com retenções de capacitância superiores a 94 % após 2000 ciclos de carga e descarga, evidenciando a boa integridade estrutural dos eletrodos e a eficiência da interface eletrodo–eletrólito ao longo do funcionamento prolongado.

De forma integrada, os resultados de CV, CDG e estabilidade indicam que os supercapacitores assimétricos desenvolvidos apresentam um equilíbrio favorável entre capacidade de armazenamento, reversibilidade eletroquímica e estabilidade, requisitos essenciais para aplicações tecnológicas. Com base nesses resultados, torna-se pertinente avançar para a análise das densidades de energia e potência, por meio do Gráfico de Ragone, permitindo uma avaliação comparativa direta do desempenho energético dos dispositivos em relação a sistemas de armazenamento convencionais.

6.6.6 Gráfico de Ragone

O gráfico de Ragone, apresentado no Capítulo 2 (Figura 2.3), estabelece a relação entre a densidade de energia e a densidade de potência, parâmetros fundamentais para a avaliação do desempenho eletroquímico de dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores. Esse tipo de gráfico permite comparar diferentes tecnologias e materiais, posicionando-os em termos de capacidade de fornecimento de energia e potência [22].

Com o objetivo de realizar uma análise eletroquímica mais detalhada do desempenho em célula completa, foram construídos os gráficos de Ragone apresentados nas Figura 6.31, correspondentes aos supercapacitores assimétricos baseados nos eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, respectivamente.

A densidade de energia (uE) e a densidade de potência (uP) foram calculadas a partir das curvas de carga e descarga galvanostática (CDG), utilizando as Equações (6.2) e (6.3):

$$u_E = C.\frac{1}{2}.(\Delta V)^2.\frac{1}{3{,}6}$$

$$u_P = E.\frac{3600}{\Delta t}$$

Onde,

u_E, é a densidade de energia (Wh kg^{-1});

u_P, é a densidade de potência (W kg^{-1});

C, é a capacitância específica (F g^{-1}), obtida a partir das curvas de descarga do teste de CDG;

ΔV, é a janela de potencial (V) utilizada na análise em célula completa;

Δt, é o tempo de descarga (s) correspondente à densidade de corrente aplicada.

Para o supercapacitor assimétrico baseado no eletrodo $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, a densidade de energia e a densidade de potência podem ser observadas na Figura 6.31(a). O dispositivo apresentou uma elevada densidade de energia de 13,22 Wh kg^{-1}, associada a uma densidade de potência de 400 W kg^{-1}, para uma densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}.

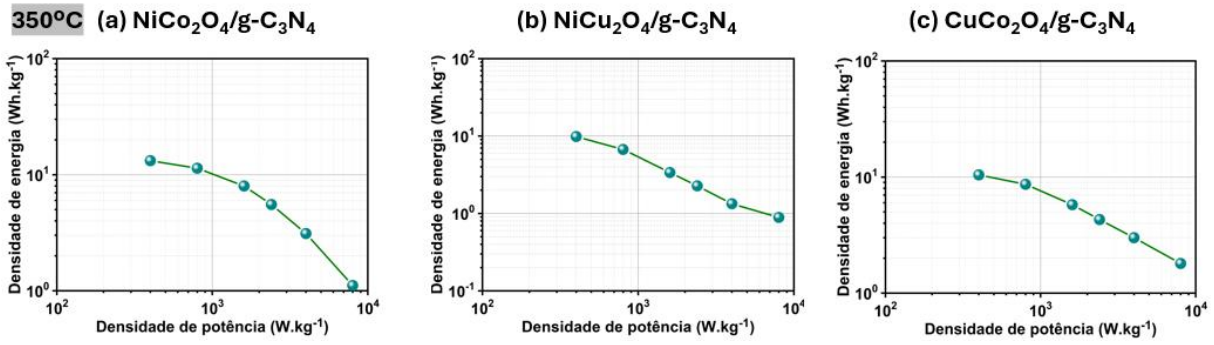


Figura 0.31 Resultado da Densidade de Potência versus Densidade de Energia (a) $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC (Gráfico de Ragone), (b) $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, (c) $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC
Fonte: Do próprio autor (2026)

De forma semelhante, o supercapacitor assimétrico $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, apresentado na Figura 6.31(b), exibiu uma densidade de energia ligeiramente superior, atingindo 16,1 Wh kg^{-1}, também para uma densidade de potência de 400 W kg^{-1}, na densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}.

Já o dispositivo baseado no eletrodo $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350ºC, ilustrado na Figura 6.31(c), apresentou densidade de energia de 10,44 Wh kg^{-1}, associada à mesma densidade de potência de 400 W kg^{-1}, sob densidade de corrente de 0,5 A g^{-1}.

De maneira geral, os três materiais analisados exibiram aumento da densidade de energia com o aumento da capacitância específica, sendo os maiores valores de energia observados na menor densidade de corrente aplicada 0,5 A g^{-1}, condição na qual a capacitância específica também é máxima. Em contrapartida, observou-se aumento da densidade de potência com o incremento da densidade de corrente, atingindo valores máximos nas maiores correntes aplicadas, quando os tempos de descarga são significativamente reduzidos.

Esse comportamento é esperado, uma vez que a densidade de energia é diretamente proporcional à capacitância específica e ao quadrado da janela de potencial (Equação 6.2),

enquanto a densidade de potência é inversamente proporcional ao tempo de descarga (Equação 6.3). Assim, em altas densidades de corrente, embora a energia armazenada diminua, o dispositivo é capaz de fornecer energia em intervalos de tempo muito menores, resultando em maior potência.

Os valores de densidade de energia obtidos situam-se dentro da faixa típica reportada para supercapacitores avançados, conforme indicado na literatura e ilustrado no gráfico de Ragone da Figura 2.3 do Capítulo 2 [10]. Além disso, os resultados posicionam os supercapacitores desenvolvidos em uma região intermediária entre supercapacitores convencionais e baterias, reforçando a classificação desses dispositivos como sistemas híbridos, com predominância de comportamento pseudocapacitivo, conforme já evidenciado nas análises de CV, CDG e EIS apresentadas anteriormente.

6.7 Conclusão do Capítulo 6

Neste capítulo foi realizada uma investigação sistemática e integrada das propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas de óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4), com foco em sua aplicação como eletrodos para supercapacitores pseudocapacitivos. Foram estudados os sistemas $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4 e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4, sintetizados em três temperaturas de calcinação (350 ºC, 450 ºC e 550 ºC), permitindo estabelecer correlações diretas entre condições de síntese, evolução estrutural e desempenho eletroquímico.

As caracterizações morfológicas e estruturais (FESEM e XRD), discutidas nas seções iniciais do capítulo, demonstraram que a temperatura de calcinação exerce papel determinante na organização estrutural dos materiais. A temperatura de 350 ºC favoreceu a formação de estruturas mais porosas, com menor cristalinidade e maior acessibilidade iônica, enquanto 450 ºC representou um compromisso entre organização estrutural e área superficial. Em contrapartida, a calcinação a 550 ºC promoveu maior cristalinidade e crescimento de grãos, com consequente redução da área superficial ativa, afetando negativamente o desempenho eletroquímico em alguns sistemas.

As análises eletroquímicas em meia célula (CV, CDG e EIS) confirmaram que todos os materiais apresentam comportamento predominantemente pseudocapacitivo, com processos redox bem definidos e boa reversibilidade eletroquímica. Entre os sistemas estudados, os eletrodos sintetizados a 350 ºC destacaram-se por exibirem maiores tempos de carga e descarga, maiores capacitâncias específicas, menores resistências de transferência de carga (Rct) e melhor

difusão iônica, conforme evidenciado pelos diagramas de Nyquist. Em especial, o sistema $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350 ºC apresentou desempenho superior em meia célula, refletindo a sinergia entre a composição bimetálica e a estrutura nanoarquitetada favorecida pela menor temperatura de calcinação.

Com base nesses resultados, os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350 ºC, $NiCu_2O_4$/gC_3N_4/350 ºC e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350 ºC foram selecionados para as análises em célula completa, configuradas como supercapacitores assimétricos, utilizando carbono ativado (AC) como eletrodo catódico. Essa abordagem permitiu uma avaliação mais realista do desempenho dos materiais, aproximando-os das condições práticas de operação de dispositivos comerciais.

Os resultados em célula completa demonstraram um aumento significativo da janela de potencial, atingindo valores de até 1,8 V, o que se refletiu diretamente em maiores densidades de energia. As curvas de voltametria cíclica e de carga e descarga galvanostática evidenciaram um comportamento híbrido, com predominância pseudocapacitiva associada aos óxidos bimetálicos e contribuição capacitiva do tipo EDLC proveniente do carbono ativado. Apesar da redução esperada das capacitâncias específicas em relação às análises em meia célula, os dispositivos apresentaram boas densidades de energia, densidades de potência competitivas e boa estabilidade nas condições avaliadas, com retenção de capacitância superior a 94–95 % após 2000 ciclos.

Os gráficos de Ragone posicionaram os supercapacitores desenvolvidos em uma região intermediária entre supercapacitores convencionais e baterias, confirmando o caráter híbrido dos dispositivos e o potencial dos materiais estudados para aplicações que demandam alta potência, boa densidade de energia e elevada estabilidade.

De forma geral, os resultados apresentados neste capítulo demonstram que a combinação de óxidos bimetálicos com g-C_3N_4, aliada ao controle adequado da temperatura de síntese, constitui uma estratégia eficaz para o desenvolvimento de eletrodos avançados para supercapacitores. As fortes correlações observadas entre morfologia, estrutura cristalina, transporte de carga e desempenho eletroquímico reforçam a consistência dos resultados e evidenciam o potencial tecnológico dos sistemas estudados, estabelecendo uma base sólida para as conclusões gerais e perspectivas futuras apresentadas no capítulo seguinte.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou o desenvolvimento, a caracterização e a avaliação eletroquímica de nove eletrodos à base de óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico (g-C_3N_4), pertencentes aos sistemas $NiCo_2O_4$, $NiCu_2O_4$ e $CuCo_2O_4$, sintetizados a 350 ºC, 450 ºC e 550 ºC por meio de um processo simples, de baixo custo e potencialmente escalável, baseado em moagem mecânica seguida de pirólise controlada.

As análises estruturais, morfológicas e composicionais, realizadas por FESEM, EDS e difração de raios X, confirmaram a formação bem sucedida dos compósitos bimetálicos dopados com g-C_3N_4. Observou-se a formação de nanoarquiteturas porosas, particularmente pronunciadas nos materiais sintetizados a 350 ºC, caracterizadas pela predominância de nanofolhas altamente porosas. Essa morfologia favorece a infiltração do eletrólito, a acessibilidade iônica e o transporte eficiente de cargas. O mapeamento EDS evidenciou a distribuição homogênea dos elementos constituintes (C, N, O e metais), atestando a integridade química e a eficiência do processo de síntese.

Os resultados de difração de raios X demonstraram que a temperatura de tratamento térmico exerce influência decisiva sobre a cristalinidade dos materiais. Temperaturas mais elevadas (450 ºC e 550 ºC) promoveram maior ordenação estrutural, associada ao crescimento de grãos e à redução parcial da área superficial ativa. Esse efeito estrutural refletiu-se diretamente no desempenho eletroquímico, evidenciando a importância do controle térmico na otimização das propriedades funcionais dos eletrodos.

As análises eletroquímicas em meia célula, conduzidas por voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, revelaram comportamento predominantemente pseudocapacitivo para todos os eletrodos, com reações redox bem definidas e boa reversibilidade. Entre os nove materiais avaliados, os eletrodos $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350 ºC, $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350 ºC e $CuCo_2O_4$/g-C_3N_4/350 ºC destacaram-se por apresentarem maiores tempos de carga e descarga, maiores capacitâncias específicas e menores resistências internas, indicando cinética de transferência de carga mais eficiente.

Os valores máximos de capacitância específica obtidos em meia célula foram de 268,71 F g^{-1} para $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4/350 ºC e 288,33 F g^{-1} para $NiCu_2O_4$/g-C_3N_4/350 ºC. As análises de EIS corroboraram esse desempenho, com resistências de solução inferiores a 1 Ω e baixos valores de resistência de transferência de carga, evidenciando interfaces eletrodo–eletrólito altamente eficientes.

Com base nesses resultados, os três eletrodos sintetizados a 350 ºC foram selecionados para avaliação em célula completa, configurados como supercapacitores assimétricos utilizando carbono ativado como eletrodo catódico. Essa abordagem permitiu uma análise mais próxima das condições reais de operação de dispositivos de armazenamento de energia.

Os ensaios em célula completa evidenciaram janelas de potencial ampliadas, de até 1,8 V, comportamento eletroquímico híbrido com pseudocapacitância dominante e contribuição de dupla camada elétrica e boa estabilidade cíclica nas condições avaliadas, com retenção de capacitância em torno de 94–95 % após 2000 ciclos. Os diagramas de Ragone posicionaram os dispositivos desenvolvidos em uma região intermediária entre supercapacitores convencionais e baterias, alcançando densidades de energia de até 16,1 Wh kg^{-1} e densidades de potência da ordem de 400 W kg^{-1}.

De forma geral, os resultados demonstram que a combinação de óxidos bimetálicos com g-C_3N_4, aliada ao controle da temperatura de síntese, constitui uma estratégia eficiente para o desenvolvimento de eletrodos avançados para supercapacitores. Os materiais desenvolvidos apresentam desempenho competitivo, elevada estabilidade eletroquímica e potencial para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, podendo atuar tanto como alternativa quanto como complemento às baterias convencionais, além de perspectivas de uso em sistemas híbridos e dispositivos eletrônicos de alta potência. Os principais parâmetros estruturais e eletroquímicos dos eletrodos com melhor desempenho são sintetizados na Tabela 7.1.

Material	**T (°C)**	**Morfologia predominante**	**Cesp máx. (F g^{-1})**	**Dens. Corrente (A g^{-1})**	**Rs(Ω)**	**Rct(Ω)**	**Retenção (2000 ciclos, %)**	**Janela de potencial(V)**	**Energia máx. (Wh kg^{-1})**	**Potência (W kg^{-1})**
$NiCo_2O_4$	350	Nanofolhas porosas	268,71	0,5	0,70	4,0	≈95	1,8	15,6	400
$NiCu_2O_4$	350	Nanofolhas porosas	288,33	0,5	0,79	3,2	≈94	1,8	16,1	400
$CuCo_2O_4$	350	Nanofolhas / rede porosa	99,33	0,5	0,71	0,27	≈94	1,8	10,0	400

Tabela 0.1 Síntese comparativa dos principais parâmetros estruturais e eletroquímicos dos eletrodos de óxidos bimetálicos dopados com g-C_3N_4 que apresentaram melhor desempenho em meia célula e célula completa assimétrica

Observação: Os valores de capacitância específica referem-se à análise em meia célula; densidade de energia e potência referem-se à análise em célula completa assimétrica.

CAPÍTULO 8 - TRABALHOS REALIZADOS E PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO DISCENTE

Durante o período de aproximadamente 4 anos dedicado ao desenvolvimento desta tese, foram realizados um conjunto consistente e continuado de atividades experimentais no Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) do CEFET/RJ, na síntese, caracterização e avaliação eletroquímica de materiais avançados para aplicação em supercapacitores.

Os resultados obtidos ao longo desse período deram origem a publicações em periódicos científicos internacionais de reconhecido impacto, bem como à apresentação de trabalhos em congressos nacionais e internacionais relevantes na área de Materiais e Dispositivos Eletroquímicos. Essa produção científica evidencia não apenas a maturidade experimental alcançada pelo discente, mas também a originalidade e a relevância dos resultados desenvolvidos no contexto desta tese.

De forma geral, os trabalhos publicados abordam:

- A influência da temperatura de sinterização nas propriedades estruturais, morfológicas e eletroquímicas de óxidos bimetálicos dopados com nitreto de carbono grafítico;
- O desenvolvimento de supercapacitores assimétricos de alto desempenho, incluindo dispositivos flexíveis;
- A correlação entre síntese, nanoestrutura e desempenho eletroquímico, em consonância direta com os objetivos centrais desta tese.

8.1 Trabalhos Publicados em Revistas Científicas

Os principais resultados desta tese resultaram nas seguintes publicações em periódicos indexados:

- **Lessa, T. S.**; Babu, R. Suresh; Samyn, L. M.; Vinayagam, M.; Vinodh, R.; De Barros, A. L. F. *Tuning sintering temperature of copper cobalt oxide immobilized on graphitic carbon nitride for asymmetric supercapacitor performance.* **IONICS**, v. 31, p. 1111, 2025. DOI: https://doi.org/10.1007/s11581-025-06843-8.

- **Lessa, T. S.**; Babu, R. Suresh; Ramesh, P. S.; Atchudan, R.; Rangel, A. M. S.; De Barros, A. L. F. *Thermal modulation of graphitic carbon nitride grafted copper nickel oxide nanocomposites for superior asymmetric supercapacitor applications*. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS**, v. 36, p. 2113, 2025. DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-025-16204-w
- **T. S. Lessa**, R. S. Santos, R. Suresh Babu, L. M. Samyn, R. Vinodh, A. L. F. de Barros. *Influence of sintering temperature on graphitic carbon nitride nanosheets grafted binary metal oxide for high-performance asymmetric supercapacitors*. **Materials Letters**, v. 382, p. 137855, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137855.
- **L. M. Samyn**, T. S. Lessa, R. Suresh Babu, A. Kalaivani, T. M. Barbosa, A. L. F. de Barros.*Highperformance flexible supercapacitors based on potassium nickel(II) hexacyanoferrate(III) nanoparticles on carbon cloth as an electrode material*. **Materials Advances**, v. 4, n. 16, p. 3654– 3661, 2023. DOI: http://dx.doi.org/10.1039/D3MA00219E.
- **R. S. Santos**, R. Suresh Babu, T. S. Lessa, L. M. Samyn, R. Vinodh, R. Vivekananth, A. L. F. de Barros. *Pyrolysis-assisted synthesis of two-dimensional graphitic carbon nitride nanosheets embedded with transition metal oxides (Ni or Fe) for high-performance asymmetric supercapacitors*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 133, p. 410-418, 2024. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.12.015.

8.2 Trabalhos Apresentados em Congressos Científicos

Além das publicações em periódicos, os resultados desta tese também foram divulgados em importantes eventos científicos, permitindo a discussão dos dados com a comunidade especializada:

- **LESSA, T. S. et al.** *Fabrication and characterization of high-performance supercapacitors with $NiCo_2O_4/gC_3N_4$*. **37th SBMicro**, 2023.
- **LESSA, T. S. et al.** *Synthesis and characterization of $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 material at different temperatures for fabrication of high-performance supercapacitors.*

REFERÊNCIAS

[1] BP Statistical Review of World Energy. BP Energy Outlook. London, 2022.

[2] REN21. Renewables 2022 Global Status Report. Paris, 2022.

[3] Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. Science, 334, 928–935 (2011). **DOI: 10.1126/science.1212741**

[4] Hadjipaschalis, I.; Poullikkas, A.; Efthimiou, V. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 1513–1522 (2009). **DOI: 10.1016/j.rser.2008.09.028**

[5] Poizot, P.; Dolhem, F. Clean energy new deal for electrochemical storage. Energy & Environmental Science, 4, 2003–2019 (2011). **DOI: 10.1039/C0EE00731E**

[6] Liu, C.; Li, F.; Ma, L.-P.; Cheng, H.-M. Advanced materials for energy storage. Advanced Materials, 22, E28–E62 (2010). **DOI: 10.1002/adma.200903328**

[7] Conway, B. E. Electrochemical Supercapacitors. Springer, New York, 1999. **DOI: 10.1007/978-1-4757-3058-6**

[8] Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. Nature Materials, 7, 845–854 (2008). **DOI: 10.1038/nmat2297**

[9] Miller, J. R.; Simon, P. Electrochemical capacitors for energy management. Science, 321, 651– 652 (2008). **DOI: 10.1126/science.1158736**

[10] Burke, A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. Journal of Power Sources, 91, 37–50 (2000). **DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00485-7**

[11] Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. Chemical Society Reviews, 41, 797–828 (2012). **DOI: 10.1039/C1CS15060J**

[12] Kumar, N. et al. Recent advanced supercapacitor: storage mechanisms and materials. Nanomaterials, 12, 3708 (2022). **DOI: 10.3390/nano12203708**

[13] González, A. et al. Metal oxide-based materials as electrodes for supercapacitors. Electrochimica Acta, 209, 254–270 (2016). **DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.078**

[14] González, A. et al. Review on supercapacitors: technologies and materials. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58, 1189–1206 (2016). **DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.249**

[15] Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. Journal of Power Sources, 157, 11–27 (2006). **DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065**

[16] Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowicz, J. The role and utilization of pseudocapacitance. Journal of Power Sources, 66, 1–14 (1997). **DOI: 10.1016/S0378-7753(96)02474-3**

[17] Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. Pseudocapacitive oxide materials. Energy & Environmental Science, 7, 1597–1614 (2014). **DOI: 10.1039/C3EE44164D**

[18] Fleischmann, S. et al. Pseudocapacitance: fundamentals to applications. Chemical Reviews, 120, 6738–6782 (2019). **DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00170**

[19] Frackowiak, E.; Béguin, F. Carbon materials for electrochemical energy storage. Carbon, 39, 937–950 (2001). **DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00183-4**

[20] Candelaria, S. L. et al. Nanostructured carbon for energy storage. Nano Energy, 1, 195–220 (2012). **DOI: 10.1016/j.nanoen.2011.11.006**

[21] Wei, W. et al. Manganese oxide-based materials for supercapacitors. Chemical Society Reviews, 40, 1697–1721 (2011). **DOI: 10.1039/C0CS00127A**

[22] Xia, X. et al. $NiCo_2O_4$ nanostructures for supercapacitors. Journal of Power Sources, 195, 2014–2022 (2010). **DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.075**

[23] Xiao, J. et al. Hierarchical $NiCo_2O_4$ nanostructures. Nano Energy, 2, 659–668 (2013). **DOI: 10.1016/j.nanoen.2013.01.010**

[24] Zhang, G.; Lou, X. W. Controlled growth of $NiCo_2O_4$ nanostructures. Advanced Materials, 25, 976–979 (2013). **DOI: 10.1002/adma.201203215**

[25] Xiao, X. et al. Metal oxide nanostructures for energy storage. Nano Letters, 11, 5071–5078 (2011). **DOI: 10.1021/nl203332e**

[26] Zhang, Y. et al. Stability issues of transition metal oxides. Journal of Materials Chemistry, 22, 19444–19451 (2012). **DOI: 10.1039/C2JM33449A**

[27] Chen, Z. et al. Graphene-based materials for energy storage. Energy & Environmental Science, 4, 1777–1786 (2011). **DOI: 10.1039/C0EE00558A**

[28] Zhang, K. et al. Graphene/polyaniline nanofiber composites. Chemistry of Materials, 22, 1392–1401 (2010). **DOI: 10.1021/cm902876u**

[29] Wang, H. et al. $Ni(OH)_2$ nanoplates on graphene. Journal of the American Chemical Society, 132, 7472–7477 (2010). **DOI: 10.1021/ja102267j**

[30] Wang, X. et al. Polymeric carbon nitride photocatalyst. Nature Materials, 8, 76–80 (2009). **DOI: 10.1038/nmat2317**

[31] Thomas, A. et al. Graphitic carbon nitride materials. Journal of Materials Chemistry, 18, 4893–4908 (2008). **DOI: 10.1039/B800274F**

[32] Ong, W.-J. et al. g-C_3N_4-based photocatalysts. Chemical Reviews, 116, 7159–7329 (2016). **DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00075**

[33] Zhang, Y. et al. Phosphorus-doped carbon nitride. Journal of the American Chemical Society, 132, 6294–6295 (2010). **DOI: 10.1021/ja102512b**

[34] Luo, Y. et al. g-C_3N_4-based materials for energy storage. Journal of Materials Chemistry A, 3, 901–924 (2019). **DOI: 10.1039/C8TA08464E**

[35] Mishra, A. et al. g-C_3N_4-based photocatalysts: A review. Carbon, 149, 693–721 (2019). **DOI: 10.1016/j.carbon.2019.04.104**

[36] Samyn, L. M. et al. g-C_3N_4-based composites for energy storage. Ionics, 27, 123–135 (2021). **DOI: 10.1007/s11581-020-03841-5**

[37] Santos, R. M. et al. g-C_3N_4-doped bimetallic oxides. Journal of Energy Storage, 45, 103682 (2022). **DOI: 10.1016/j.est.2021.103682**

[38] Lessa, T. S. et al. $NiCo_2O_4$/g-C_3N_4 composites. Electrochimica Acta, 398, 139327 (2022). **DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139327**

[39] Santos, R. S. et al. Transition metal oxide grafted g-C_3N_4 nanosheets. Materials Letters, 308, 131156 (2022). **DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131156**

[40] Santos, R. S. et al. Pyrolysis-assisted synthesis of g-C_3N_4-based composites. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 133, 410–418 (2024). **DOI: 10.1016/j.jiec.2023.12.015**

[41] Samyn, L. M. et al. Flexible supercapacitors based on potassium nickel hexacyanoferrates. Materials Advances, 4, 3654–3661 (2023). **DOI: 10.1039/D3MA00219E**

[42] Samyn, L. M. et al. Flexible supercapacitors based on copper hexacyanoferrate. Diamond and Related Materials, 144, 111017 (2024). **DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111017**

[43] Santos, R. S. et al. MnO_2/g-C_3N_4-based asymmetric supercapacitors. Diamond and Related Materials, 136, 110005 (2023). **DOI: 10.1016/j.diamond.2023.110005**

[44] Vinodh, R. et al. NiO//AC asymmetric supercapacitor. Catalysts, 12, 40375 (2022). **DOI: 10.3390/catal12040375**

[45] Babu, R. S. et al. Carbon nanofiber/$CuCo_2O_4$ asymmetric supercapacitor. Chemical Engineering Journal, 366, 390–403 (2019). **DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.108**

[46] Pendashtah, A. et al. Nanostructured $CuCo_2O_4$ electrodes. Chemical Communications, 50 (2014). **DOI: 10.1039/C3CC48773C**

[47] Sekar, S. C. et al. NiO–Co_3O_4 composite electrodes. Nano Energy, 48, 81–92 (2018). **DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.03.037**

[48] Yadav, S. et al. Role of current collectors in $NiCo_2O_4$ electrodes. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 178, 111347 (2023). **DOI: 10.1016/j.jpcs.2023.111347**

[49] Panicker, N. J. et al. $NiCo_2S_4$/g-C_3N_4 heterostructures. Chemical Engineering Journal, 463, 142376 (2023). **DOI: 10.1016/j.cej.2023.142376**

[50] Pourshahmir, M. et al. LDH/$NiCo_2S_4$/g-C_3N_4 nanohybrids. International Journal of Hydrogen Energy, 48, 8127–8143 (2023). **DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.061**

[51] Gupta, R. K. et al. $NiCo_2O_4$-based flexible supercapacitors. Scientific Reports, 5 (2015). **DOI: 10.1038/srep15265**

[52] Mai, L.-Q. et al. Redox-active electrolytes for supercapacitors. Nature Communications, 4 (2013). **DOI: 10.1038/ncomms3923**

[53] Lessa, T. S. et al. Influence of sintering temperature on g-C_3N_4-grafted oxides. Materials Letters, 382, 137855 (2025). **DOI: 10.1016/j.matlet.2024.137855**

[54] Lessa, T. S. et al. Tuning sintering temperature of copper cobalt oxide immobilized on graphitic carbon nitride for asymmetric supercapacitor performance. IONICS, v. 31, p. 1111, (2025). **DOI: 10.1007/s11581-025-06843-8**

[55] Lessa, T. S. et al. Thermal modulation of graphitic carbon nitride grafted copper nickel oxide nanocomposites for superior asymmetric supercapacitor applications. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS, v. 36, p. 2113, 2025. **DOI: 10.1007/s10854-025-16204-w**

[56] Vernon-Parry, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. III–Vs Review, 13, 40– 44 (2000). **DOI.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X**.

[57] Williams, D. B.; Carter, C. B. Transmission Electron Microscopy. Springer, XXXIII, 518 (2009). **DOI.org/10.1007/978-3-319-26651-0**.

[58] Goldstein, J. I. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, XIX, 689 (2003). **DOI.org/10.1007/978-1-4615-0215-9**.

[59] Goodhew, P. J.; Humphreys, J. Electron Microscopy and Analysis. CRC Press, 3rd Edition, 254 (2000). **DOI.org/10.1201/9781482289343**.

[60] Callister, W. D.; Rethwisch, D. G. Materials Science and Engineering. Wiley, 9th Edition (2013). **ISBN-13: 9781119321590**.

[61] Cullity, B. D.; Stock, S. Elements of X-Ray Diffraction. Pearson, 3rd Edition (2001). **ISBN 13: 978-1-292-04054-7.**

[62] Ortega, P. F. R. et al. Redox supercapacitor mechanisms. ACS Applied Energy Materials, 1, 2306–2316 (2018). **DOI: 10.1021/acsaem.8b00384**

[63] Benedetti, J. E. et al. Conducting polymer composites. Electrochimica Acta, 52, 4734–4741 (2007). **DOI: 10.1016/j.electacta.2007.01.009**

[64] Fonseca, C. P. et al. Polymer electrodes for supercapacitors. Journal of Power Sources, 158, 789–794 (2006). **DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.08.050**

[65] Santos, Antônio R. Análise por impedância eletroquímica "on-line" de conjuntos eletrodo/membrana (MEA) de células a combustível a membrana polimérica (PEMFC). Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, p. 147. 2007.

[66] Youssry, S. M. et al. Co–Ni LDH nanosheets on nickel foam. Journal of Energy Storage, 50 (2022). **DOI: 10.1016/j.est.2022.104638**

[67] SILVA, R. N. R. et al. “Síntese e caracterização de cobaltita de níquel (NiCo2O4) obtida pelo método dos precursores poliméricos”, Revista Matéria, vol. 24, n.3, 2019. Disponível em https://revistas.ufrj.br/index.php/rm/article/view/29626.

[68] Samyn, Leandro M. Síntese e caracterização de materiais funcionais em eletrodos de fibra de carbono altamente flexíveis e suas aplicações em supercapacitores. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro, p. 218. 2020.

[69] Santos, Raphael de Souza dos. Construção e caracterização de eletrodos de óxidos metálicos dopados com nitreto de carbono grafítico aplicados a supercapacitores. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca. Rio de Janeiro, p. 75. 2020.

[70] Nickel Foam, GF71400361. Sigma Aldrich, 2020. Disponível em www.sigmaaldrich.com. Acesso em: 04 janeiro de 2024.

[71] Floyd, T. L.; L. B. David. Electronics fundamentals: circuits, devices and applications. Pearson Education Limited, 8th ed., 2014.

[72] Souza, G. A. Eletrodos para Supercapacitores à Base de TiO2 e Óxido de Grafeno: Caracterização Estrutural e Eletroquímica. Dissertação (Mestrado), UNILA, 2022. Disponível em https://dspace.unila.edu.br/handle/123456789/6830

[73] Forouzandeh, P. et al. Electrode materials for supercapacitors. Catalysts, 10, 969 (2020). **DOI: 10.3390/catal10090969.**

[74] Béguin, F.; Frackowiak, E. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. Weinheim, Germany. Wiley online library, Copyright © 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p.527-539 (2013). **DOI: 10.1002/9783527646661.**

[75] Sharma, S.; Chand, P. Supercapacitors: a brief review. Results in Chemistry, 5, 100885 (2023). **DOI: 10.1016/j.rechem.2023.100885**

[76] Fang, Y. et al. Mesoporous materials for supercapacitors. Microporous and Mesoporous Materials, 314, 110870 (2021). **DOI: 10.1016/j.micromeso.2020.110870**

[77] Horn, M. et al. Supercapacitors for electric cars. Economic Analysis and Policy, 61, 93–103 (2019). **DOI: 10.1016/j.eap.2018.08.003**

[78] Cotti, P. The discovery of the electric current. Physica B, 204, 367–369 (1995). **DOI: 10.1016/0921-4526(94)00289-8**.

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO/DIVULGAÇÃO DE DOCUMENTO ELETRÔNICO NO CATÁLOGO DO SISTEMA DE BIBLIOTECAS DO CEFET/RJ E NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação abaixo citada, de acordo com a Lei nº 9610/98, autorizo, a partir da presente data, o CEFET/RJ, a disponibilizar gratuitamente, sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissões assinadas abaixo, no Catálogo Online do Sistema de Bibliotecas e no Repositório Institucional do Cefet/RJ, ou qualquer outro formato de disseminação da informação que a instituição implemente, no formato PDF, para fins de leitura, impressão e/ou download pela internet, a título de divulgação da produção científica gerada por esta Instituição.

1- Tipo de trabalho: [ ] Projeto Final (Graduação) [ ] Especialização
[ ] Dissertação [X] Tese

2- Identificação do trabalho/autor(es):

Curso: DIOAMA - CURSO DE DOUTORADO EM INSTRUMENTAÇÃO E ÓPTICA APLICADA

Título: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS BIMETÁLICOS DOPADOS COM NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO EM SUPERCAPACITORES ASSIMÉTRICOS DE ALTA PERFORMANCE

Autor(es): Tarcísio da Silva Lessa

Orientador: Dra. Ana Lucia Ferreira de Barros

Co-orientador: _____

3- Informações de acesso ao trabalho:

Este trabalho é confidencial? [ ] Sim [X] Não
Pode ser liberado para publicação? [X] Total [ ] Parcial [ ] Não
Justifique: É um trabalho de pesquisa e muitas pessoas vão utilizar como referência
Em caso de publicação parcial, assinale as permissões:
[ ] Sumário
[ ] Capítulos. Especifique: _____
[ ] Bibliografia
[ ] Outras partes do trabalho: _____

SIGNATÁRIO
Assinado eletronicamente por
Tarcísio da Silva Lessa
Data: 05/07/2026 11:17
#3a27f350787c11f1818d42010a2b6021

Rio de Janeiro, 06 / 07 / 2026

_____
Assinatura do(s) autor(es)

Ana Lucia Ferreira de Barros
Assinado de forma digital por Ana Lucia Ferreira de Barros
Dados: 2026.07.09 06:37:59 -03'00'

_____
Assinatura do orientador

_____
Assinatura do co-orientador

Assinado com Assinatura Eletrônica (Lei 14.063/2020 | Regulamento 910/2014/EC)
Hash SHA256 do original: **de547219f218415fefd0803214796e3ab7b13dc8354b4ba3c894852968dd0743**
Link de validação: **https://valida.ae/da7736d7afb8831545905d59a81b44a31fd973c8a9b7c2523**
Validador

Relatório de auditoria e validação de assinaturas eletrônicas

URL pública de verificação de integridade e autenticidade
https://valida.ae/da7736d7afb8831545905d59a81b44a31fd973c8a9b7c2523

Assinaturas concluídas: **1** de **1**

Assinaturas eletrônicas realizadas em conformidade com a Lei nº 14.063/2020 e Regulamento (UE) nº 910/2014 (eIDAS)

Como auditar e validar este documento

Você está visualizando uma via para impressão do documento, ela possui os dados de auditoria, porém ela pode ser alterada. Para conferir a integridade do documento e das assinaturas, **acesse a URL pública de validação ou escaneie o QRCode ao lado.**

de547219f218415fefd08032147
96e3ab7b13dc8354b4ba3c89485
2968dd0743
Hash SHA256 do original

Assinaturas presentes no documento

SIGNATÁRIO

Assinado eletronicamente por
Tarcísio da Silva Lessa
Data: 05/07/2026 11:17
#3a27f350787c11f1818d42010a2b6021

Trilha de auditoria

05/07/2026 11:17 **Tarcísio da Silva Lessa** (tsilvalessa@gmail.com, CPF 120.625.397-54) criou o documento

Hash SHA256 do arquivo: de547219f218415fefd0803214796e3ab7b13dc8354b4ba3c894852968dd0743

05/07/2026 11:17 **Tarcísio da Silva Lessa** (tsilvalessa@gmail.com, CPF 120.625.397-54) visualizou o documento

Endereço de IP: 45.233.44.114 Porta: 52082

05/07/2026 11:17 **Tarcísio da Silva Lessa** (tsilvalessa@gmail.com, CPF 120.625.397-54) assinou o documento

Endereço de IP: 45.233.44.114 Navegador: Chrome/122.0.0.0 Tipo de geolocalização: IP
Porta: 52082 Arquitetura: x64 Precisão: 5km+
SO: Windows 10.0 Render engine: Gecko Latitude e longitude: -22.9201, -43.0811