

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQUIM

RAISSA SOARES PENHA FERREIRA

NANOHÍBRIDOS DE MANGANÊS E ENXOFRE: MELHORA DE
PROPRIEDADES REDOX PARA AUMENTO DA CAPACIDADE DE
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

SÃO LUIS – MA

2023

RAISSA SOARES PENHA FERREIRA

**NANOHÍBRIDOS DE MANGANÊS E ENXOFRE: MELHORA DE
PROPRIEDADES REDOX PARA AUMENTO DA CAPACIDADE DE
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal do Maranhão (PPGQuim – UFMA)
para à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Suller
Garcia

SÃO LUIS – MA

2023

SOARES PENHA FERREIRA, RAISSA.

Nanohíbridos de manganês e enxofre: melhora de propriedades redox para aumento da capacidade de armazenamento de energia / RAISSA SOARES PENHA FERREIRA. - 2023.

57 f.

Orientador(a): Marco Aurélio Suller Garcia.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUIS - MA, 2023.

1. Armazenamento de energia. 2. Manganês e Enxofre.
3. Nanohíbridos. I. Suller Garcia, Marco Aurélio. II. Título.

RAISSA SOARES PENHA FERREIRA

**NANOHÍBRIDOS DE MANGANÊS E ENXOFRE: MELHORA DE
PROPRIEDADES REDOX PARA AUMENTO DA CAPACIDADE DE
ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Química da Universidade
Federal do Maranhão (PPGQuim – UFMA)
para à obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 15/09/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia (Orientador -UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof Dr André Henrique Baraldi Dourado (UNESP)
Universidade Estadual Paulista - UNESP

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Este trabalho é dedicado a **Deus**, por ter me permitido chegar até aqui, aos meus pais Ilsa Maria e Raimundo Nonato e ao meu filho Joabe Penha, por estarem sempre me apoiando, pelo cuidado e paciência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu **Deus** por ter me permitido chegar até aqui, e por me ajudar a finalizar mais essa etapa em minha vida.

Meus agradecimentos também vão aos meus pais, Ilsa Maria Soares Penha e Raimundo Nonato Duarte Costa Penha e ao meu filho Joabe Penha Ferreira, por todo o apoio, compreensão, amor, confiança, e por acreditar em mim independente de qualquer julgamento, dedico a eles essa vitória.

À todos os meus familiares, como avós, tios e tias, primos e primas por também me apoiar.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio Suller Garcia, por sua paciência, cuidado e amizade. Sou grata pois não só cumpriu seu papel como orientador (foi maravilhoso), mas se tornou um grande amigo.

À FAPEMA, pelo suporte financeiro ao projeto vinculado a este trabalho.

À UFMA e o programa de pós graduação em química pela oportunidade de cursar o mestrado.

*Porque dele e por ele, e para
ele, são todas as coisas; glória
pois a ele eternamente. Amém.*
Romanos 11:36

Nanohíbridos de manganês e enxofre: melhora de propriedades redox para aumento da capacidade de armazenamento de energia

Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, CCET

Orientador: Prof. Marco Aurélio Suller Garcia

Aluna: Raíssa Soares Penha Ferreira

RESUMO

A proposta desse trabalho é o desenvolvimento de metodologia simples e eficaz de síntese de nanomateriais 1D (nanofios) de óxidos de manganês que servirão de *template* para a formação de nanohíbridos com enxofre. A ideia central é produzir materiais baratos e estáveis para aplicações em pseudo-supercapacitores. Como esses dispositivos têm como objetivo armazenar uma grande quantidade de cargas elétricas, acumulando um desequilíbrio interno de cargas, materiais com tamanho, forma e composição controlados podem ser utilizados para modular a eficiência dos dispositivos. Os resultados até agora obtidos mostram, através de microscopias, que os nanofios foram obtidos com sucesso, e que embora tenha acontecido modificações estruturais após a inserção do enxofre, o aspecto longitudinal, importante para aplicações em carga-descarga, foram mantidos. Além disso, tem-se indícios que mostram que os materiais incorporaram o enxofre em sua estrutura. O melhor eletrodo foi o 70% MnO₂-S (70% em massa de MnO₂) devido à alta atividade eletroquímica e valores de capacitância, que foram de 807,5, 655, 560, 495, 440 e 425 F g⁻¹ em densidades de corrente de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 A g⁻¹. Ainda, o eletrodo reteu 52,63% da capacitância inicial, sendo um resultado bastante promissor para a área.

Manganese and sulfur nanohybrids: improvement of redox properties to increase energy storage capacity

Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, CCET

Orientador: Prof. Marco Aurélio Suller Garcia

Aluna: Raíssa Soares Penha Ferreira

ABSTRACT

This work aims to develop a simple and effective methodology for synthesizing 1D nanomaterials (nanowires) of manganese oxides that will serve as a template for forming nanohybrids with sulfur. The central idea is to produce cheap and stable materials for applications in pseudo-supercapacitors. As these devices aim to store a large number of electrical charges, accumulating an internal imbalance of charges, materials with controlled size, shape, and composition can be used to modulate the efficiency of the devices. The results obtained so far show, through microscopy, that the nanowires were successfully obtained and that although structural modifications occurred after sulfur insertion, the longitudinal aspect, important for charge-discharge applications, was maintained. In addition, some indications show that the materials incorporated sulfur in their structure. The best electrode was the 70% MnO₂-S due to the high electrochemical activity and capacitance values, which were 807.5, 655, 560, 495, 440, and 425 F g⁻¹ at current densities of 1, 2, 4, 6, 8, and 10 A g⁻¹. Still, the electrode retained 52.63% of the initial capacitance, which is a promising result for the area.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: MET dos nanofios de MnO ₂ sintetizados pelo método hidrotermal.	32
Figura 2: MET (A-H) e MET de alta resolução (I-L) de 10% MnO ₂ -S (A, E e I), 30% MnO ₂ -S (B, F e J), 50% MnO ₂ -S (C, G e K), 70% MnO ₂ -S (D, H e L)	34
Figura 3: Distâncias interatômicas dos nanohíbridos. A) 10% MnO ₂ -S; B), 30% MnO ₂ -S; C) 50% MnO ₂ -S; D), 70% MnO ₂ -S	35
Figura 4: Isoterma de adsorção/desorção de N ₂ típicas para os nanohíbridos aqui produzidos	37
Figura 5. Imagens FE-SEM dos nanofios dopados com S e imagens de mapeamento elementar de Mn, O e S	38
Figura 6: Passos para a preparação de eletrodos utilizados para estudos de pseudo-supercapacitores.	39
Figura 7: VC obtidas para os materiais preparados nesses estudos. A) 10% MnO ₂ -S; B), 30% MnO ₂ -S; C) 50% MnO ₂ -S; D), 70% MnO ₂ -S	41
Figura 8: Comparação das voltametrias de todos os materiais. OER (<i>Oxygen Evolution Reaction</i> – reação de evolução de oxigênio)	42
Figura 9: Mostra a curva CDG dos materiais.	43
Figura 10: Desempenho cíclico dos nanofios de 70% MnO ₂ -S.com densidade de corrente a 15 A·g ⁻¹ durante 1000 Ciclos em KOH 2M e N ₂ saturado.	45
Figura 11: Perfil Voltamétrico para o dispositivo híbrido de MnO ₂ -S/CA em KOH 2M com N ₂ saturado e diferentes velocidades de varredura	46
Figura 12: Correntes de descarga para o dispositivo híbrido de MnO ₂ -S/CA a diferentes densidades de corrente em KOH 2M com N ₂ Saturado e a variação da capacitância específica pelas densidades de corrente.	47

Figura 13: Correntes de descarga para o dispositivo híbrido de $\text{MnO}_2\text{-S/CA}$ a diferentes densidades de corrente em KOH 2M com N_2 Saturado

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades texturais medidas pela fisssorção de N₂ para as amostras estudadas.

32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag-AgCl – Eletrodo de Prata-Cloreto de Prata

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – O método Barrett-Joyner-Halenda

Bulk – Material que tem suas dimensões fora da escala nanométrica.

CDG – Carga e descarga galvanostática

C_s – A capacitância específica

E_c – A eficiência coulômbica

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

NMP – N-Metil Pirrolidona

OER – *Oxygen Evolution Reaction* / reação de evolução de oxigênio.

PVDF – Difluoreto de polivinilideno

VC – Voltametria cíclica

Sumário

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
1. Introdução	16
2. Fundamentação Teórica	18
2.1. Sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia	18
2.2. Tipos de supercapacitores	20
2.2.1. Supercapacitores de dupla camada elétrica (<i>Electric Double-Layer Capacitors - EDLC</i>)	20
2.2.2. Pseudo-supercapacitores (Pseudo-Capacitors – PCs)	21
2.2.3. Supercapacitor Híbridos (Hybrid supercapacitors)	22
2.3. Materiais utilizados em pseudo-supercapacitores	23
2.3.1. Óxido de manganês (MnO_2)	24
2.4. Importância de sínteses controladas de nanoestruturas	26
3. Objetivos	27
3.1. Objetivo Geral	27
3.2. Objetivo Específico	27
4. Procedimento Experimental	28
4.1. Instrumentação	28
4.2. Reagentes e Soluções	28
4.3. Preparo da tinta e eletrodos utilizados	29
4.4. Preparo dos Nanofios de Óxido de Manganês (MnO_2)	29
4.5. Preparo dos Nanohíbridos compostos por MnO_2 e S	30
4.6. Preparo do Supercapacitor Híbrido	30
4.7. Realização dos Teste Eletroquímicos	31
4.8. Realização dos Teste Eletroquímicos	32
5. Resultados e Discussão	34
5.1. Caracterizações físicas do material	34
5.1.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MET	34
5.1. Caracterizações eletroquímicas e performance para MnO_2 -S	42

5.2. Caracterizações eletroquímicas e performance para supercapacitor híbrido..	48
6. Conclusões	52
Referências bibliográficas	53

1. Introdução

O agravamento da crise energética tem motivado pesquisadores em todo o mundo a se empenharem no desenvolvimento de novos sistemas de conversão e armazenamento de energia.[1] Isso se deve à grande demanda de energia, que vem crescendo em todo o mundo e se baseia em fontes de energia tradicionais, como os combustíveis fósseis, que são finitas e contribuem para o aumento das emissões de gases de efeito estufa. Assim, a busca por fontes de energia renovável e alternativas tem se intensificado.[2] Nesse contexto, os avanços em tecnologias de armazenamento de energia, como os supercapacitores, e redes inteligentes têm sido fundamentais para permitir a integração das fontes renováveis à rede elétrica.

No entanto, ainda há desafios a serem superados em relação à eficiência, custo e tecnologia desses sistemas. Por isso, a pesquisa e o desenvolvimento nessas áreas são essenciais para garantir a transição para um sistema energético mais sustentável e resiliente. Nas últimas duas décadas, nanoestruturas de metais e óxidos metálicos exibindo tamanho e forma bem definidos têm atraído muita atenção. Isso se deve às suas fascinantes e novas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, o que propicia aplicações promissoras em catálise, biomedicina e eletrônica, dentre outras. [3]

Tais propriedades surgem devido ao confinamento eletrônico, que é um fenômeno bastante complexo. Entretanto, de maneira sucinta, esse processo acontece porque existem menos orbitais disponíveis onde os elétrons podem estar, uma vez que o número de átomos de um nanomaterial é muito menor do que de um material *bulk* (material que tem suas dimensões fora da escala nanométrica). [4] Essa limitação leva a um conjunto discreto de estados eletrônicos, levando a estados energéticos completamente diferentes dos disponíveis em um material *bulk*. Assim, hoje consta que o confinamento de elétrons pode ser alterado pelo tamanho, forma e composição dos nanomateriais, o que abre precedentes diversos de modificação de nanomateriais para aplicações avançadas. [5]

Portanto, a síntese de nanomateriais com formatos diferentes, a partir de compostos de baixo custo, pode fornecer uma alternativa interessante em um cenário de mudança energética, uma vez que, tecnologia madura e bem definida já existe, porém materiais aprimorados podem apresentar uma melhora na eficiência dos processos. [6] É, por conseguinte, de interesse científico fundamental e de grande importância prática a síntese de nanomateriais que sigam esses princípios. Em geral, os nanomateriais podem ser classificados em quatro categorias com base em suas dimensões em diferentes regiões do espaço. São eles: 0 D (todas as dimensões em nanoescala), 1 D (uma dimensão fora da escala nanométrica), 2 D (duas dimensões fora da escala nanométrica) e 3 D (três dimensões fora da escala nanométrica, porém contendo nanoestruturação superficial). [7]

Nesse trabalho, materiais 1D serão estudados. Tratando desses materiais, os exemplos incluem nanotubos, nanofibras, nanofios, nanobastões e nanofilamentos. Esses nanomateriais podem ser amorfos ou cristalinos (simples ou policristalinos).[8] Além disso, esse tipo de estrutura tem uma grande influência no material, uma vez que há uma quebra de bandas contínuas, formando orbitais ligantes e antiligantes discretos.

Dentre os materiais 1 D, os nanofios estão cotados em grande grau de importância para aplicações em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia. Dentre inúmeras razões, esses materiais são promissores pelas seguintes questões:[9]

- Oferecem caminhos contínuos de corrente, o que facilita o transporte elétrico quando comparados a partículas esféricas;
- O caminho de difusão de íons é muito reduzido, o que tem o potencial para aumentar o desempenho do processo;
- Fornecem alta área superficial, permitindo grandes áreas de contato entre eletrólito e eletrodo, reduzindo o tempo de carga-descarga;
- Podem conter a degradação mecânica, possibilitando longa vida ao eletrodo.

Dadas tantas qualidades que materiais 1 D possuem, seu uso é de extrema importância em aplicações eletroquímicas/eletroanalíticas. Vários materiais podem ser sintetizados nessa configuração; entretanto, há grande interesse em óxidos, principalmente aqueles de metais de transição não nobres. Assim, com base nessas informações, essa dissertação estará pautada em materiais 1 D (nanofios, especificamente) a base de dióxido de manganês para aplicações em armazenamento eletroquímico de energia, com modificações causadas pela inserção de diferentes quantidades de enxofre, buscando a obtenção de nanohíbridos eficientes.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia

Os sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia são um tipo de tecnologia que utiliza reações eletroquímicas para armazenar e liberar energia. [10] As baterias, muito estudadas e disponíveis no dia-a-dia, consistem em dois eletrodos separados por um eletrólito, em que durante o processo de carga, os elétrons fluem do eletrodo negativo para o eletrodo positivo, enquanto os íons se movem através do eletrólito para equilibrar a carga elétrica. Durante o processo de descarga, o fluxo de elétrons é invertido e a energia armazenada é liberada.[11]

Os supercapacitores, também conhecidos como capacitores eletroquímicos, funcionam armazenando energia elétrica em um campo elétrico entre dois eletrodos separados por um eletrólito. Eles são compostos de duas placas de eletrodo de carbono altamente poroso, que são revestidas com uma fina camada de material condutor. [12]

Assim, quando uma carga elétrica é aplicada aos eletrodos, ela cria uma diferença de potencial elétrico entre eles, o que cria um campo elétrico entre os eletrodos e a camada de material condutor.

Isso faz com que íons do eletrólito sejam atraídos para as placas de eletrodo e sejam armazenados em sua superfície porosa. Esse processo é conhecido como adsorção. Durante a descarga, os íons são liberados das placas de eletrodo de volta ao eletrólito, e a energia armazenada é liberada na forma de uma corrente elétrica. A taxa de descarga é muito rápida, pois os íons podem se mover facilmente através do eletrólito e chegar aos eletrodos.

Portanto, os supercapacitores são capazes de armazenar energia elétrica devido ao processo de adsorção, que é uma característica do carbono altamente poroso utilizado na fabricação dos eletrodos. [13] Esse material possui uma grande área superficial, o que permite que uma grande quantidade de íons seja armazenada em sua superfície. Essa característica torna os supercapacitores especialmente úteis em aplicações que exigem alta potência e resposta rápida, mas não necessariamente uma grande quantidade de energia armazenada. [14] Embora as baterias e os supercapacitores sejam sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia, eles têm algumas diferenças importantes em termos de sua capacidade de armazenamento de energia, taxa de descarga, vida útil e outros fatores:[15,16]

1) Capacidade de armazenamento de energia: as baterias têm uma capacidade de armazenamento de energia muito maior do que os supercapacitores. Assim, as baterias podem armazenar grandes quantidades de energia elétrica em um espaço relativamente pequeno, enquanto os supercapacitores têm uma capacidade de armazenamento de energia mais limitada;

2) Taxa de descarga: os supercapacitores podem ser carregados e descarregados muito mais rapidamente do que as baterias. Isso os torna ideais para aplicações que exigem uma resposta rápida de energia, como em sistemas de regeneração de energia em veículos elétricos;

3) Vida útil: os supercapacitores têm uma vida útil mais longa do que as baterias. Isso ocorre porque os supercapacitores não sofrem degradação química ao longo do tempo como as baterias. No entanto, podem sofrer desgaste mecânico em função de ciclos de carga e descarga;

4) Eficiência: os supercapacitores são mais eficientes do que as baterias em termos de armazenamento e liberação de energia

5) Custo: os supercapacitores são geralmente mais caros do que as baterias, devido à complexidade do seu *design* e a necessidade de materiais mais avançados. Isso os torna menos viáveis para algumas aplicações de armazenamento de energia em larga escala.

Assim, as baterias são mais adequadas para aplicações que exigem uma grande quantidade de energia armazenada, enquanto os supercapacitores são mais adequados para aplicações que exigem alta potência e resposta rápida de energia. No entanto, a escolha entre os dois sistemas depende da aplicação específica e das necessidades de armazenamento de energia de cada caso. Portanto, diversos grupos de pesquisa se empenham nos diferentes sistemas separadamente, buscando conhecer melhor suas potencialidades. Nós focaremos em supercapacitores, buscando entender melhor a aplicação de nanomateriais no aumento de seu desempenho.

2.2. Tipos de supercapacitores

Os supercapacitores podem ser divididos em três categorias de acordo com sua forma de armazenamento de energia, podendo ser de dupla camada elétrica, pseudo-supercapacitores, e híbridos.

2.2.1. Supercapacitores de dupla camada elétrica (*Electric Double-Layer Capacitors - EDLC*)

Os supercapacitores de dupla camada elétrica, também conhecidos como capacitores de dupla camada ou supercapacitores de carbono, são um tipo de supercapacitor que se baseia no princípio da adsorção de íons na superfície de um material poroso para armazenar energia elétrica. Eles possuem duas camadas de carga elétrica separadas por um eletrólito, daí o nome "dupla camada". As duas camadas são formadas por íons positivos e negativos adsorvidos na superfície do eletrodo poroso. O aumento da área superficial do eletrodo (por exemplo, usando um material

poroso como carbono ativado) permite uma maior quantidade de íons a serem adsorvidos, aumentando assim a capacidade de armazenamento de energia elétrica do capacitor.

Os supercapacitores de dupla camada elétrica possuem uma série de vantagens em relação às baterias convencionais, como alta eficiência energética, capacidade de carga e descarga rápida, longa vida útil e capacidade de suportar uma grande quantidade de ciclos de carga e descarga sem degradação significativa do desempenho. Eles são usados em uma ampla variedade de aplicações, incluindo eletrônica de consumo, energia renovável, veículos elétricos e armazenamento de energia em geral. [17]

2.2.2. Pseudo-supercapacitores (Pseudo-Capacitors – PCs)

Os pseudo-supercapacitores são um tipo de dispositivo de armazenamento de energia elétrica que combinam as reações eletroquímicas dos supercapacitores e das baterias. Eles usam materiais que podem armazenar energia tanto através de um processo de armazenamento elétrico (como nos supercapacitores) quanto através de um processo de armazenamento químico (como nas baterias). Os materiais usados nos pseudo-supercapacitores são geralmente compostos por um eletrodo poroso com uma camada de material ativo (como óxidos metálicos ou polímeros condutores) depositada sobre ele.

A camada ativa proporciona uma alta densidade de energia devido ao armazenamento químico, enquanto o eletrodo poroso aumenta a área superficial e permite uma alta capacidade de carga elétrica. A combinação dessas propriedades resulta em uma capacidade de armazenamento de energia muito alta e uma densidade de potência relativamente alta, permitindo que os pseudo-supercapacitores sejam usados em uma ampla gama de aplicações, como sistemas de armazenamento de energia em veículos elétricos, redes de energia elétrica e eletrônica de consumo.

[18]

2.2.3. Supercapacitor Híbridos (Hybrid supercapacitors)

Os supercapacitores híbridos são dispositivos de armazenamento de energia elétrica que combinam características dos supercapacitores e das baterias eletroquímicas. Eles são compostos por dois eletrodos de materiais diferentes, geralmente um eletrodo de carbono poroso e outro de óxido metálico ou polímero condutor.

Os dois eletrodos são separado por um eletrólito, que permite o transporte de íons entre eles. São capazes de fornecer alta densidade de energia e potência devido à sua capacidade de armazenar energia elétrica no eletrodo de carbono poroso e energia química no eletrodo de óxido metálico ou polímero condutor. Essa combinação resulta em uma alta densidade de energia, que é importante em aplicações que requerem armazenamento de energia de curto prazo, como em veículos elétricos, sistemas de recuperação de energia, sistemas de energia renovável e eletrônicos portáteis. Além disso, apresentam outras vantagens em relação às baterias eletroquímicas convencionais, como uma vida útil mais longa, maior eficiência de carga e descarga, menor peso e tamanho e maior segurança, já que não produzem gases tóxicos durante o uso.

No entanto, os supercapacitores híbridos ainda apresentam algumas limitações, como uma densidade de energia inferior à das baterias eletroquímicas e uma maior sensibilidade a altas temperaturas, o que pode limitar sua aplicação em algumas áreas. Ainda assim, são uma solução promissora para o armazenamento de energia elétrica em uma ampla gama de aplicações, oferecendo uma combinação de alta densidade de energia e potência, além de longa vida útil e baixa manutenção. [19]

No trabalho em questão, prepararemos materiais para pseudo-supercapacitores e os mesmos serão utilizados em supercapacitores híbridos.

2.3. Materiais utilizados em pseudo-supercapacitores

Existem muitos materiais que podem ser usados para fabricar supercapacitores, mas os mais comuns são materiais com alta superfície específica, condutividade elétrica e estabilidade química. Alguns exemplos de materiais usados na preparação de supercapacitores incluem:[20–23]

1) Carbono ativado: é o material mais comum para a fabricação de eletrodos, devido à sua alta superfície e condutividade elétrica. Pode ser obtido a partir de fontes naturais, como cascas de coco ou madeira, ou produzido a partir de materiais sintéticos, como polímeros;

2) Grafeno: é um material de carbono com uma estrutura de camadas planas de átomos, que oferece alta condutividade elétrica e mecânica. O grafeno é uma das opções mais promissoras para a fabricação de eletrodos de alta performance a base de carbono, embora ainda seja caro;

3) Óxidos metálicos: óxido de manganês, óxido de níquel e óxido de cobalto são comumente usados como materiais de eletrodo devido à sua alta capacidade de armazenamento de energia;

4) Polímeros condutores: polianilina, polipirrol e polietilenoimina são materiais orgânicos que apresentam alta condutividade elétrica e podem ser usados como materiais de eletrodo. Eles também oferecem flexibilidade e facilidade de processamento em comparação com materiais inorgânicos;

5) Sulfetos metálicos: dissulfeto de molibdênio e o dissulfeto de tungstênio são os materiais bidimensionais que mais são usados como eletrodos devido à sua alta capacidade de armazenamento de energia química e condutividade elétrica.

Assim, esses materiais podem ser usados individualmente ou em combinação para obter eletrodos de supercapacitores com diferentes propriedades. A escolha dos materiais depende da aplicação específica do supercapacitor, como a necessidade de alta densidade de energia ou potência, a durabilidade, a estabilidade química e outras propriedades desejadas. Escolhemos o óxido de manganês devido resultados promissores já existentes no grupo. Portanto, mais será discutido sobre esse composto.

2.3.1. Óxido de manganês (MnO_2)

O óxido de manganês apresenta propriedades eletroquímicas importantes que o tornam um material adequado para uso em supercapacitores. Algumas dessas propriedades incluem:[24]

1) Alta capacidade de armazenamento de energia: o óxido de manganês é capaz de armazenar uma grande quantidade de energia elétrica devido ao seu alto número de sítios ativos para armazenamento de carga;

2) Estabilidade química: pode suportar condições ambientais extremas sem se decompor ou perder suas propriedades;

3) Capacidade de armazenar e liberar energia elétrica de forma reversível: pode ser carregado e descarregado repetidamente sem perder sua capacidade de armazenamento de energia;

4) Baixo preço: o que o torna uma opção atraente para aplicações em larga escala.

No entanto, o óxido de manganês também apresenta algumas limitações em termos de suas propriedades eletroquímicas. Por exemplo, o óxido de manganês pode apresentar baixa estabilidade cíclica, o que significa que sua capacidade de armazenamento de energia pode diminuir após ciclos repetidos de carga e descarga. [25]

Pesquisas estão em andamento para melhorar a estabilidade cíclica do composto em supercapacitores e para desenvolver novas formas de sintetizar e processar o material para melhorar suas propriedades eletroquímicas. Além disso, ele pode apresentar baixa condutividade elétrica, o que limita sua eficiência como material de eletrodo em supercapacitores. Para superar essa limitação, o óxido de manganês é muitas vezes combinado com outros materiais de alta condutividade elétrica para melhorar o desempenho do supercapacitor.

2.3.1.1 Modificação de MnO₂ para melhora de performance

Existem vários materiais que podem ser combinados com o MnO₂ para melhorar o desempenho de um supercapacitor, como o carbono ativado, grafeno, nanotubos de carbono, polímeros condutores, adição de enxofre, entre outros. O carbono ativado é um dos materiais mais utilizados para combinar com o MnO₂. Porém, o grafeno é outro material que tem sido estudado como um aditivo para o MnO₂, pois possui alta condutividade elétrica, alta área superficial e excelente estabilidade química. A combinação de MnO₂ com grafeno pode melhorar a capacidade de armazenamento de energia eletroquímica e a estabilidade do supercapacitor. Os nanotubos de carbono também são uma opção interessante para melhorar um supercapacitor de MnO₂, pois possuem alta área superficial e excelente condutividade elétrica. [26]

Os polímeros condutores também são materiais promissores para melhorar o desempenho do supercapacitor. Eles podem ser usados como ligantes para o MnO₂, melhorando sua aderência ao eletrodo e, portanto, aumentando a estabilidade do eletrodo. Além disso, esses polímeros podem melhorar a condutividade elétrica do eletrodo e aumentar a capacidade de armazenamento de energia do supercapacitor. [27]

O uso de enxofre como aditivo para o MnO₂ pode melhorar as propriedades eletroquímicas de um supercapacitor, especialmente no que se refere à capacidade de armazenamento de energia. Isso ocorre porque o enxofre é capaz de formar ligações fortes com o MnO₂, aumentando a estabilidade química do material. Além disso, o enxofre tem uma alta capacidade de armazenamento de energia eletroquímica, o que pode contribuir para a melhoria da capacidade do supercapacitor. [28]

Porém, é importante destacar que a adição de enxofre também pode afetar a estabilidade do material a longo prazo, já que o enxofre é conhecido por apresentar alta solubilidade em muitos eletrólitos, o que pode causar a perda de material durante o uso do supercapacitor. Portanto, é importante avaliar cuidadosamente os benefícios e riscos da utilização de enxofre como aditivo para o MnO₂ em um supercapacitor.

2.4. Importância de sínteses controladas de nanoestruturas

Nas últimas duas décadas, nanoestruturas de metais e óxidos metálicos, exibindo tamanho e forma bem definidos, têm atraído muita atenção. Isso se deve não somente às suas fascinantes e novas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, devido ao confinamento de elétrons como citado anteriormente. Uma vez que o confinamento de elétrons pode ser alterado simplesmente pelo tamanho, forma e composição, [29,30] a síntese de nanomateriais com formatos diferentes pode fornecer uma alternativa de baixo custo em aplicações futuras.

Os elétrons estão confinados em duas dimensões em materiais 1 D indicam que esses não podem se mover livremente. Esse efeito tem significativa influência no material, uma vez que há uma quebra de bandas contínuas, formando orbitais ligantes e antiligantes discretos. Os nanofios de MnO_2 podem ser sintetizados através de várias técnicas, incluindo síntese hidrotérmica, deposição química de vapor e eletrodeposição. [31] Após a síntese, os nanofios podem ser incorporados em eletrodos de supercapacitores usando várias técnicas de fabricação, como deposição por spray, deposição eletroforética, eletrodeposição ou deposição física simples. [32]

Os supercapacitores a base de nanofios de MnO_2 demonstraram desempenho promissor em termos de capacidade de armazenamento de energia, taxa de descarga e ciclagem de carga/descarga. No entanto, ainda há desafios a serem enfrentados na fabricação em escala e na otimização das propriedades dos nanofios de MnO_2 para aplicações em supercapacitores. [24,25]

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Esse projeto visa a preparação de materiais 1 D (nanofios) a base de Mn que servirão de template para a formação de nanohíbridos com enxofre.

3.2. Objetivo Específico

- Preparar nanofios de MnO_2 pelo método hidrotermal;
- Preparar nanohíbridos com enxofre, em diferentes razões atômicas, pelo método hidrotermal;
- Avaliar a performance em supercapacitores;
- Caracterizar as nanoestruturas obtidas através das técnicas Difração de Raios X (DRX), Análise de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio através da equação BET e do método BJH e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Cálculo teórico para entender a performance do material (ainda em realização).

4. Procedimento Experimental

4.1. Instrumentação

As medidas eletroquímicas para caracterização e estudo das propriedades do material para serem utilizados em pseudo-supercapacitores foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab), conectado a um computador habilitado com um software NOVA e uma célula eletroquímica composta por três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo) e eletrólito.

4.2. Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada, que foi previamente purificada através do sistema Milli-Q da Millipore (resistividade $\geq 18\text{M}\Omega\text{ cm}$), e os reagentes eram de grau analítico. Para a preparação do eletrólito básico (concentração 2 M), foi utilizado o reagente de hidróxido de potássio (KOH, Isofar), e na desaeração foi utilizado gás nitrogênio (N₂ 99,99%, White Martins).

Os nanofios foram sintetizados a partir do sulfato de manganês (MnSO₄), e do permanganato de potássio (KMnO₄) e enxofre puro (S). E, posteriormente, lavados com etanol (C₂H₆O). Todos adquiridos pela Sigma Aldrich. A tinta contendo os nanofios foi feita a partir dos reagentes, *Carbon Black* Super P (Alfa Aesar), difluoreto de polivinilideno (PVDF – Sigma-Aldrich) e N-Metil Pirrolidona (NMP – Sigma-Aldrich).

4.3. Preparo da tinta e eletrodos utilizados

Os materiais sintetizados foram misturados com o Super P e o aglutinante PVDF (1.5% em massa) dissolvido em NMP, na proporção 8:1:1. Essa mistura, então, foi macerada até formar uma “tinta”, que posteriormente foi colocada na espuma de níquel, como explicado a seguir.

A tinta de carvão ativado que foi utilizada, tanto no seu estudo próprio quanto para a formação de um supercapacitor híbrido junto aos materiais preparados, seguiu o mesmo procedimento. Assim, o eletrodo de trabalho foi preparado utilizando uma espuma de níquel de aproximadamente 1 cm²; a mesma foi limpa com ácido clorídrico (HCl) 3 M, depois foi seca na estufa a aproximadamente 60 °C e sua massa foi pesada.

Posteriormente foi adicionada certa quantidade da tinta contendo os nanofios sintetizados, que foi mais uma vez seca em condições semelhantes. Sua respectiva massa foi anotada, podendo assim obter somente a massa do material utilizado. Uma malha de Platina (Pt) e um eletrodo de Prata-Cloreto de Prata (Ag- AgCl) em 3.0 M de cloreto de potássio (KCl) foram usados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente.

4.4. Preparo dos Nanofios de Óxido de Manganês (MnO₂)

A síntese dos nanofios de MnO₂ foi por via hidrotermal, com modificações da literatura. [33] Assim, em um procedimento típico, 0,4 g de MnSO₄ · H₂O e 1,0 g de KMnO₄ foram dissolvidos em 30 mL de água desionizada e transferidos para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon de 100 mL. A autoclave foi aquecida a 140 °C e agitada durante 19 h, até seu completo esfriamento à temperatura ambiente.

Os nanofios foram lavados três vezes com etanol (15 mL) e três vezes com água (15 mL) por rodadas sucessivas de centrifugação e remoção do sobrenadante e, finalmente, secos a 80 °C por 6 h ao ar.

4.5. Preparo dos Nanohíbridos compostos por MnO₂ e S

Os nanohíbridos foram preparados por um método de fusão, onde o enxofre puro e os nanofios de MnO₂ preparados foram fisicamente misturados em um almofariz de ágata por aproximadamente 20 min usando acetona como dispersor. Em seguida, transferiu-se o pó seco para uma autoclave de Teflon em atmosfera de nitrogênio e aplicou-se um tratamento térmico de 155°C por 14 h. Quatro diferentes porcentagens de nanohíbridos foram preparadas (10, 30, 50 e 70 em porcentagem de S).

4.6. Preparo do Supercapacitor Híbrido

Para o supercapacitor híbrido, utilizou-se os nanofios como parte positiva, enquanto na parte negativa foi utilizado carvão ativado comercial. Foi montada uma célula eletroquímica, onde o eletrodo de trabalho consistia em um fio de níquel prensado a uma espuma de níquel modificada com a tinta de MnS, um eletrodo de referência de Ag/AgCl imerso em solução saturada de KCl 3.0 M e, por fim, para o contra eletrodo foi utilizado um eletrodo de espuma de níquel modificado com o carvão ativado (todos os eletrodos foram imersos em 2.0 M de KOH).

A quantidade de carga contida nos eletrodos positivo e negativo em um supercapacitor híbrido deve ser consistente ($q^+ = q^-$). A fórmula para calcular a carga por eletrodo é a seguinte:

$$q = m \cdot C_s \cdot \Delta v \quad (1)$$

Onde **m** é a massa, **C_s** é a capacitância específica para aquela massa em F·g⁻¹, e **Δv** é a diferença de potencial para se alcançar essa capacitância específica em V. A fim de satisfazer a fórmula de equilíbrio de carga ($q^+ = q^-$), a proporção de massa de substâncias ativas de eletrodo positivo e negativo satisfaz a seguinte fórmula:

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{q^+}{q^-} \quad (2)$$

De acordo com a capacidade específica dos materiais positivo e negativo, a melhor razão de massa entre eles foi de 2,16 vezes. Portanto o eletrodo negativo de carvão ativado possuía 2,16 vezes mais massa do que em relação ao eletrodo positivo contendo os nanofios de MnS.[34]

4.7. Realização dos Teste Eletroquímicos

Os testes realizados foram o de voltametria cíclica (VC) carga e descarga galvanostática (CDG). Para os testes com carvão ativado, trocou-se o eletrodo de trabalho modificado com nanofios de MnS por um modificado com o carvão ativado, fez-se então os testes de VC e CDG para esse eletrodo.

A capacitância específica (C_s) do eletrodo foi calculada a partir das curvas de carga/descarga galvanostáticas usando a seguinte equação:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (3)$$

Onde I é a corrente (A) de carga/descarga, Δt é o tempo (s) de descarga total, m é a massa do material do eletrodo ativo e ΔV representa a janela de tensão. A eficiência coulômbica pode ser calculada através da seguinte equação:

$$Ec = \frac{t_d}{t_c} \times 100 \quad (4)$$

Onde t_d é o tempo de descarga e t_c é o tempo de carga.

Para o supercapacitor híbrido, além da capacitância específica podemos também obter outros parâmetros como os de densidade de energia (E_t) e densidade de potência (P_t) ambos podem ser calculados a partir das formulas a seguir:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C_s (\Delta V)^2 \quad (5)$$

$$P = 3600 \cdot \frac{E}{\Delta t} \quad (6)$$

Onde C_s é a capacitância específica em $F \cdot g^{-1}$ (como mostrado anteriormente na equação 3), obtida através do teste de CDG para o supercapacitor híbrido, ΔV em V é a faixa de potencial entre o eletrodo negativo e o positivo, Δt em (s) refere-se ao tempo em que o supercapacitor híbrido levou para se descarregar. [35]

4.8. Caracterização dos materiais

Os nanomateriais para a análise microscopia eletrônica de transmissão (MET - Tecnai FEI G20, Tóquio, Japão) foram preparados por uma abordagem *drop-casting*, em que a suspensão de nanoestruturas foi diluída em água foi depositada sobre um *grid* de cobre revestido com carbono, seguido de secagem em condições ambientais.

Os nanomateriais para análise de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET de alta resolução - Jeol ARM, Hillsboro, OR, EUA) foram preparados fazendo uma suspensão contendo as nanoestruturas em isopropanol, seguido de uma agitação ultrassônica antes de uma gota ser espalhada em um *grid*.

As características de textura dos materiais foram determinadas a partir da adsorção de isotérmicas de nitrogênio, registradas em uma faixa de pressão relativa de $0,07 < P/P_o < 0,3$. O método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) determinou o diâmetro médio dos poros e o método

Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi utilizado para descobrir a área superficial dos materiais em estudo

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterizações físicas do material

5.1.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MET

Os estudos começaram sintetizando os nanofios de MnO_2 por meio de uma abordagem hidrotermal, em que nanoestruturas bem definidas de 35 ± 4 nm de largura e comprimentos acima de 1 μm foram obtidos, conforme observado na **Figura 1**, que mostra MET em diferentes magnificações. Percebe-se que os nanofios produzidos apresentam, entretanto, diferentes comprimentos, o que é esperado, já que o procedimento de síntese foi feito sob agitação, o que pode causar certa ruptura de algumas nanoestruturas. Embora esse processo aconteça, a homogeneidade do diâmetro é conseguida com maior qualidade sob agitação, ao invés de um procedimento estático.

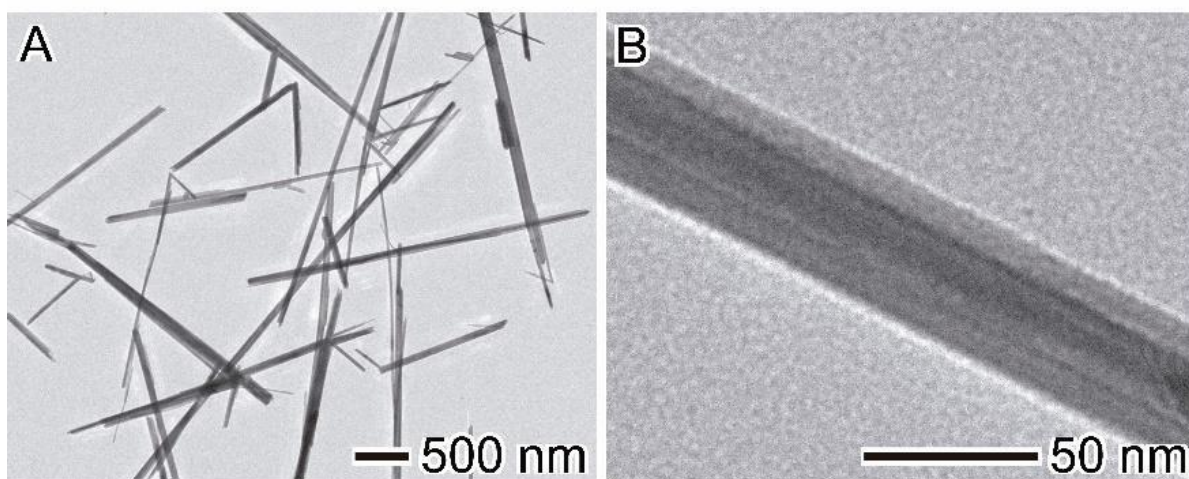


Figura 1. MET dos nanofios de MnO_2 sintetizados pelo método hidrotermal.

Embora o MnO_2 seja amplamente utilizado devido à sua alta capacidade específica e baixo custo, sua baixa condutividade elétrica limita seu desempenho como material de eletrodo

em supercapacitores. Para superar essa limitação, o enxofre é usado como modificador para melhorar a condutividade e a capacidade de armazenamento de carga do MnO_2 . Assim, o procedimento seguinte contou com a inserção de enxofre nos nanofios, também por um processo hidrotérmico, conforme descrito na sessão experimental (**Figura 2**). Os materiais foram designados como: 10% $\text{MnO}_2\text{-S}$, 30% $\text{MnO}_2\text{-S}$, 50% $\text{MnO}_2\text{-S}$ e 70% $\text{MnO}_2\text{-S}$, em que a porcentagem refere-se à quantidade em massa de MnO_2 (o restante da massa refere-se ao enxofre adicionado). Refere-se a massa do MnO_2

Conforme visto na **Figuras 2**, é possível observar que os nanofios mantiveram sua estrutura longitudinal em todas as composições em que enxofre foi adicionado (**Figura 2A-D**). Porém, na amostra de 70% $\text{MnO}_2\text{-S}$ – em que 70% em massa de enxofre foi utilizada, para somente 30% de nanofios de MnO_2 – (**Figura 2D**), percebe-se que a quantidade de enxofre foi muito grande para ser totalmente incorporada pelos nanofios.

Observando mais atentamente os nanofios, conforme **Figura 2E-H**, percebe-se que a estrutura desses mudou após a inserção do enxofre. Na **Figura 1B**, os nanofios apresentam-se homogêneos longitudinalmente; após a inclusão do enxofre, vê-se que o material apresenta sobreposição de planos, mostrando que houve uma modificação mais expressiva do que a observada em uma magnificação menor (**Figuras 2A-D**). Esperava-se que a inserção de enxofre causasse um efeito Kirkendal, ocasionando a formação de nanotubos, a partir dos nanofios. As microscopias não nos permitem confirmar que houve tal processo; porém, houve sim uma reestruturação.

No caso de um nanohíbrido de MnO_2 e enxofre, as distâncias interatômicas observadas correspondem aos planos cristalinos dos materiais individuais. O MnO_2 tem uma estrutura cristalina bem definida, e distâncias interatômicas são características de sua rede cristalina (por volta de 0,30 nm, de acordo com a literatura). [36]

Assim, as distâncias interatômicas podem ajudar a determinar a presença de qualquer tensão ou defeito no nanohíbrido. Os nanohíbrido apresentaram os seguintes valores: 0,31 (70% $\text{MnO}_2\text{-S}$), 0,49 (50% $\text{MnO}_2\text{-S}$), 0,48 (30% $\text{MnO}_2\text{-S}$) e 0,49 nm (10% $\text{MnO}_2\text{-S}$). Valores bem diferentes dos de MnO_2 puro, o que sugere uma inserção do enxofre na estrutura (**Figura 3**).

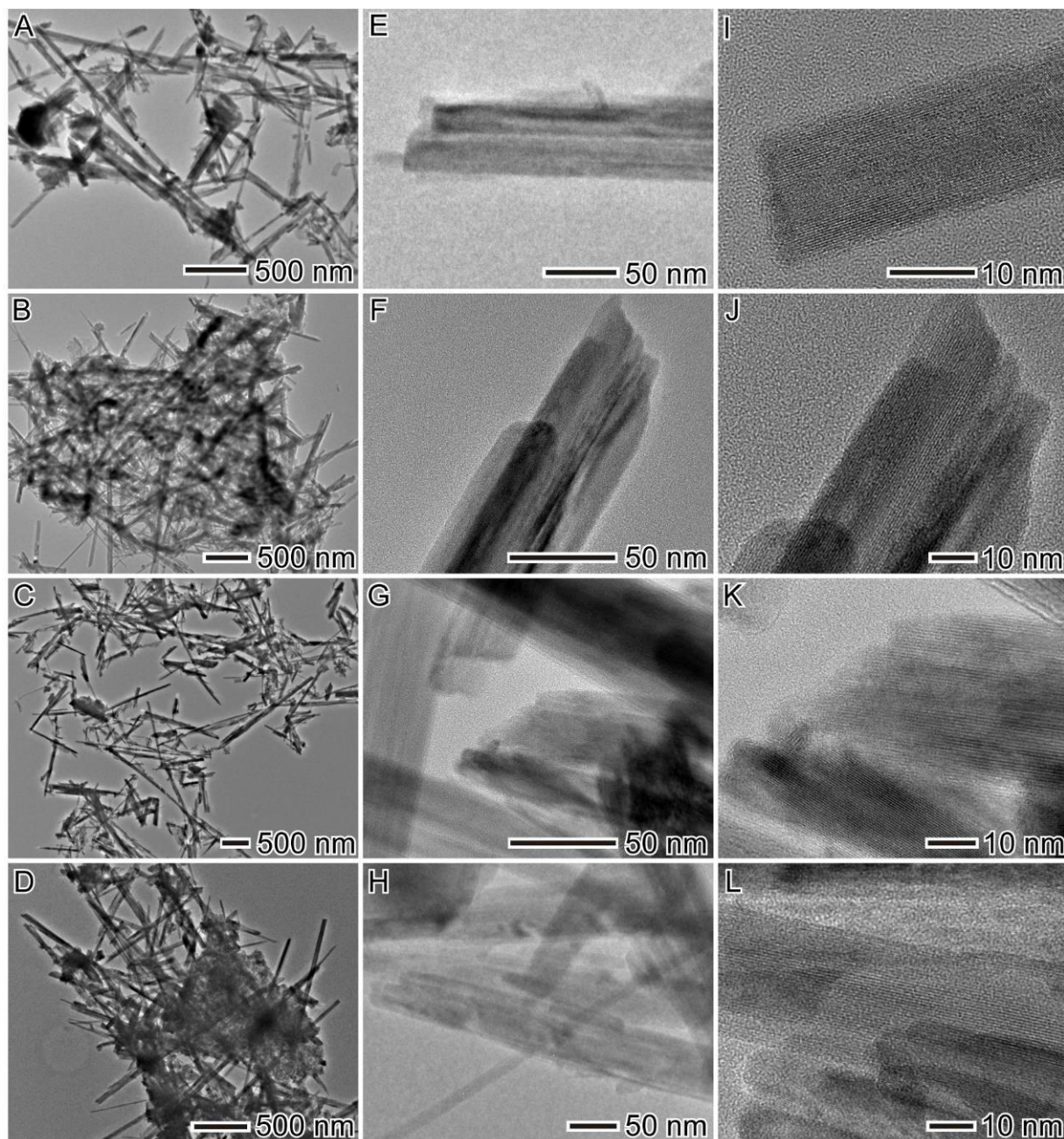


Figura 2. MET (A-H) e MET de alta resolução (I-L).de 70% $\text{MnO}_2\text{-S}$ (A, E e I), 50% $\text{MnO}_2\text{-S}$ (B, F e J), 30% $\text{MnO}_2\text{-S}$ (C, G e K), 10% $\text{MnO}_2\text{-S}$ (D, H e L).

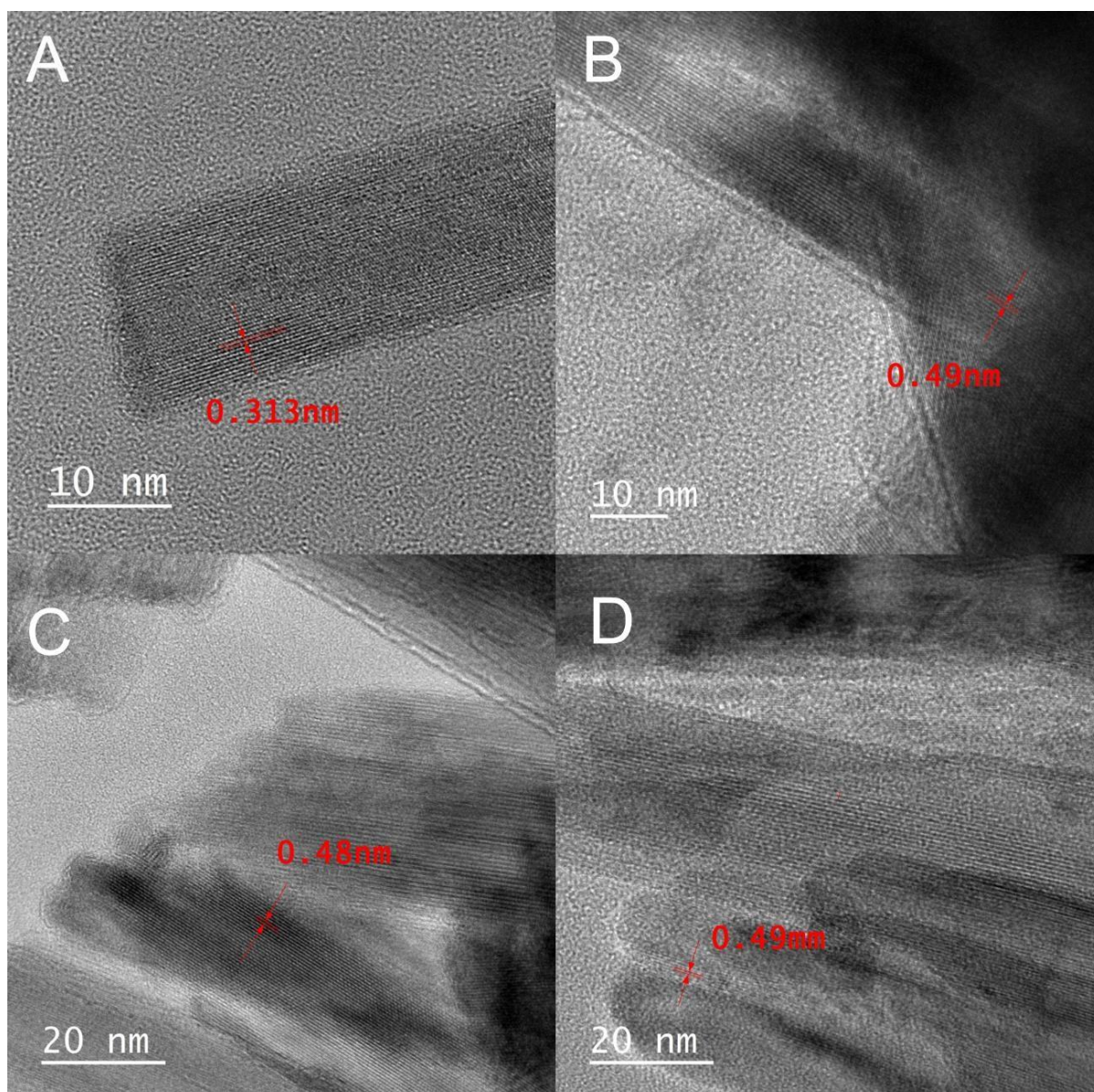


Figura 3. Distâncias interatômicas dos nanohíbridos. A) 70% $\text{MnO}_2\text{-S}$; B), 50% $\text{MnO}_2\text{-S}$; C) 30% $\text{MnO}_2\text{-S}$; D), 10% $\text{MnO}_2\text{-S}$.

Após a síntese/modificação dos nanofios, foram realizados os testes texturais pelos métodos BET e BJH. Esses testes foram essenciais para esses estudos, pois demonstram se a inclusão de enxofre afetou as características superficiais dos nanofios. Assim, conforme a **Tabela 1**, percebe-se que a adição de enxofre provocou uma grande redução na área superficial

e no volume de poros dos materiais, o que era de se esperar, uma vez que o material inicial é nanométrico e o enxofre é *bulk*. Entretanto, tais valores são importantes quando obtivermos os resultados de performance.

Vale salientar que as isotermas de adsorção de todas as amostras (**Figura 4**) podem ser atribuídas ao tipo IV (classificação IUPAC), que é típica de materiais mesoporosos. A forma do loop de histerese combina perfeitamente com o tipo H3 com loops bem definidos. Essa forma geralmente é notada devido a diferenças no comportamento do material nos processos de adsorção e dessorção. Tais loops de histerese são geralmente encontrados em sólidos aglomerados. [37]

Tabela 1. Propriedades texturais medidas pela fisissorção de N₂ para as amostras estudadas.

Amostra	Área superficial (m²/g)	Volume de poros (cc/g)*	Diâmetro de poros (nm)
MnO ₂	45,285	0,1161	1,7025
70% MnO ₂ -S	20,336	0,0641	7,64865
50% MnO ₂ -S	6,069	0,0131	1,94472
30% MnO ₂ -S	4,474	0,0094	1,09194
10% MnO ₂ -S	3,677	0,0065	2,1762

*centímetros cúbicos por grama.

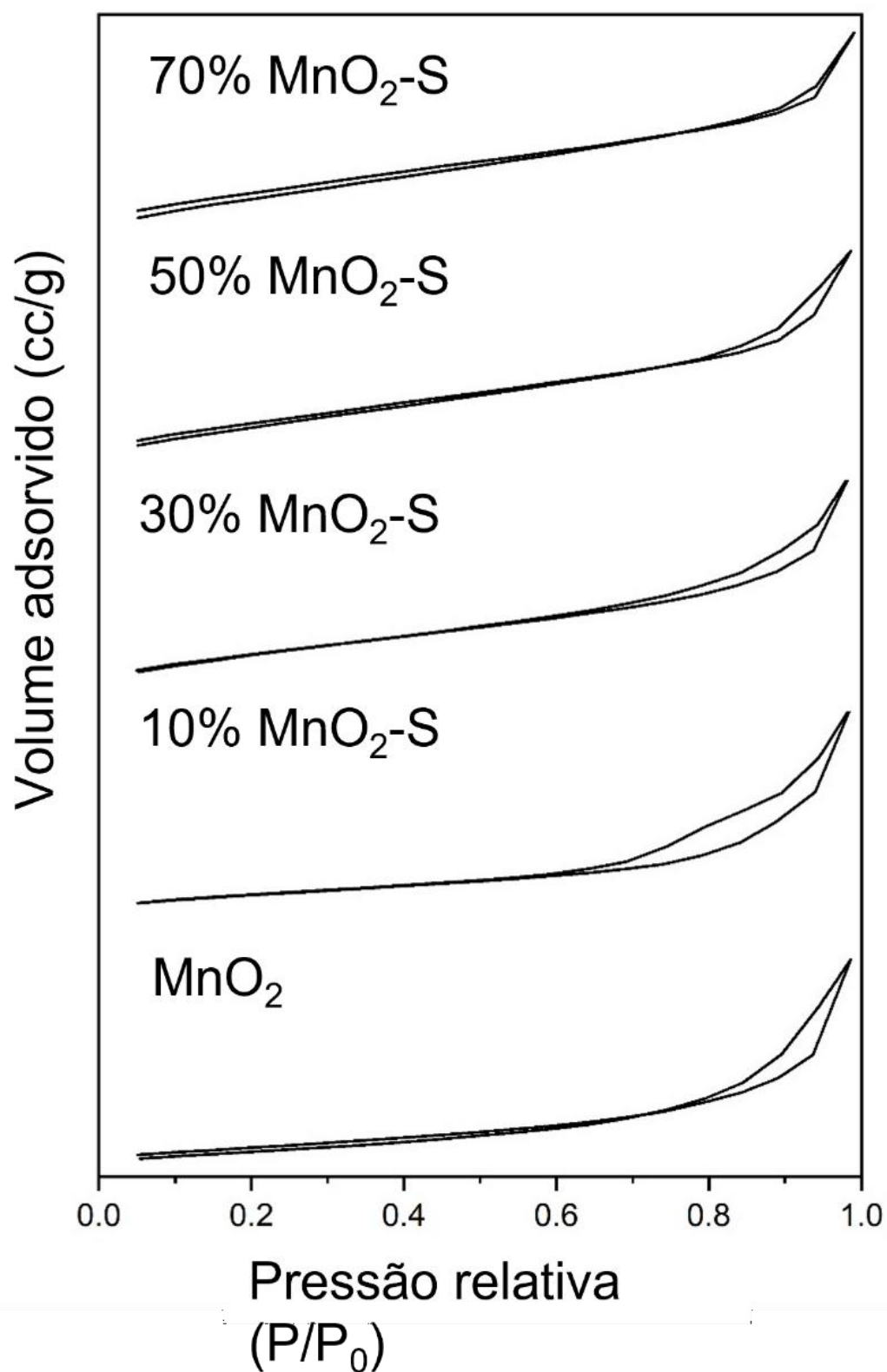


Figura 4. Isotherma de adsorção/desorção de N₂ típicas para os nanohíbridos aqui produzidos.

Foi feita a imagem de mapeamento elementar (FE-SEM e SEM-EDS) para avaliar a homogeneidade do material, conforme mostrado na **Figura 2**. Observa-se que o processo de síntese apresentou uma estrutura uniforme em forma de nanofios, como observado anteriormente.

Utilizando a técnica de mapeamento elementar foi possível avaliar a composição do material, como mostra a **Figura 5**. A análise confirmou a existência de Mn (Manganês), O (Oxigênio) e S (Enxofre) e demonstrou uma distribuição uniforme dos elementos na superfície do material.

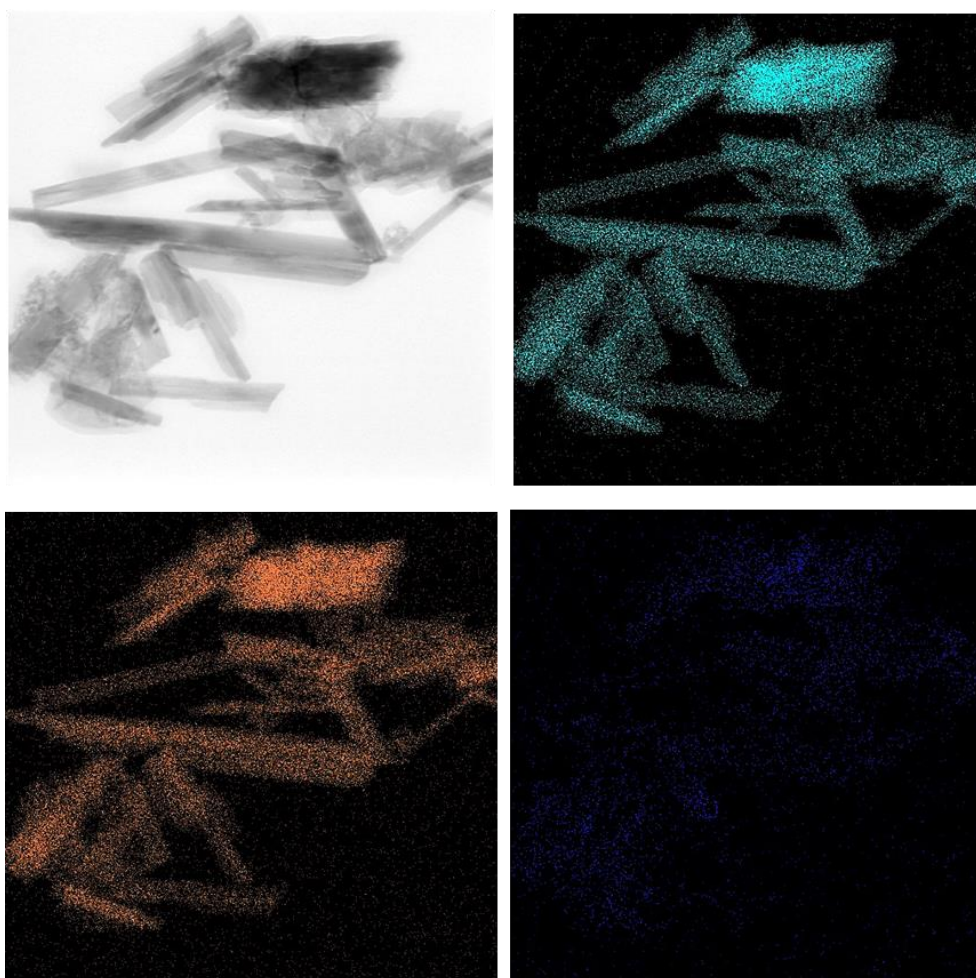


Figura 5. Imagens FE-SEM dos nanofios dopados com S e imagens de mapeamento elementar de Mn, O e S

Então, conhecidos os materiais, esses foram utilizados para o preparo de eletrodos que serão utilizados no estudo de pseudo-supercapacitores. Para isso, foram misturados com o Super P e PVDF (dissolvido em NMP), na proporção 8:1:1 (**Figura 6A**). Então, a mistura foi bem homogeneizada até formar uma tinta (**Figura 6B**). Posteriormente, essa tinta foi colocada na espuma de níquel (**Figura 6C**), em que um fio de níquel foi conectado. São preparados pelo menos 5 eletrodos, e todos são testados. Em seguida, com o eletrodo de referência e trabalho, o sistema de 3 eletrodos do composto para as análises (**Figura 6D, E**). Portanto, a configuração do sistema foi disposta, e permitiu que os dados a seguir discutidos tenham sido obtidos.

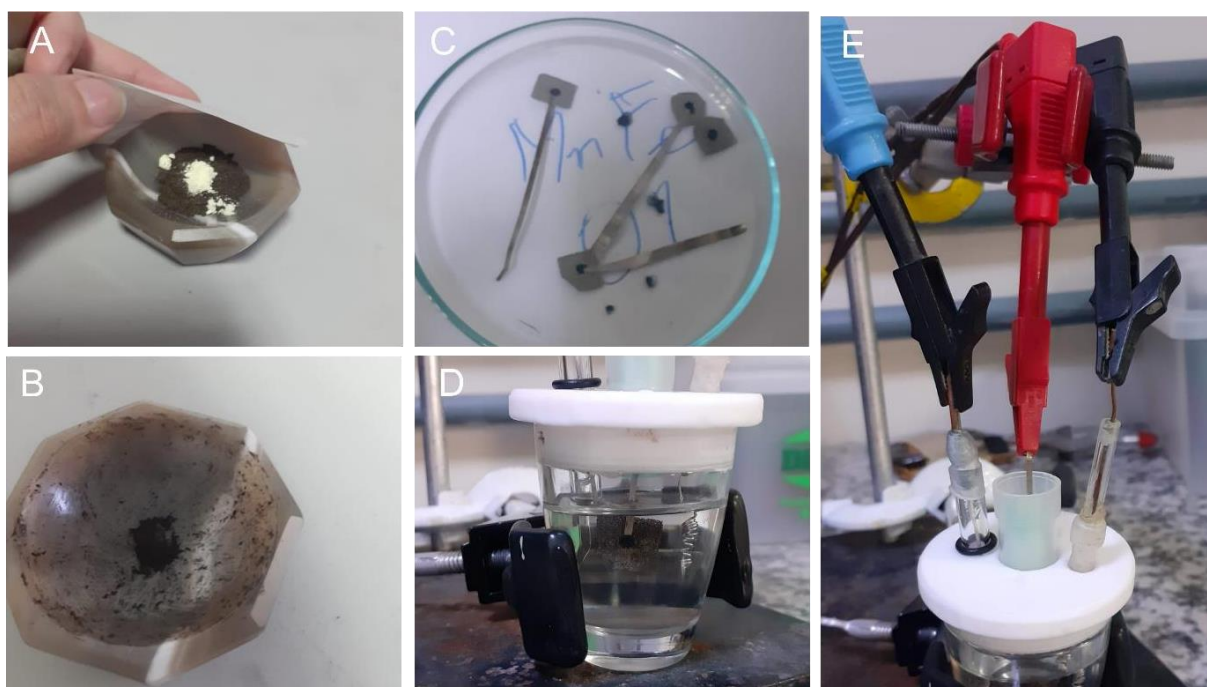


Figura 6. Passos para a preparação de eletrodos utilizados para estudos de pseudo-supercapacitores. A) mistura da amostra com o Super P e PVDF (dissolvido em NMP), na proporção 8:1:1; B) mistura até formar uma tinta; D) deposição sobre a espuma de níquel e inserção de um fio de níquel; (D e E) montagem do sistema de 3 eletrodos.

5.2. Caracterizações eletroquímicas e performance para MnO₂-S

O primeiro teste realizado foi a VC dos materiais preparados. Nesse caso, utilizou-se a VC para identificar processos redox que ocorrem nos materiais. Isso é relevante para entender os mecanismos de armazenamento de carga do material e entender como otimizar suas propriedades eletroquímicas. Através da análise dos picos de corrente e potencial durante os ciclos, é possível identificar reações redox específicas e obter informações sobre a reversibilidade dessas reações.

A **Figura 7A-D** mostra as curvas VC dos materiais em uma faixa de potenciais que vai de 0 - 0,5 V (vs. AgAgCl) em diferentes velocidade de varredura para todos os materiais. Os materiais apresentam um par de picos redox bem definidos que podem ser atribuídas à presença de íons Mn de baixa valência (Mn²⁺ e Mn³⁺), [33] o que é diferente dos capacitores eletroquímicos de dupla camada que são caracterizados por um forma retangular. Portanto, é possível observar que os materiais apresentam um perfil que denota uma comportamento de bateria, [38] ao invés de um perfil de supercapacitor, que é mais retangular. [39]

Para o material 70% MnO₂-S (**Figura 7A**), o pico de oxidação ocorre em 0,37 V enquanto o pico de redução aparece em 0,1 V. Para os materiais 50% MnO₂-S (**Figura 7B**), 30% MnO₂-S (**Figura 7C**) e 10% MnO₂-S (**Figura 7D**), os picos de oxidação são 0,42, 0,38 e 0,40 V, enquanto os picos de redução são 0,18, 0,21 e 0,17 V, respectivamente. Quando a taxa de varredura aumenta, os picos anódicos se deslocam para o potencial positivo e os picos catódicos se deslocam para o potencial negativo. Isso pode ser explicado devido ao aumento do material do eletrodo e a ocorrência da reação irreversível sob a influência da alta velocidade do digitalização.

As diferenças entre os perfis voltamétricos pode ser melhor visualizada na **Figura 8**, a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Assim, fica mais fácil de verificar o efeito de diferentes quantidades de enxofre adicionadas nos deslocamentos de potenciais. Nessa imagem, a VC dos nanofios puros foi adicionada. O material apresentou, o pico de redução em -0,35 V

e pico de oxidação em 0,20 V. **OER** denota *Oxygen Evolution Reaction* – reação de evolução de oxigênio.

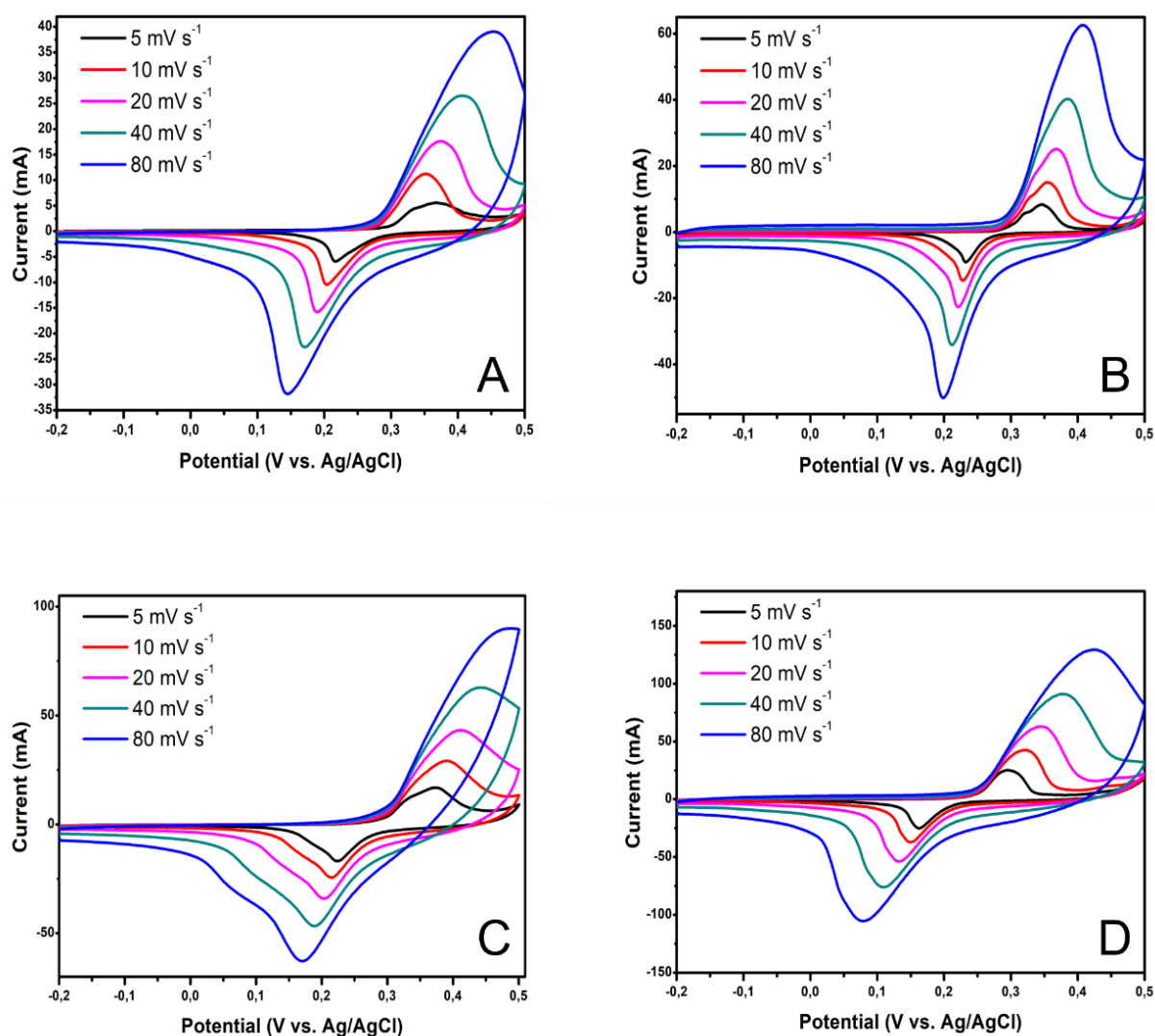


Figura 7. VC obtidas para os materiais preparados nesses estudos. A) 70% MnO₂-S; B) 50% MnO₂-S; C) 30% MnO₂-S; D) 10% MnO₂-S.

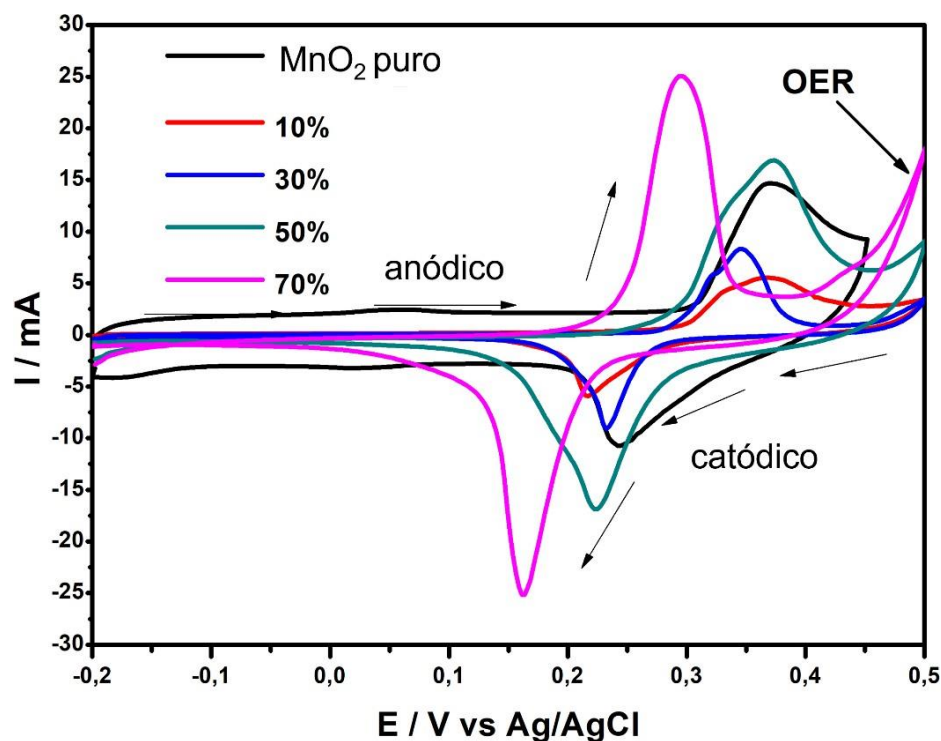


Figura 8. Comparação das voltametrias de todos os materiais. OER (*Oxygen Evolution Reaction* – reação de evolução de oxigênio).

A **Figura 9** mostra as curvas CDG dos materiais. Para avaliar os materiais, é necessário que se descubra o potencial máximo desses. Em curvas como essas para pseudo- supercapacitores, saber o potencial máximo é importante por algumas razões:

Limite de tensão: O potencial máximo indica o limite superior seguro para a tensão aplicada ao pseudo-supercapacitor durante a carga. Exceder esse limite pode resultar em danos ao capacitor, como a deterioração dos materiais ativos e a redução da vida útil do dispositivo. Conhecer o potencial máximo permite evitar a aplicação de tensões excessivas e garantir uma operação segura;

Capacidade máxima: O potencial máximo também pode afetar a capacidade máxima do pseudo-supercapacitor. A capacitância de um dispositivo geralmente varia com a tensão aplicada, e conhecer o potencial máximo pode ajudar a determinar a capacidade máxima que

pode ser alcançada durante a carga. Isso é importante para avaliar o desempenho do material em relação à sua capacidade de armazenamento de carga.

Estabilidade eletroquímica: O potencial máximo também está relacionado à estabilidade eletroquímica do pseudo-supercapacitor. Certos materiais utilizados nos eletrodos dos capacitores eletroquímicos podem sofrer reações indesejadas em potenciais muito elevados, resultando em perda de desempenho e degradação do dispositivo. Conhecer o potencial máximo ajuda a garantir que o pseudo-supercapacitor esteja operando em uma faixa de potencial onde os materiais sejam estáveis e as reações indesejadas sejam minimizadas.

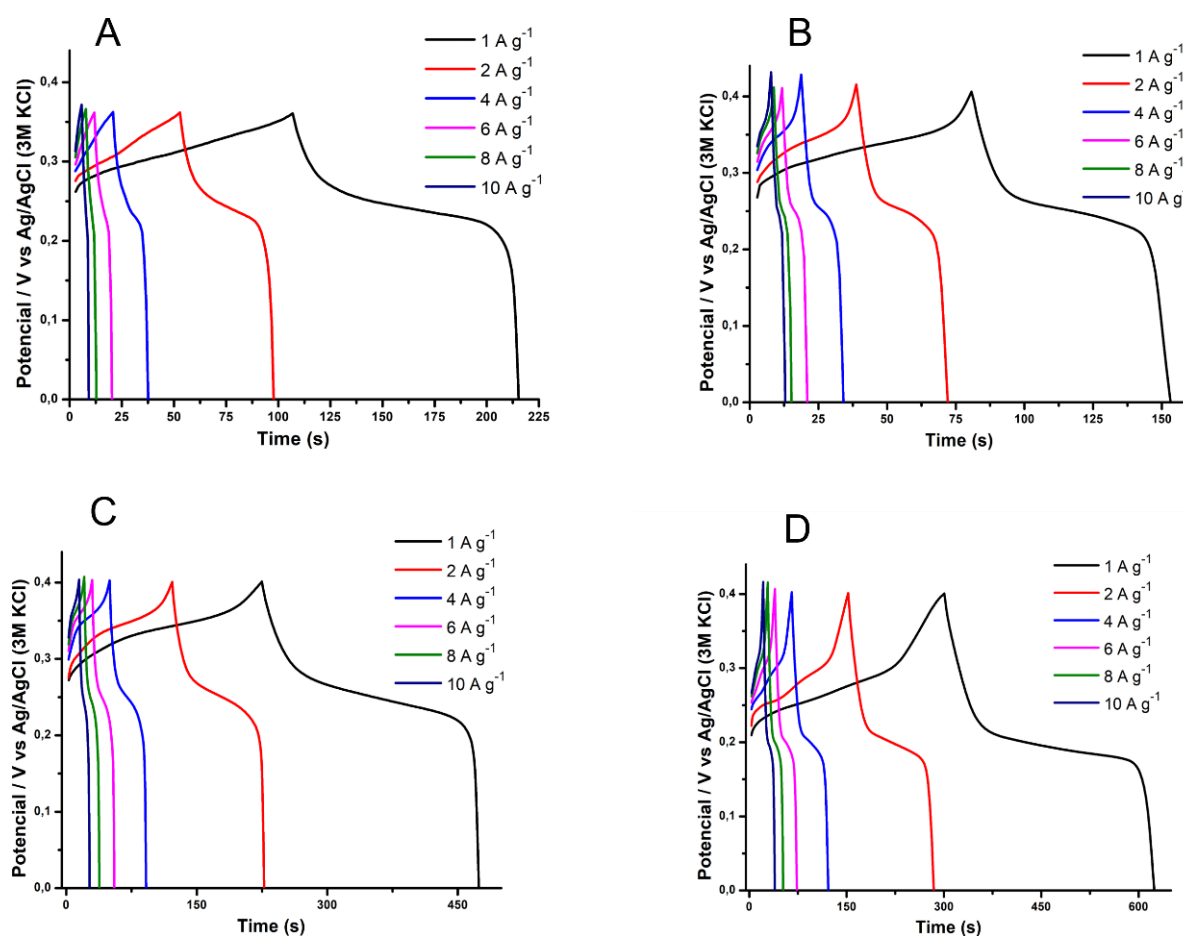
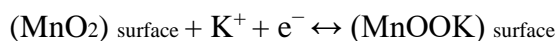


Figura 9. Curvas CDG para os materiais: A) 10% MnO₂-S; B), 30% MnO₂-S; C) 50% MnO₂-S; D), 70% MnO₂-S.

Portanto, para o material 10% MnO₂-S, o potencial máximo foi de 0,36 V enquanto os materiais 30% MnO₂-S, 50% MnO₂-S e 70% MnO₂-S puderam ser carregados até 0,40 V (vs Ag/AgCl - KCl Sat.) As formas das quatro curvas são semelhantes. Há um platô em todas as curvas de carga-descarga, demonstrando os comportamentos pseudo-capacitivos que estão de acordo com os dados de VC. As capacitâncias específicas das nanoestruturas, então, foram calculadas. Para o 10% MnO₂-S, as capacitâncias específicas foram 300, 244, 177, 133, 111 e 83 F g⁻¹ a densidades de corrente de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 A g⁻¹, respectivamente. Quando houve o aumento da densidade de corrente de 1 até 10 A g⁻¹, a eficiência coulômbica reteve 27,6% de sua capacitância inicial.

Para o material 30% MnO₂-S, encontramos 180, 165, 150, 135, 120 e 125 F g⁻¹ a densidades de corrente de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 A g⁻¹, respectivamente, retendo uma eficiência coulômbica de 69,4% de sua capacitância inicial. Para material 50% MnO₂-S, encontramos 622,5, 525, 424,6, 375, 340 e 300 F g⁻¹ a densidades de corrente de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 A g⁻¹, respectivamente; eficiência coulômbica de 48% da capacitância inicial. O melhor eletrodo foi o 70% MnO₂-S devido à alta atividade eletroquímica e valores de capacitância, que foram de 807,5, 655, 560, 495, 440 e 425 F g⁻¹ a densidades de corrente de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 A g⁻¹. O eletrodo reteve 52,63% da capacitância inicial. As reações que ocorrem durante o processo de carga-descarga podem ser explicadas usando a seguinte equação:



Para avaliar a estabilidade cíclica do material o teste de CCCD foi repetido durante 1000 ciclos a uma densidade de corrente de $15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ para as diferentes concentrações. De acordo com a **Figura 10** podemos observar um gráfico de capacitância específica vs número de ciclos para a amostra que obteve o melhor resultado - 70% $\text{MnO}_2\text{-S}$.

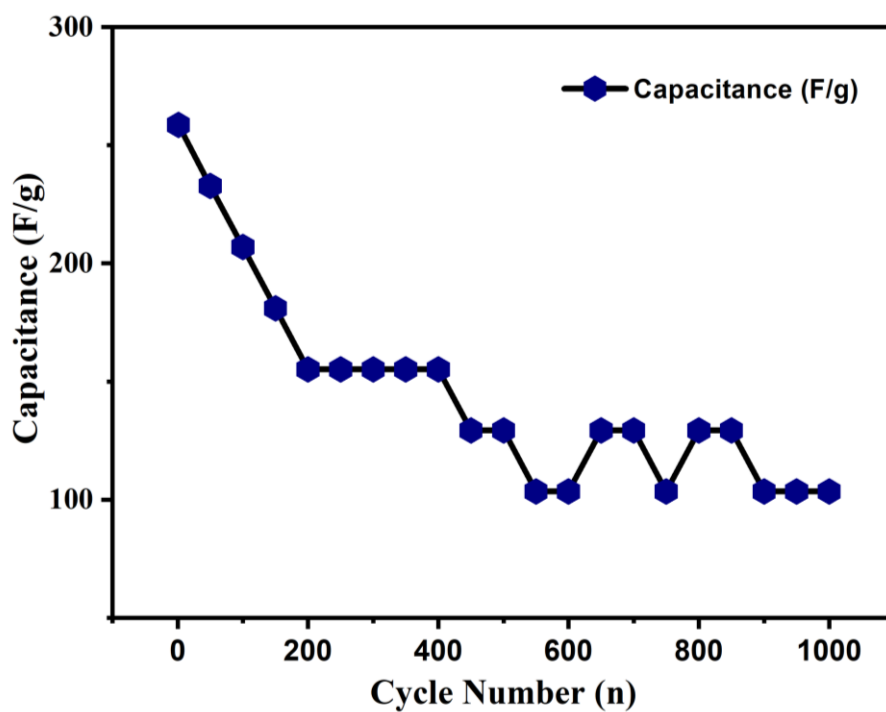


Figura 10. Desempenho cíclico dos nanofios de 70% $\text{MnO}_2\text{-S}$ com densidade de corrente a $15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 1000 Ciclos em KOH 2M e N_2 saturado.

5.2. Caracterizações eletroquímicas e performance para supercapacitor híbrido

Foi realizado primeiramente para o supercapacitor híbrido o teste de voltametria cíclica, com o objetivo de identificar os processos redox que ocorreram no material. A fim de avaliar melhor o desempenho eletroquímico dos nanofios de $\text{MnO}_2\text{-S}$, foi feito o supercapacitor híbrido como os nanofios na parte positiva e o carvão ativado (CA) na parte negativa. A possível janela de tensão do dispositivo híbrido ideal foi de 0,0 a 1,4 V vs. eletrodo Ag/AgCl.

A **Figura 11** demonstra os perfis voltamétricos para o supercapacitor híbrido de $\text{MnO}_2\text{-S/CA}$ a uma taxa de varredura de 5 a 80 mV s^{-1} , as curvas apresentam uma forma semelhante. Outro fator para se observar nas curvas é o seu formato, que tende a uma forma “retangular distorcida” com o alargamento dos picos redox devido suas propriedades de EDLC e pseudocapacitância.

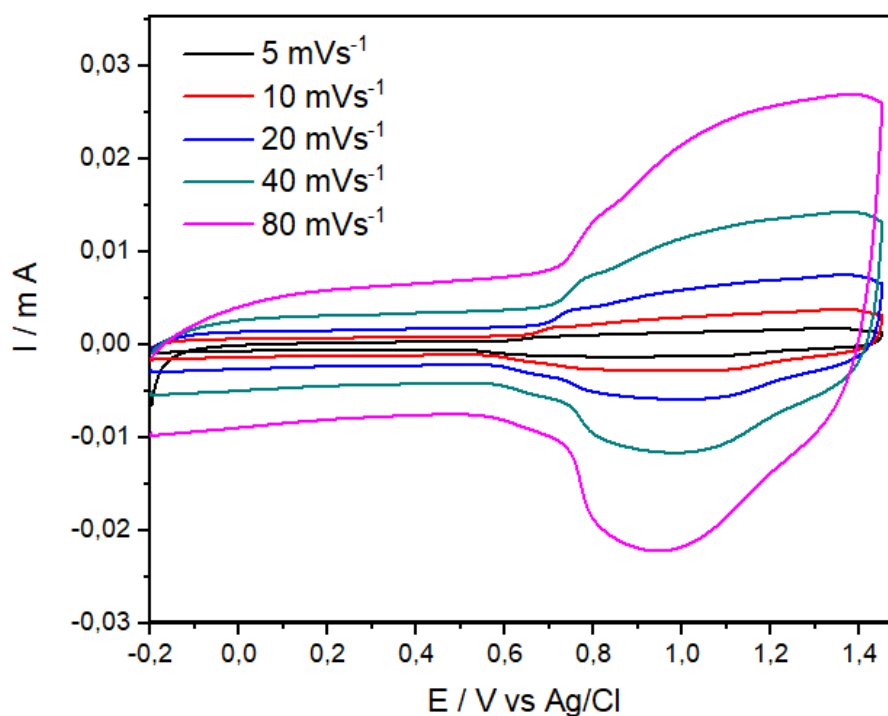


Figura 11. Perfil Voltamétrico para o dispositivo híbrido de $\text{MnO}_2\text{-S/CA}$ em KOH 2M com N_2 saturado e diferentes velocidades de varredura.

Para o teste de carga/descarga a faixa de trabalhada foi de 0V até 1.4 V semelhante a utilizada nos testes com CV (**Figura 11**), O teste foi realizado utilizando diferentes densidades de energia em relação a massa estabelecida para o dispositivo.

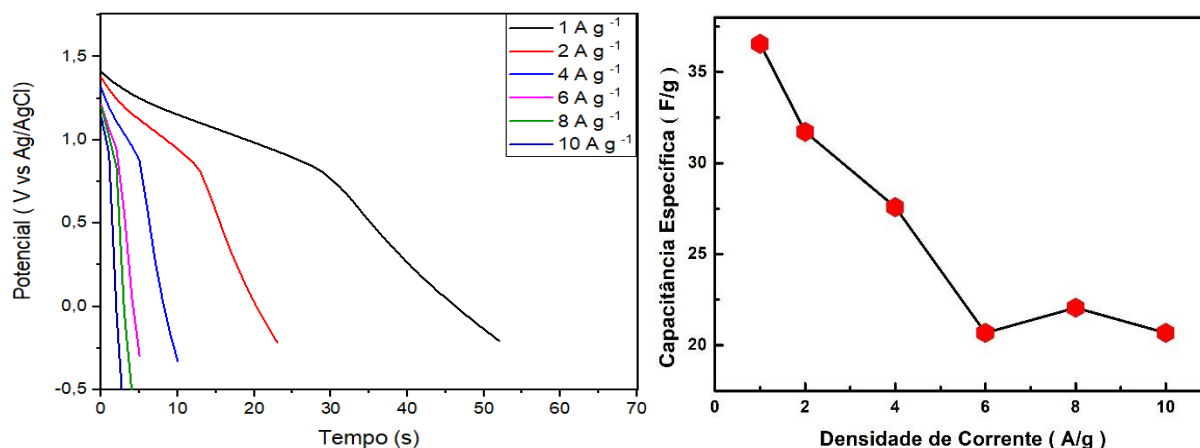


Figura 12. Correntes de descarga para o dispositivo híbrido de MnO₂-S/CA a diferentes densidades de corrente em KOH 2M com N₂ Saturado e a variação da capacitância específica pelas densidades de corrente.

A **Figura 12** mostra as curvas de descarga obtidas para o supercapacitor híbrido, é possível identificar uma linha de plateau horizontalmente, o que indica, segundo a literatura, processos redox, ao contrário de curvas de descargas de supercapacitores puramente EDLC onde a contribuição é puramente capacitiva, esse desvio na linha reta mostra que o cátodo que contém os nanofios de MnS também contribui para o armazenamento das cargas. [40]

Os valores de capacitância observados para o dispositivo foram 36,55, 31,72, 27,58, 20,68, 22,06 e 20,68 F g⁻¹ a densidades de corrente de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 A g⁻¹, respectivamente. a eficiência coulombiana mediana de todos deu próximo aos 96%. Foi calculado os valores de densidade de energia e densidade de potência de acordo com as formulas (1) e (2).

O dispositivo híbrido atinge o máximo de densidade de energia igual a 35,81 Wh·kg⁻¹ quando foi utilizado uma densidade de corrente de 1 A g⁻¹. A densidade de potência calculada utilizando a densidade de energia anterior foi de 934,17 W·kg⁻¹ a uma densidade de corrente de 1 A g⁻¹.

A estabilidade cíclica do sistema híbrido de MnS|KOH|CA também foi investigado via carga/descarga durante 1000 ciclos a uma densidade de corrente de $15 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ conforme mostrado na **Figura 13** a seguir:

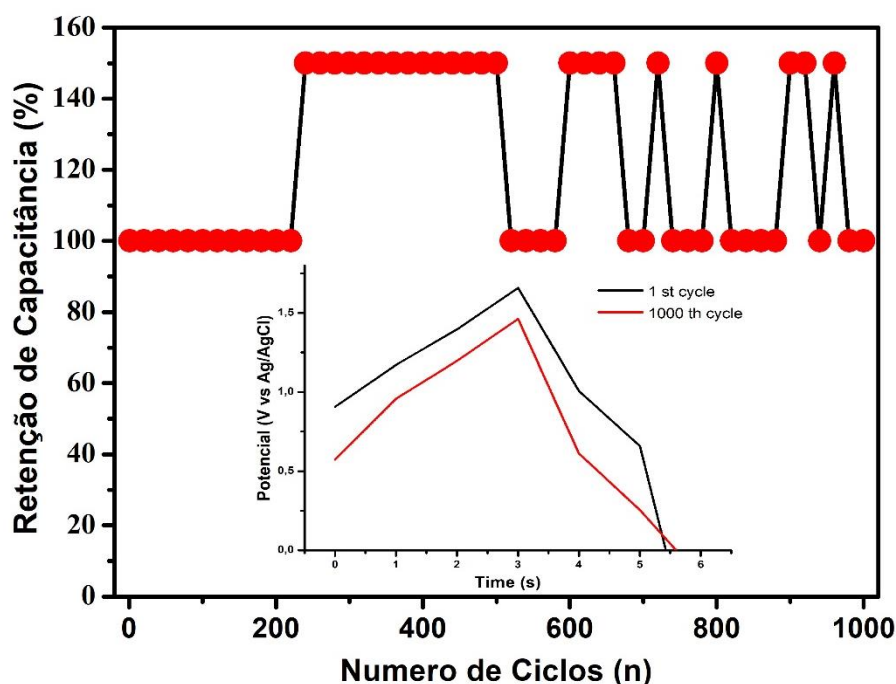


Figura 13. Correntes de descarga para o dispositivo híbrido de $\text{MnO}_2\text{-S/CA}$ a diferentes densidades de corrente em KOH 2M com N_2 Saturado.

No decorrer do teste de estabilidade cíclica, nos primeiros 200 ciclos, o supercapacitor híbrido reteve 100% de sua capacitância inicial, nos ciclos seguintes até os 500 ciclos, ele reteve 150% da sua capacitância inicial.

Esse aumento na retenção de capacitância se dá principalmente por utilizar um material carbonáceo como ânodo, devido à alta área específica de superfície do carvão ativado que é caracterizado por muitos poros, ao longo do processo de carga e descarga, cada vez mais os íons penetram nos poros do material e promovem novos caminhos para melhorar o processo de transferência eletrônica e a adsorção de cargas na superfície.

O dispositivo ao final conseguiu manter 100% de retenção da capacitância inicial, esse processo de melhoria ou diminuição da capacitância nos testes de estabilidade é também chamado de ativação. A velocidade de migração dos íons do eletrólito, a distância entre os eletrodos,

também são fatores que fazem o processo de ativação dos eletrodos durar muito mais tempo, fazendo com que eles não entreguem eficientemente uma capacitância esperada para os dispositivos. [41] [42]

6. Conclusões

Neste estudo, sintetizamos nanofios de MnO_2 e os modificamos com enxofre para melhorar suas propriedades como supercapacitores. Observamos o seguinte:

- Os nanofios de MnO_2 foram obtidos com sucesso por meio de uma abordagem hidrotermal, apresentando nanoestruturas bem definidas;
- A adição de enxofre levou a mudança na estrutura dos nanofios, tornando-os mais adequados para armazenamento de carga;
- A análise textural mostrou redução na área superficial e volume de poros devido à adição de enxofre;
- O mapeamento elementar confirmou a distribuição uniforme dos elementos nos nanofios;
- As curvas de voltametria cíclica indicaram comportamento de bateria em vez de supercapacitor, com picos redox bem definidos;
- As curvas de carga/descarga também exibiram comportamento de bateria, com platôs horizontais, sugerindo processos redox;
- - Os nanofios de 70% MnO_2 -S mostraram a melhor performance, com alta capacitância e eficiência coulômbica
- O dispositivo híbrido MnO_2 -S/CA demonstrou alta densidade de energia e densidade de potência
- A estabilidade cíclica foi significativa, com retenção de capacitância ao longo dos ciclos.

Referências bibliográficas

- [1] Moriarty P, Honnery D. Review: Renewable Energy in an Increasingly Uncertain Future. *Applied Sciences* 2022;13:388.
<https://doi.org/10.3390/app13010388>.
- [2] Jurasz J, Canales FA, Kies A, Guezgouz M, Beluco A. A review on the complementarity of renewable energy sources: Concept, metrics, application and future research directions. *Solar Energy* 2020;195:703–24.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.11.087>.
- [3] Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie International Edition* 2009;48:60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>.
- [4] Baig N, Kammakakam I, Falath W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater Adv* 2021;2:1821–71.
<https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>.
- [5] Scher JA, Elward JM, Chakraborty A. Shape Matters: Effect of 1D, 2D, and 3D Isovolumetric Quantum Confinement in Semiconductor Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016;120:24999–5009.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06728>.
- [6] Ulusoy U. A Review of Particle Shape Effects on Material Properties for Various Engineering Applications: From Macro to Nanoscale. *Minerals* 2023;13:91.
<https://doi.org/10.3390/min13010091>.
- [7] Paras, Yadav K, Kumar P, Teja DR, Chakraborty S, Chakraborty M, et al. A Review on Low-Dimensional Nanomaterials: Nanofabrication, Characterization and Applications. *Nanomaterials* 2022;13:160. <https://doi.org/10.3390/nano13010160>.

- [8] Garnett E, Mai L, Yang P. Introduction: 1D Nanomaterials/Nanowires. *Chem Rev* 2019;119:8955–7. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00423>.
- [9] Mai L, Tian X, Xu X, Chang L, Xu L. Nanowire Electrodes for Electrochemical Energy Storage Devices. *Chem Rev* 2014;114:11828–62. <https://doi.org/10.1021/cr500177a>.
- [10] MARTINS VL, NEVES HR, MONJE IE, LEITE MM, OLIVEIRA PFM DE, ANTONIASSI RM, et al. An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries – Part I. *An Acad Bras Cienc* 2020;92. <https://doi.org/10.1590/0001-37652020200796>.
- [11] Ding J, Xu R, Yan C, Xiao Y, Xu L, Peng H, et al. Review on nanomaterials for next-generation batteries with lithium metal anodes. *Nano Select* 2020;1:94–110. <https://doi.org/10.1002/nano.202000003>.
- [12] Zhao J, Burke AF. Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation. *Journal of Energy Chemistry* 2021;59:276–91. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.013>.
- [13] Chakraborty S, N. L. M. Review—An Overview on Supercapacitors and Its Applications. *J Electrochem Soc* 2022;169:020552. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac5306>.
- [14] Kurundawade SR, Malladi RS, Koujalagi PS, Kulkarni RM. Applications of ionic liquids in fuel cells and supercapacitors. *Advanced Applications of Ionic Liquids*, Elsevier; 2023, p. 353–64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99921-2.00016-1>.
- [15] Rafik F, Gualous H, Gallay R, Crausaz A, Berthon A. Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling. *J Power Sources* 2007;165:928–34. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.021>.
- [16] Riaz A, Sarker MR, Saad MHM, Mohamed R. Review on Comparison of Different Energy Storage Technologies Used in Micro-Energy Harvesting, WSNs, Low-Cost

- Microelectronic Devices: Challenges and Recommendations. *Sensors* 2021;21:5041.
<https://doi.org/10.3390/s21155041>.
- [17] Funabashi T. Introduction. *Integration of Distributed Energy Resources in Power Systems*, Elsevier; 2016, p. 1–14.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803212-1.00001-5>.
- [18] Bhojane P. Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding. *J Energy Storage* 2022;45:103654.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103654>.
- [19] Muzaffar A, Ahamed MB, Deshmukh K, Thirumalai J. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019;101:123–45.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.026>.
- [20] Jalal NI, Ibrahim RI, Oudah MK. A review on Supercapacitors: types and components. *J Phys Conf Ser* 2021;1973:012015.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012015>.
- [21] Prasankumar T, Jose J, Jose S, P. Balakrishnan S. Pseudocapacitors. *Supercapacitors for the Next Generation*, IntechOpen; 2022.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.98600>.
- [22] Jiang Y, Liu J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS* 2019;2:30–7.
<https://doi.org/10.1002/eem2.12028>.
- [23] Forouzandeh P, Kumaravel V, Pillai SC. Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances. *Catalysts* 2020;10:969.
<https://doi.org/10.3390/catal10090969>.
- [24] Liu J, Bao J, Zhang X, Gao Y, Zhang Y, Liu L, et al. MnO₂-based materials for supercapacitor electrodes: challenges, strategies and prospects. *RSC Adv* 2022,12:35556-78

- <https://doi.org/10.1039/D2RA06664E>.
- [25] Huang M, Li F, Dong F, Zhang YX, Zhang LL. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors. *J Mater Chem A Mater* 2015;3:21380–423.
<https://doi.org/10.1039/C5TA05523G>.
- [26] Wu D, Xie X, Zhang Y, Zhang D, Du W, Zhang X, et al. MnO₂/Carbon Composites for Supercapacitor: Synthesis and Electrochemical Performance. *Front Mater* 2020;7.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00002>.
- [27] Snook GA, Kao P, Best AS. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J Power Sources* 2011;196:1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.084>.
- [28] Jiang M, Tang J, Zhou X, Zhang J, Wang Q, Xu H, et al. Crosslinked MnO₂ Nanowires Anchored in Sulfur Self-Doped Porous Carbon Skeleton with Superior Lithium Storage Performance. *ChemElectroChem* 2018;5:3913–7.
<https://doi.org/10.1002/celec.201801248>.
- [29] Panfil YE, Oded M, Banin U. Colloidal Quantum Nanostructures: Emerging Materials for Display Applications. *Angewandte Chemie International Edition* 2018;57:4274–95.
<https://doi.org/10.1002/anie.201708510>.
- [30] Scher JA, Elward JM, Chakraborty A. Shape Matters: Effect of 1D, 2D, and 3D Isovolumetric Quantum Confinement in Semiconductor Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016;120:24999–5009.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06728>.
- [31] Dai L, Sow CH, Lim CT, T VBC. Metal Oxide Nanowires – Structural and Mechanical Properties. *Nanowires - Fundamental Research, InTech*; 2011.
<https://doi.org/10.5772/16349>.
- [32] M. A, Paul A. Importance of Electrode Preparation Methodologies in Supercapacitor Applications. *ACS Omega* 2017;2:8039–50.

- <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01275>.
- [33] de Lima SLS, Pereira FS, de Lima RB, de Freitas IC, Spadotto J, Connolly BJ, et al. MnO₂-Ir Nanowires: Combining Ultrasmall Nanoparticle Sizes, O-Vacancies, and Low Noble-Metal Loading with Improved Activities towards the Oxygen Reduction Reaction. *Nanomaterials* 2022;12:3039.
<https://doi.org/10.3390/nano12173039>.
- [34] Guo C, Zhang Y, Yin M, Shi J, Zhang W, Wang X, et al. Co₃O₄@Co₃S₄ core-shell neuroid network for high cycle-stability hybrid-supercapacitors. *J Power Sources* 2021;485:229315.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229315>.
- [35] Ghaly HA, El-Deen AG, Souaya ER, Allam NK. Asymmetric supercapacitors based on 3D graphene-wrapped V₂O₅ nanospheres and Fe₃O₄@3D graphene electrodes with high power and energy densities. *Electrochim Acta* 2019;310:58–69.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.071>.
- [36] Duan X, Yang J, Gao H, Ma J, Jiao L, Zheng W. Controllable hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanostructures: shape evolution, growth mechanism and electrochemical properties. *CrystEngComm* 2012;14:4196.
<https://doi.org/10.1039/c2ce06587h>.
- [37] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today* 1998;41:207–19.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
- [38] Guo B, Gao Y, Li Y, Liu K, Lv X, Mi C, et al. Battery-Type-Behavior-Retention Ni(OH)₂-rGO Composite for an Ultrahigh-Specific-Capacity Asymmetric Electrochemical Capacitor Electrode. *ACS Omega* 2023;8:6289–301.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06207>.
- [39] Pitkänen O, Järvinen T, Cheng H, Lorite GS, Dombovari A, Rieppo L, et al. On-chip

integrated vertically aligned carbon nanotube based super- and pseudocapacitors. *Sci Rep* 2017;7:16594.

<https://doi.org/10.1038/s41598-017-16604-x>.

- [40] AHMAD, Syed Awais et al. High power aqueous hybrid asymmetric supercapacitor based on zero-dimensional ZnS nanoparticles with two-dimensional nanoflakes CuSe₂ nanostructures. *Ceramics International*, v. 49, n. 12, p. 20007-20016, 2023.
- [41] HSIAO, Chunghsuan; LEE, Chiyoun; TAI, Nyanhwa. High retention supercapacitors using carbon nanomaterials/iron oxide/nickel-iron layered double hydroxides as electrodes. *Journal of Energy Storage*, v. 46, p. 103805, 2022.
- [42] LU, Chao; CHEN, Xi. Latest advances in flexible symmetric supercapacitors: From material engineering to wearable applications. *Accounts of Chemical Research*, v. 53, n. 8, p. 1468-1477, 2020.