

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

DAYSIANNE KESSY MENDES ISIDORIO

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRITA DE COBALTO E APLICAÇÃO EM ELETRODOS DE
SUPERCAPACITORES À BASE DE CARVÃO ATIVADO.**

**RIO DE JANEIRO
2022**

DAYSIANNE KESSY MENDES ISIDORIO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE
FERRITA DE COBALTO E APLICAÇÃO EM ELETRODOS DE
SUPERCAPACITORES À BASE DE CARVÃO ATIVADO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.

Rio de Janeiro

2022

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Isidorio, Daysianne Kessy Mendes.

Caracterização Microestrutural de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto e Aplicação em Eletrodos de Supercapacitores à Base de Carvão Ativado. / Daysianne Kessy Mendes Isidorio. – Rio de Janeiro, 2022.

51 f.

Orientador(es): Ronaldo Sergio de Biasi.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

1. supercapacitor. 2. ferrita de cobalto. 3. carvão ativado. 4. $CoFe_2O_4$. i. de Biasi, Ronaldo Sergio (orient.) ii. Título

DAYSIANNE KESSY MENDES ISIDORIO

Caracterização Microestrutural de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto e Aplicação em Eletrodos de Supercapacitores à Base de Carvão Ativado.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Ronaldo Sergio de Biasi.

Aprovada em 02 de fevereiro de 2022, pela seguinte banca examinadora:



Prof. **Ronaldo Sergio de Biasi** - Ph.D. do IME - Presidente



Prof. **Wagner Anacleto Pinheiro** - D.Sc. do IME



Prof. **Francisca Maria Martins Pereira** - D.Sc. da UFCA



Prof. **André Ben-Hur da Silva Figueiredo** - D.Sc. do IME

Rio de Janeiro

2022

*Ao meu orientador, Ronaldo Sergio de Biasi.
Seu otimismo e parceria fizeram com que o caminho fosse feliz.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me dá forças e direção em caminhos desconhecidos.

À minha família e meu namorado por sempre acreditar em mim e não medir esforços para me ajudar.

Ao meu orientador, Ronaldo Sergio de Biasi, pela orientação, conselhos, flexibilidade e empatia desde o primeiro dia como sua aluna no IME. Muito obrigada!

Ao meu amigo Werley Cipriano que me acompanhou desde a candidatura ao mestrado do ime até hoje.

Ao time da UNICAMP por aceitar o convite de parceria de pesquisa com o IME, pela paciência e dedicação no ensino de toda a parte experimental e caracterização eletroquímica dos supercapacitores. Aos amigos que fiz no IME e na cidade do Rio de Janeiro pelas conversas, discussões, execução de experimentos e momentos de descontração. Não ousarei citar nomes para não correr o risco de esquecer algum.

Aos participantes da banca pela disposição e pontos de discussão referentes a meu trabalho.

A todo corpo técnico da seção de Engenharia e Ciência dos Materiais do IME.

À Capes e à FAPERJ pelas bolsas de estudo concedidas.

RESUMO

Supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia que podem atender de forma limpa e eficiente à crescente demanda energética. O presente trabalho objetivou sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pelo método de combustão e utilizá-las, com carvão ativado (CA), na fabricação de supercapacitores, usando diferentes proporções dos dois componentes para avaliar a influência da composição nas propriedades eletroquímicas. Supercapacitores com três diferentes composições foram produzidos: Fe90 (90% de CoFe_2O_4 e 10% de CA), Fe50 (50% de CoFe_2O_4 e 50% de CA) e Fe10 (10% de CoFe_2O_4 e 90% de CA). As análises microestrutural e morfológica foram realizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de transmissão eletrônica (MET) e espectroscopia Raman. Testes eletroquímicos de voltametria cíclica (VC), carga-descarga galvanostática (CDG), flutuação e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram executados. Ensaio de DRX, MET e Raman mostraram que o método de combustão é efetivo para a produção de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Os resultados de MEV e espectroscopia Raman mostraram que o CA usado nos experimentos possuía uma estrutura porosa e baixa cristalinidade. Segundo ensaios de VC, GCD e flutuação, todos os três supercapacitores apresentaram uma excelente estabilidade eletroquímica. A composição Fe50 foi a que apresentou a menor resistência equivalente em série, enquanto a composição Fe10 foi a que resultou na maior capacitância. Os resultados mostram que a combinação de CA com CoFe_2O_4 é promissora para uso em supercapacitores.

Palavras-chave: supercapacitores. ferritas de cobalto, carvão ativado. CoFe_2O_4 .

ABSTRACT

Supercapacitors are energy storage devices that can, cleanly and efficiently, meet the growing energy demand. The present work aimed to synthesize nanoparticles of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) by the combustion method and to use them with activated carbon (AC) in the manufacture of supercapacitors in different proportions to evaluate the influence of composition on the electrochemical properties. Supercapacitors with three different compositions were produced: Fe90 (90% CoFe_2O_4 and 10% AC), Fe50 (50% CoFe_2O_4 and 50% AC), and Fe10 (10% CoFe_2O_4 and 90% AC). The microstructural and morphological analyses were performed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and Raman spectroscopy. Cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD), floating and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were performed. The XRD, SEM, MET, and Raman results showed that the combustion method was effective for the production of CoFe_2O_4 nanoparticles. The SEM and Raman spectroscopy results showed that the AC has a porous structure and low crystallinity. According to CV, GCD, and floating tests, all three supercapacitors have excellent electrochemical stability. The Fe50 had the lowest equivalent series resistance, while the Fe10 device had the highest capacitance. The results show that the combination of AC with CoFe_2O_4 is promising for use in supercapacitors.

Keywords: supercapacitor. cobalt ferrite. activated carbon. CoFe_2O_4 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Gráfico simplificado de Ragone para alguns dispositivos de armazenamento de energia.	14
Figura 2 – Componentes de um supercapacitor.	17
Figura 3 – Classificação de eletrólitos para supercapacitores (adaptada de Pal et al.,2019).	18
Figura 4 – Diagramas esquemáticos dos diferentes tipos de supercapacitores (Adaptada de SAIKIA et al., 2020).	19
Figura 5 – Representação da estrutura do tipo espinélio (AB_2O_4), ilustrando a coordenação tetraédrica de íons A e a coordenação octaédrica de íons B (1).	20
Figura 6 – Fluxograma da metodologia adotada neste trabalho.	24
Figura 7 – Eletrodos em diferentes composições.	26
Figura 8 – Componentes de um supercapacitor em forma de moeda.	26
Figura 9 – Voltamograma da ferrita $CoFe_2O_4$ com taxa de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em um eletrólito de KOH a 6M (Adaptada de (2)).	29
Figura 10 – Difratoograma da $CoFe_2O_4$	31
Figura 11 – Difratoograma do CA.	33
Figura 12 – Imagens de MEV da ferrita de cobalto: a) morfologia esponjosa da $CoFe_2O_4$ (aumento de 8.000x); b) morfologia da $CoFe_2O_4$ em alta ampliação (aumento de 100.000x); e c) medida do tamanho de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ (aumento de 100.000x).	34
Figura 13 – Imagens de MEV do carvão ativado: a) micrografia do CA; b) e c) medida do tamanho de poros do CA.	35
Figura 14 – Micrografias de MEV das tintas dos supercapacitores: Fe10(a), Fe50 (b) e Fe90 (c).	36
Figura 15 – Imagens de MET da ferrita de cobalto: a) e b) morfologia e aglomeração de nanopartículas de $CoFe_2O_4$; c) pequena porção de nanopartículas isoladas de $CoFe_2O_4$; d) delimitação do contorno de partículas da imagem Fig. 5.4c realizado no programa ImageJ, trabalhada em autocontraste para determinação do tamanho das partículas utilizando o programa ImageJ.	36
Figura 16 – Espectros Raman: a) ferrita de cobalto, e b) carvão ativado.	37
Figura 17 – Voltamogramas de supercapacitores de diferentes composições: a) Fe10, b) Fe50 e c) Fe90.	38
Figura 18 – Voltamogramas de supercapacitores de diferentes composições: a) Fe10, b) Fe50 e c) Fe90.	39

Figura 19 – Ensaio de CDG para os diferentes supercapacitores (Fe10, Fe50 e Fe90) usando uma corrente gravimétrica de $0,75 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	41
Figura 20 – Gráfico de capacitância específica a $0,75 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ em função do percentual de ferrita na massa total (a) e na massa do material ativo (b).	42
Figura 21 – Teste de flutuação para os supercapacitores Fe10, Fe50 e Fe90 sob uma tensão de 1 V.	43
Figura 22 – Gráficos de Nyquist do Fe10 (a), Fe50 (b) e Fe90 (c).	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos picos catódicos e anódicos da ferrita de cobalto.	22
Tabela 2 – Produtos químicos utilizados para sintetizar a ferrita.	25
Tabela 3 – Composição do material ativo a ser utilizado em eletrodos.	25
Tabela 4 – Picos e planos de difração.	32
Tabela 5 – Parâmetros da ferrita de cobalto.	32
Tabela 6 – Tamanho médio das partículas da CoFe_2O_4 obtido por diferentes técnicas.	35
Tabela 7 – Parâmetros dos supercapacitores obtidos na CDG a uma corrente gravimétrica de 0,75 Ag ⁻¹	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Carvão Ativado
CDG	Carga/descarga galvanostática
CEDC	Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica
CME	Centro de microscopia eletrônica
CS	Capacitância específica
DRX	Difração de raios X
E	Densidade de energia
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NMP	Metilpirrolidona
P	Densidade de potência
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
Rs	Resistência equivalente em série
Rtc	Resistência de transferência de cargas
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
VC	Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	SUPERCAPACITORES	17
3.2	FERRITA DE COBALTO	20
3.3	CARVÃO ATIVADO	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO	24
4.2	PREPARAÇÃO DOS SUPERCAPACITORES	25
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	26
4.3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	27
4.3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	27
4.3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	27
4.3.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	28
4.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	28
4.4.1	VOLTAMETRIA CÍCLICA	28
4.4.2	CARGA-DESCARGA GALVANOSTÁTICA	29
4.4.3	TESTE DE FLUTUAÇÃO	30
4.4.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	30
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	31
4.5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	32
4.5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	34
4.5.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	35
4.5.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA	38
4.5.6	CARGA-DESCARGA GALVANOSTÁTICA	40
4.5.7	TESTE DE FLUTUAÇÃO	43
4.5.8	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	44
5	CONCLUSÕES	45
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	46

REFERÊNCIAS 47

1 INTRODUÇÃO

Os efeitos prejudiciais a longo prazo dos gases de efeito estufa na atmosfera e a escassez de recursos fósseis levam à necessidade de explorar recursos de energia renovável e novos dispositivos para geração e armazenamento de energia (??). Os supercapacitores ou capacitores eletroquímicos são dispositivos de armazenamento de energia promissores para atender a essa demanda por apresentarem densidade de potência maior que a de baterias de íons de lítio, alta capacitância específica, ciclo de vida longo, taxas rápidas de carga e descarga, densidade de energia mais elevada que capacitores convencionais, baixo impacto ambiental e baixo peso (3)(4)(5)(6)(7).

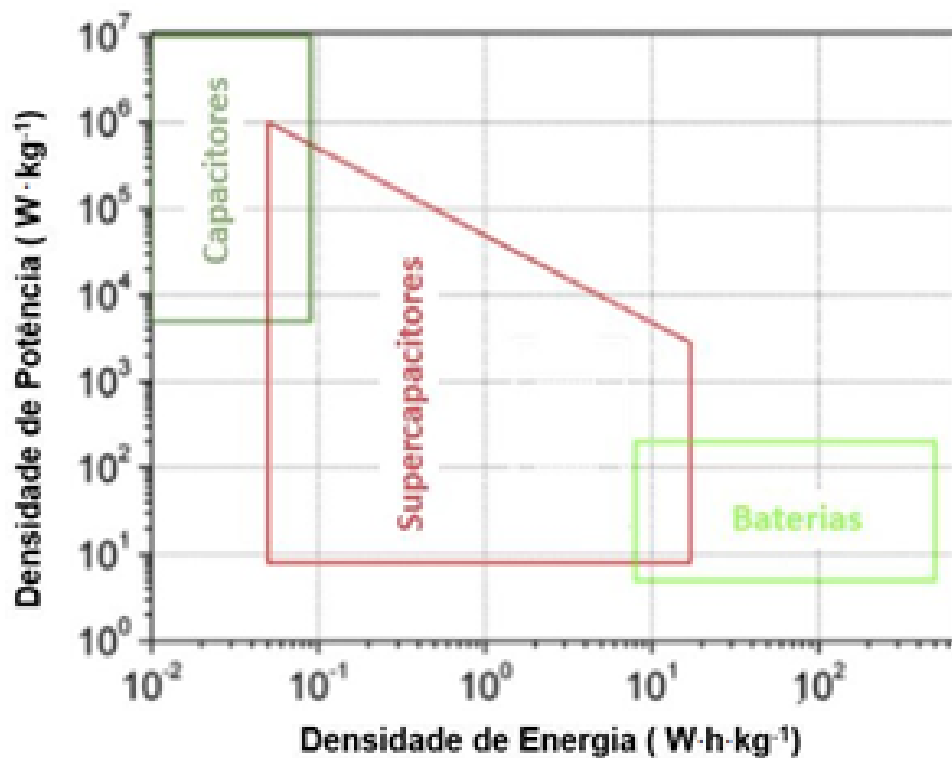


Figura 1 – Gráfico simplificado de Ragone para alguns dispositivos de armazenamento de energia.

A Figura 1 mostra o desempenho de alguns dispositivos de armazenamento de energia. As baterias apresentam uma alta densidade de energia e uma baixa densidade de potência, enquanto os capacitores apresentam uma alta densidade de potência e uma densidade de energia relativamente baixa (8). Os supercapacitores, como pode ser observado na Figura 1.1, são dispositivos com propriedades intermediárias entre baterias e capacitores. Vale frisar que apesar de ambos serem dispositivos de armazenamento de energia, as aplicações de cada um são diferentes; dessa forma, não é interessante compará-los diretamente com base em suas propriedades. Os supercapacitores são empregados

em diversas aplicações, como na área energética, armazenando a energia proveniente de fontes renováveis como a energia eólica, na área militar, quando se deseja a liberação de uma grande quantidade de energia em um período muito curto de tempo, como em armas a laser e canhões eletromagnéticos (9), na área elétrica, em fontes de alimentação de equipamentos, na área eletrônica, e na indústria automobilística, em veículos elétricos, como dispositivos auxiliares para armazenamento de energia de frenagem e fornecimento de alta potência durante acelerações rápidas (10), dentre outras. A principal limitação dos supercapacitores é o fato de que, atualmente, sua densidade de energia é baixa (11). Assim, é um desafio desenvolver supercapacitores que apresentem maior densidade de energia e alta durabilidade sem reduzir sua alta densidade de potência (7).

O carvão ativado (CA) tem sido o principal material utilizado em supercapacitores do tipo eletroquímico de dupla camada (CEDCs) por apresentar uma área superficial elevada (até 3000 m².g⁻¹), alta condutividade elétrica e baixo custo. Por outro lado, as ferritas de cobalto são usadas em supercapacitores do tipo pseudocapacitor por apresentarem boa estabilidade química e capacitância específica elevada (12)(13)(14). Uma limitação é a condutividade elétrica baixa, que não permite a obtenção de uma alta densidade de potência, mas essa desvantagem pode ser reduzida se a ferrita for associada ao carvão ativado. O uso desses dois materiais combinados pode levar à obtenção de um dispositivo com alta capacitância, alta densidade de potência e boa estabilidade eletroquímica.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi fabricar nanopartículas de ferrita de cobalto pelo método de combustão depois usá-las combinadas com carvão ativado para fabricar supercapacitores para estudar a influência da concentração das nanopartículas nas propriedades eletroquímicas.

2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar ferrita de cobalto pelo método de combustão.

Caracterizar os materiais, ferrita de cobalto e carvão ativado, por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia Raman.

Caracterizar eletroquimicamente os supercapacitores por Voltametria Cíclica (VC), Carga-Descarga Galvanostática (CDG) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Produzir supercapacitores à base de carvão ativado e ferrita de cobalto com diferentes concentrações de ferrita e determinar suas propriedades elétricas (capacitância, resistência equivalente em série, densidade de energia, densidade de potência e vida útil).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Supercapacitores

Os supercapacitores são dispositivos de armazenamento de energia que podem fornecer uma alta densidade de potência maior que baterias e uma alta densidade de energia maior que capacitores (15). Um supercapacitor consiste de eletrodos, eletrólito e um separador Figura 2 (16).

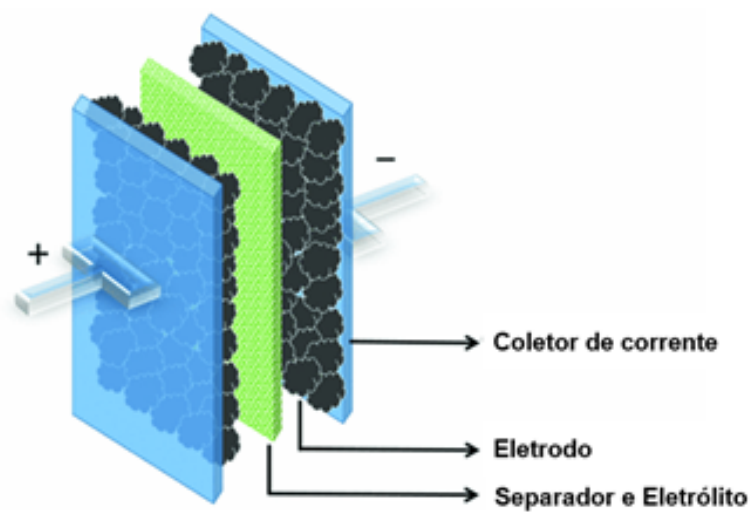


Figura 2 – Componentes de um supercapacitor.

Os eletrodos são as partes mais importantes por realizarem o armazenamento de cargas e definirem o desempenho da entrega de energia armazenada. As propriedades desejáveis em um eletrodo são: alta área superficial, alta condutividade elétrica e estabilidade eletroquímica. Uma alta área superficial fornecerá mais locais ativos tanto para supercapacitores do tipo CEDCs quanto pseudocapacitores favorecendo um melhor contato entre o eletrodo e os íons do eletrólito, uma alta condutividade elétrica permite um rápido transporte de cargas levando a uma alta densidade de potência e uma boa estabilidade eletroquímica torna o eletrodo inerte a reações oxi-redox irreversíveis em contato com o eletrólito promovendo um ciclo de vida longo. Dependendo da quantidade de eletrodos o supercapacitor pode ser dividido em simétrico ou assimétrico (17).

Os eletrólitos podem ser classificados como líquidos, sólidos ou quase sólidos, e redox ativos (ver Figura 3). Não existe um eletrólito perfeito, por exemplo um eletrólito aquoso apresenta alta condutividade e capacitância, mas tem suas desvantagens como baixa densidade de energia, estabilidade cíclica e problema de vazamento; em contrapar-

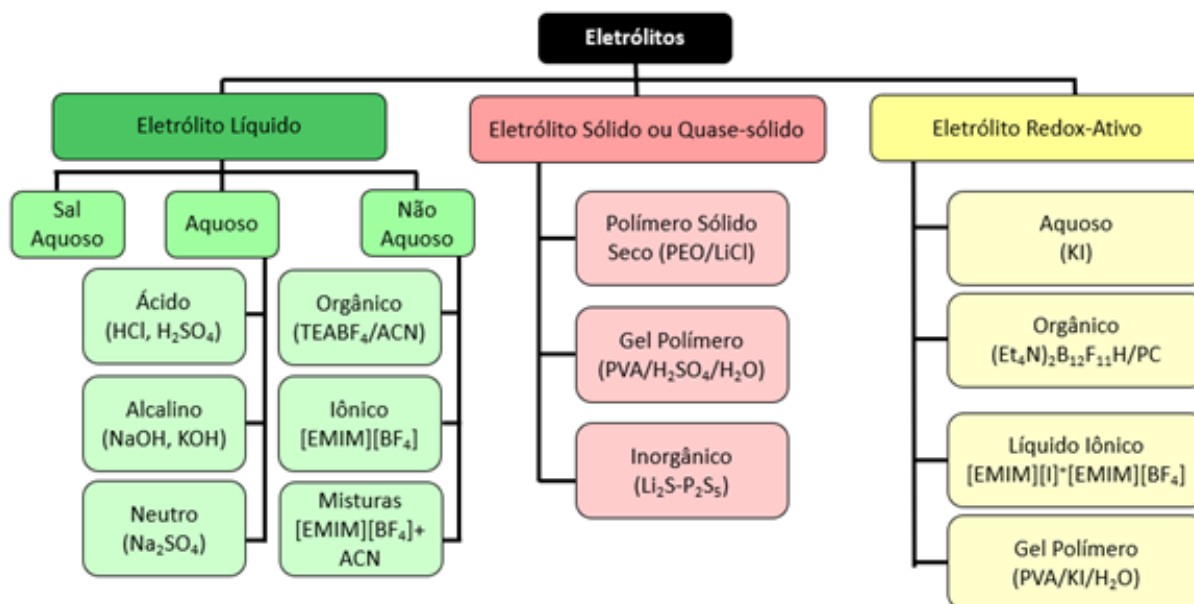


Figura 3 – Classificação de eletrólitos para supercapacitores (adaptada de Pal et al.,2019).

tida os eletrólitos sólidos não sofrem o problema de vazamento, no entanto tem baixa condutividade iônica (17). Um eletrólito ideal é aquele que garante uma fácil molhabilidade dos eletrodos garantindo uma interface eficiente, alta taxa de migração de íons e também uma ampla janela de potencial eletroquímico permitindo uma alta tensão de operação, consequentemente, alta densidade de energia e boa estabilidade eletroquímica (18).

O separador tem a função principal de evitar o curto-circuito entre os eletrodos e necessita ser íon-permeável tornando possível a difusão iônica do eletrólito. Os mais comuns são celulósicos, fibras de vidro e polímeros.

Para ser comercialmente viável, um supercapacitor deve operar com uma densidade de potência da mesma ordem que as baterias. Além disso, deve ser carregado/descarregado rapidamente, em questão de segundos, e apresentar uma vida útil longa, sem sofrer degradação das propriedades eletroquímicas (19). De acordo com a forma de armazenamento de cargas elétricas, os supercapacitores podem ser divididos em três categorias (Figura 4): capacitores eletroquímicos de dupla camada (CEDCs), pseudocapacitores e capacitores híbridos, uma combinação dos tipos anteriores.

Nos CEDCs, o armazenamento de energia se deve ao acúmulo de cargas eletrostáticas na interface entre os eletrodos e o eletrólito; dessa forma, a capacitância é diretamente proporcional à área superficial dos eletrodos (10). Os materiais mais utilizados nesse tipo de supercapacitor são materiais carbonáceos como carvão ativado, nanotubos de carbono (16) e grafeno. O grafeno apesar de apresentar uma área superficial elevada e uma excelente condutividade elétrica, suas folhas tendem a se reagrupar limitando a acessibilidade iônica dos eletrólitos em sua superfície e ainda há o grande desafio de tornar esse material escalável para a indústria (20). Os nanotubos de carbono são utilizados em supercapacitores por

não necessitem de ligantes fazendo com que sua condutividade elétrica seja superior proporcionando uma elevada potência, no entanto, eles não apresentam uma área superficial elevada limitando a capacitância (21). Entre os materiais carbonáceos, o carvão ativado tem sido o material mais utilizado em eletrodos por apresentar uma alta condutividade elétrica e também uma elevada área superficial, tais propriedades garantem, respectivamente, uma alta densidade de potência e elevada capacitância (22)(3)(23). Os supercapacitores à base de carvão ativado são do tipo CEDC, cuja capacitância depende da área superficial específica, da estrutura de poros e da condutividade do material. Eles apresentam um tempo de vida longo, mas sua capacitância é limitada por não utilizarem completamente a área superficial do eletrodo. Uma forma de superar essa limitação consiste em combinar o carvão ativado com óxidos metálicos como a ferrita de cobalto.

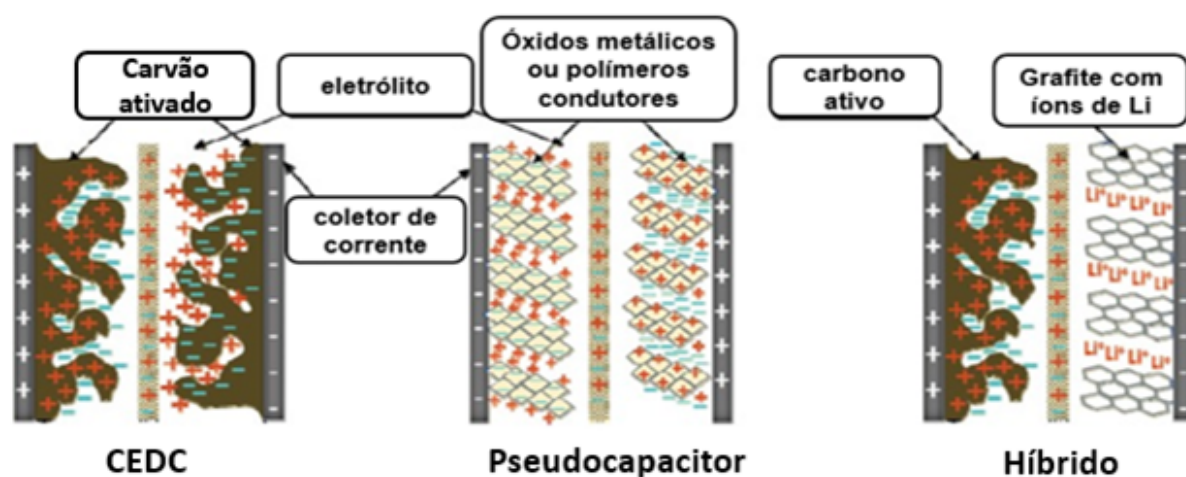


Figura 4 – Diagramas esquemáticos dos diferentes tipos de supercapacitores (Adaptada de SAIKIA et al., 2020).

Nos pseudocapacitores, por outro lado, a transferência de cargas ocorre por reações de redução reversíveis, semelhantes às que ocorrem nas baterias. Óxidos metálicos e polímeros condutores são bastante utilizados neste tipo de supercapacitor. Dos polímeros condutores, os mais utilizados são o polipirrol e a polianilina por duas razões principais: alta capacitância teórica ao utilizar a massa total e alta condutividade no estado carregado tornando uma baixa resistência; em contrapartida apresentam uma alta degradação (24). Vários óxidos metálicos como ZnO , NiO , Co_3O_4 , Fe_2O_4 , RuO_2 , MnO_2 e V_2O_5 tem sido utilizado em investigação no uso de eletrodo ativo de supercapacitores. O RuO_2 é o que tem uma das mais elevadas capacitâncias teóricas, Park et al. (2004) reportou a produção de supercapacitores por eletrodeposição de filmes finos de RuO_2 a qual obteve uma capacitância específica de 788 F/g; a principal desvantagem desse material é o seu preço elevado. Estruturas de espinélio (AB_2O_4) também tem chamado a atenção no uso em supercapacitores por conta de suas características aprimoradas em um único material (25). Várias pesquisas tem voltado-se na utilização de $CoFe_2O_4$ em supercapacitores por suas propriedades de pseudocapitância, estabilidade cíclica e preço acessível comparativamente

com outros óxidos: Kennaz et al. (2018) obtiveram uma capacitância teórica de 429 F/g e alta estabilidade cíclica em supercapacitores à base de CoFe_2O_4 , Alshehri et al. (2017) em seu trabalho mostrou uma alta densidade de energia de 23 Wh/kg em supercapacitores de CoFe_2O_4 , Kumbhar ao utilizar nanopartículas de CoFe_2O_4 obteve uma resistência equivalente em série baixa de $1,1 \omega$. Assim, é visto que óxidos de cobalto aplicados em supercapacitores apresentam propriedades capacitivas, alta resistência corrosiva e alta performance.

3.2 Ferrita de Cobalto

A ferrita de cobalto possui uma estrutura do tipo espinélio. As ferritas do tipo espinélio apresentam a fórmula geral AB_2O_4 , em que A é um cátion divalente e B é o cátion de ferro trivalente (26). A célula unitária possui 8 posições tetraédricas, 16 posições octaédricas e 32 íons de oxigênio arranjados em uma estrutura cúbica de face centrada, como mostra a Figura 5. A distribuição catiônica pode ser normal (quando as posições tetraédricas são ocupadas por cátions divalentes e as posições octaédricas são ocupadas por cátions trivalentes), invertida (quando cátions divalentes ocupam metade das posições octaédricas e cátions trivalentes ocupam todas as posições tetraédricas e metade das posições octaédricas) ou parcialmente invertida (quando parte das posições tetraédricas é ocupada por cátions divalentes)(26). Nas ferritas de CoFe_2O_4 em forma nanométrica, a distribuição catiônica é parcialmente invertida.

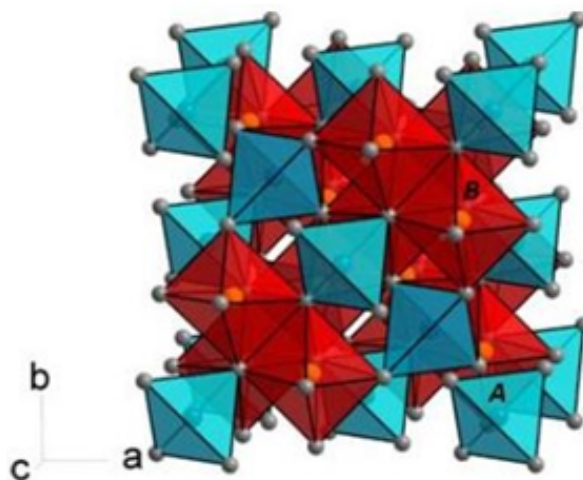


Figura 5 – Representação da estrutura do tipo espinélio (AB_2O_4), ilustrando a coordenação tetraédrica de íons A e a coordenação octaédrica de íons B (1).

Os métodos de síntese de nanopartículas de ferrita mais utilizados são os métodos sol-gel, hidrotérmico, de coprecipitação e de combustão.

No método sol-gel, a solução precursora formada por nitratos e solvente, ao ser agitada e aquecida à baixas temperaturas por pouco horas, dá origem a uma suspensão

coloidal de partículas sólidas (sol). Em seguida, a substância é mantida aquecida na mesma temperatura por um longo período de horas para evaporação da água e formação de um gel viscoso. Um tratamento térmico a altas temperaturas (300-400 °C) adicional elimina o composto orgânico e gera as nanopartículas. Esse método é vantajoso por obter uma distribuição de tamanhos de partícula relativamente estreita, mas é muito demorado (27).

No método hidrotérmico, uma solução aquosa contendo os precursores da ferrita é colocada em uma autoclave e submetida a temperaturas e pressões relativamente elevadas (28). O ponto positivo desse método é que o tamanho de partícula pode ser controlado pelo tempo e temperatura do tratamento térmico. A desvantagem está na complexidade do equipamento necessário.

A síntese por coprecipitação é um processo que envolve a mistura dos sais precursores em meio aquoso e a adição de uma substância que altera o pH, provocando a precipitação. O método apresenta dois problemas principais: o controle do pH e a reação química ser relativamente lenta. As partículas obtidas tendem a ser relativamente grandes, de dimensões micrométricas em vez de nanométricas.

Dentre os métodos citados, a síntese por combustão merece atenção por não exigir equipamentos sofisticados, utilizar precursores baratos, ser relativamente rápido e garantir alta pureza e homogeneidade do material obtido (29). Além disso, ao contrário do que acontece nos outros métodos, no método de combustão, em que o material é submetido a altas temperaturas, não são necessárias as etapas de lavagem, filtração e secagem. A principal desvantagem é uma alta taxa de resfriamento, que pode levar à formação de fases metaestáveis.

Basicamente para síntese de combustão, necessita-se apenas de precursores (nitratos), um combustível e água destilada para diluição. Os nitratos que fornecem a reação de combustão os elementos bases de formação da ferrita, no presente trabalho: cobalto, ferro e oxigênio. Em relação ao combustível sua escolha é de extrema importância para a reação: tanto o tipo quanto a razão da quantidade de nitratos/combustível influenciam na microestrutura da ferrita. Os nitratos são reduzidos pelo combustível para então formar o pó de ferrita. É importante frisar que para que essa reação gere pós de ferrita é preciso que o combustível ofereça ao sistema um calor de combustão negativo razoavelmente elevado favorecendo a formação de uma única fase da ferrita e também que o combustível tenha uma viscosidade elevada levando a uma boa uniformização das partículas. Dentre os combustíveis mais utilizados (glicina, ácido cítrico e ureia), a glicina possui o maior calor de combustão exotérmico (-3,24 kcal g⁻¹) e como já falado, um ponto relevante a ser considerado na síntese de combustão é a razão glicina/nitratos (G/N), pois ela está diretamente ligada a entalpia e temperatura adiabática de chama (T_d) gerada na reação de combustão que determinará o tamanho de cristalito, área superficial, distribuição de tamanho e natureza de aglomeração das partículas (29). Na síntese de combustão, há

duas temperaturas importantes sob quais a solução é exposta: temperatura de ignição e temperatura de combustão. A temperatura de ignição diz respeito a temperatura da chapa aquecedora, normalmente varia de 80 a 100 °C, que permitirá que a água do sistema venha a evaporar. Logo após a evaporação da água, a glicina é oxidada pelos íons de nitratos, que leva o sistema a atingir uma temperatura de aproximadamente 1400 a 1600 °C correspondente a temperatura de combustão em que ocorre a formação da ferrita.

A ferrita de cobalto apresenta uma alta capacitância teórica devido a seu comportamento nos processos de transferência reversível dos pares redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Com base em Kennaz et al. (2018) e Elseman et al. (2020), foi construída a Tabela 1 para mostrar os potenciais e correntes dos picos catódicos e anódicos da ferrita com uma corrente de varredura de 10 mVs^{-1} .

Tabela 1 – Valores dos picos catódicos e anódicos da ferrita de cobalto.

	Tensão	Corrente
Pico catódico	0,23 V	-15 A/g
Pico anódico	0,33 V	15 A/g

3.3 Carvão Ativado

O carvão ativado é um dos materiais mais utilizados em eletrodos de supercapacitores (15). O mecanismo de armazenamento ocorre por dupla camada elétrica que é formada na interface do eletrodo e do eletrólito e a capacitância gerada é predominantemente dependente da acessibilidade iônica do eletrodo na área superficial do eletrodo (30).

O nome carvão ativado é usado para designar materiais provenientes de carbono amorfo que apresentam um alto grau de porosidade e elevada área superficial. Sua estrutura é basicamente composta por uma base grafitica com as bordas ligadas a outros elementos químicos como o oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Ele é produzido por pirólise de materiais ricos em carbono como algodão (31), coco (32) e bambu (33). A síntese ocorre basicamente em duas etapas: carbonização e ativação. A carbonização tem o intuito de converter a matéria-prima em carvão. Nesta etapa é importante que o carvão ativado obtido, a ser utilizado em supercapacitores, tenha poucas impurezas e uma boa homogeneidade. A etapa de ativação objetiva maximizar a área superficial ao elevar a porosidade do material de forma química ou apenas por gaseificação. Essa estrutura porosa pode efetivamente absorver o eletrólito e agir como um reservatório de eletrólito que facilita o transporte iônico e minimiza a distância de difusão iônica da superfície do eletrodo para dentro da estrutura do carvão ativado (31). Ainda na etapa de ativação é preciso que haja um bom controle do tamanho dos poros, pois para a formação de uma efetiva dupla camada elétrica é preciso que haja uma boa molhabilidade do eletrodo carbonáceo pelo eletrólito e para

isso o tamanho dos poros deve ser compatível com o tamanho do íon do eletrólito. Os poros podem ser divididos de acordo com o seu tamanho: microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm). Neste trabalho, utilizamos o carvão ativado comercial Sigma Aldrich, código 242276, tornando desnecessária a etapa de obtenção.

O carvão ativado é um material interessante para o uso em supercapacitores devido sua elevada área superficial (aproximadamente $3000 \text{ m}^2/\text{g}$) que permite uma maior intercalação de íons do eletrólito que conseqüentemente leva a uma capacitância elevada, boa condutividade elétrica e escalabilidade. A porosidade do carvão ativado é algo para um bom contato elétrico e rápida acessibilidade eletrolítica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 6 sumariza a metodologia empregada neste trabalho.

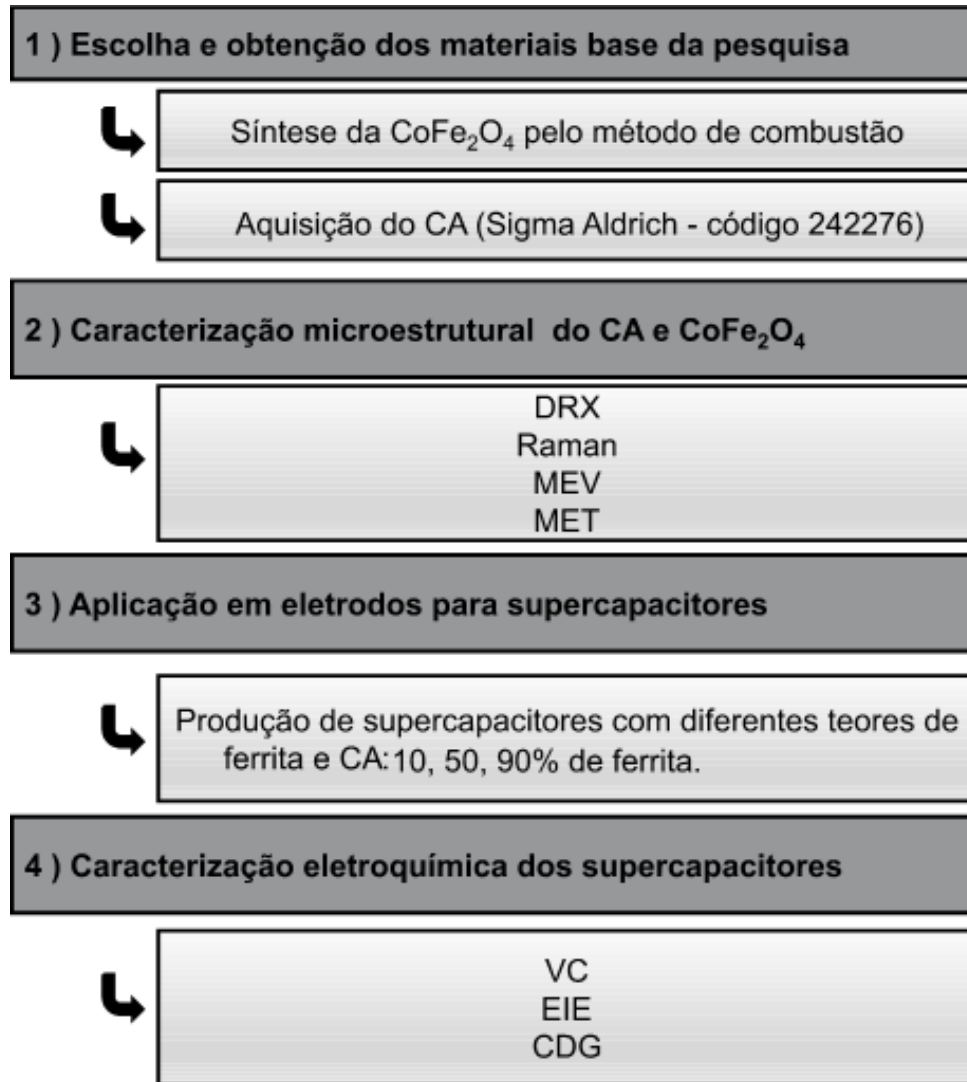


Figura 6 – Fluxograma da metodologia adotada neste trabalho.

4.1 Síntese da Ferrita de Cobalto pelo Método de Combustão

Para produzir 1 g da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), pesou-se 1,24 g nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Alphatec e 3,44 g nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) CRQ Produtos Químicos, na proporção de 1:2, que em seguida foram diluídos em um Becker contendo 10 mL de água destilada. Como combustível foi utilizada glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$) Sigma Aldrich na razão molar glicina/nitrato (G/N) de 1,0, assim pesou-se 0,97 g de glicina e adicionou-a no Becker contendo a mistura de nitratos. Informações sobre os

reagentes utilizados na síntese da ferrita são mostrados e aparecem na Tabela 2. A mistura foi agitada manualmente com auxílio de um bastão de vidro até que se formasse uma solução homogênea de cor marrom. Em seguida, a solução foi levada a uma placa quente Ika Ret CT S32 a 100 °C durante aproximadamente 20 min até que a reação de combustão ocorresse, o que resultou em um pó de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Esse pó foi resfriado até a temperatura ambiente e macerado em um almofariz com o auxílio de um pistilo.

Tabela 2 – Produtos químicos utilizados para sintetizar a ferrita.

Reagente	Fórmula	Massa Molecular	Fabricante
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	Alphatec
Nitrato de ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	403,99	CRQ Produtos Químicos
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	75,07	Sigma Aldrich

4.2 Preparação dos Supercapacitores

Para estudar a influência da concentração de CA e CoFe_2O_4 nas propriedades do supercapacitor, o material ativo (CA e CoFe_2O_4) do eletrodo foi preparado com diferentes concentrações relativas de CA e CoFe_2O_4 , como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Composição do material ativo a ser utilizado em eletrodos.

	Dispositivo	CA	Ferrita
1	Fe10	90%	10
2	Fe50	50%	50
3	Fe90	10%	90

Primeiro, foi preparada uma mistura com 80% de material ativo, 10% de fluoreto de polivinilideno (PVDF) (da marca Sigma Aldrich e massa molecular 534) e 10% de aditivo condutor (da marca Tob New Energy, código T-SUP). O PVDF é um fluoropolímero termoplástico altamente não reativo que é usado para síntese de eletrodos carbonáceos de supercapacitores como um composto aglutinante e o aditivo condutor é um material à base apenas de carbono com altíssima pureza amplamente utilizado na produção de baterias de lítio. A cada 100 mg de material ativo foi adicionado 1 mL de metilpirrolidona (NMP) da Aldrich, utilizada como solvente. Essa mistura ficou sob agitação magnética durante 15 min. Em seguida, foi levada para um ultrassonicador por aproximadamente 15 min. Como fabricar os eletrodos, com o auxílio de uma pipeta, 60 L da mistura foram depositados em substratos de níquel com 10 mm de diâmetro como mostra a Figura 7, e depois levados para uma chapa aquecedora por 2 h. Os eletrodos foram colocados em uma estufa para secagem, onde permaneceram por 12 h a 60 °C. Como separador foi utilizado o TF4850 da marca NKK e para eletrólito uma solução aquosa 6 M de KOH. Os supercapacitores

foram fabricados na forma de discos. Os componentes foram dispostos da seguinte maneira: dentro de uma cápsula positiva de bateria foram colocados um espaçador cônico, um coletor de corrente de aço inox, um eletrodo e um separador. Em seguida, foram gotejados 60 L de eletrólito e foram colocados o contraeletrodo, o coletor de corrente e a parte negativa da cápsula de bateria. Por fim, para selagem e consolidação dos dispositivos, foi aplicada uma pressão de 1000 psi usando uma prensa hidráulica TOB GN-110. A Figura 8 mostra cada componente do supercapacitor.

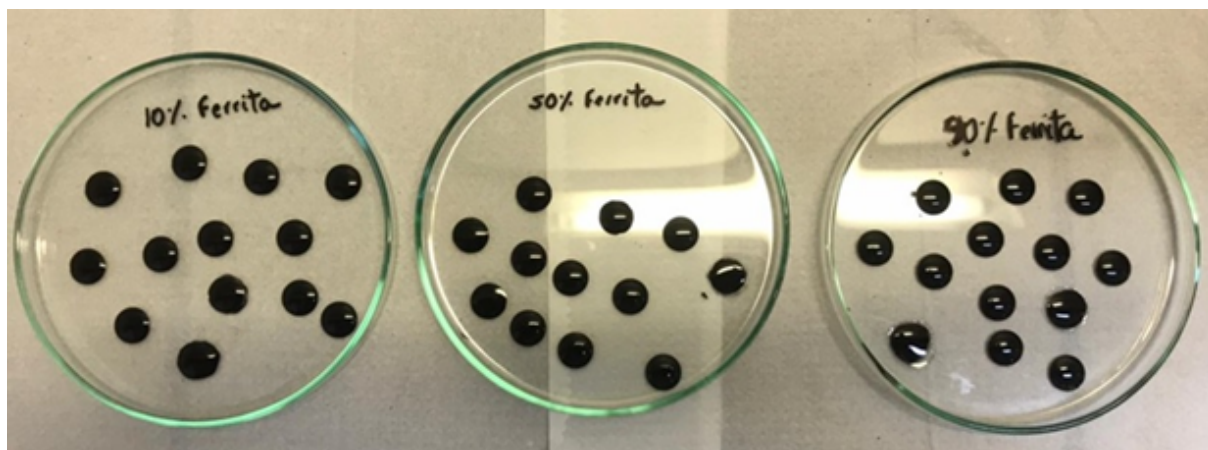


Figura 7 – Eletrodos em diferentes composições.

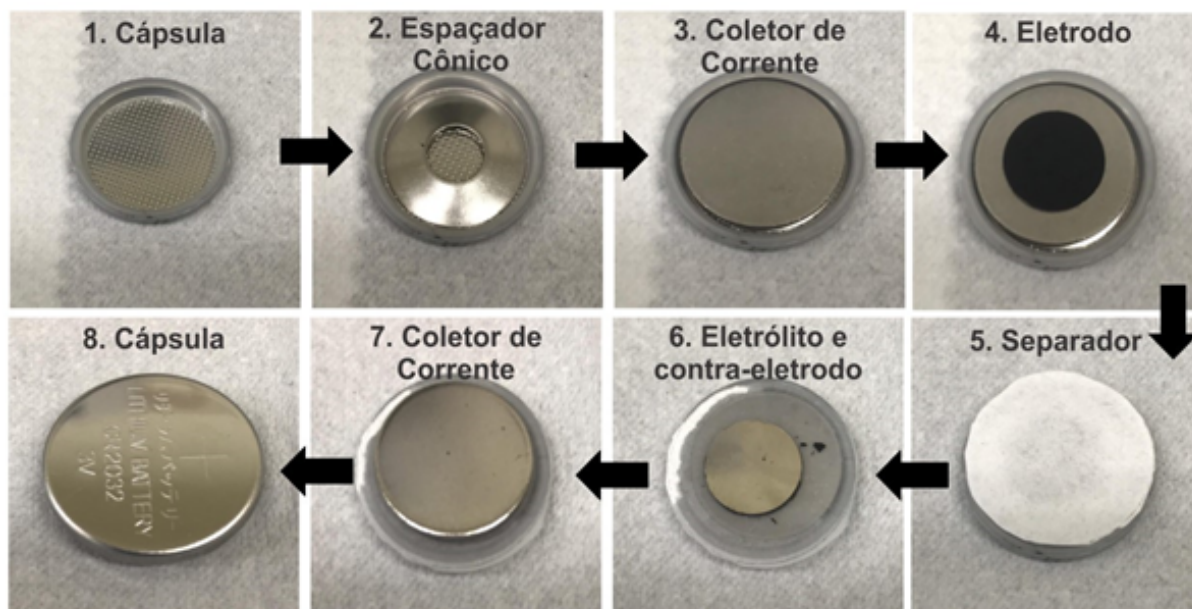


Figura 8 – Componentes de um supercapacitor em forma de moeda.

4.3 Caracterização Microestrutural

As propriedades físicas e químicas dos materiais utilizados estão diretamente ligadas a suas características estruturais como tamanho e forma das partículas, composição e

microestrutura, dentre outros, e todas essas características são sensíveis ao método e aos parâmetros de preparação. Para determinação dessas características, as técnicas de caracterização de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia Raman foram adotadas, como será descrito a seguir.

4.3.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada com o intuito de verificar se o material produzido era ferrita de cobalto pura ou se havia outras fases presentes, e a estrutura amorfa do CA.

Para obtenção do difratograma utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-7000 operando com a linha K do Co ($\lambda = 0,179$ nm) no modo θ - 2θ acoplado, com os seguintes parâmetros de operação: tensão da fonte 40 kV, corrente da fonte 40 mA, ângulos de varredura de 15-55°, incremento angular 0,05° e tempo de contagem 150 s.

A determinação do parâmetro de rede foi feita usando a Lei de Bragg (34)

$$a = \lambda / (2 \sin \theta \sqrt{h^2 + k^2 + l^2})$$

em que λ é o comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de difração em graus e h, k, l são os índices do plano responsável pelo pico de maior intensidade.

Para determinação do tamanho médio de cristalito, utilizou-se a seguinte equação:

$$d = 0,9\lambda / (B \cos \theta)$$

em que B é a largura a meia altura do pico mais intenso.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para determinação da morfologia, tamanho de partícula e porosidade dos materiais em estudo, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura QUANTA FEG 250 do Instituto Militar de Engenharia (IME).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para revelar a morfologia das nanopartículas com maior resolução a MET foi utilizada.

As medidas de MET foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), utilizando um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II (120kV).

A determinação do tamanho das partículas foi feita com o auxílio do software ImageJ.

4.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman torna possível medir o deslocamento de frequência de espalhamento da luz quando um fóton atinge a molécula (35). Esse deslocamento depende da composição química do material. Por meio dessa técnica, é possível determinar a composição química, o grau de cristalinidade e os modos vibracionais de um material.

Os espectros de Raman foram obtidos na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) em um espectrômetro inVia Renishaw que trabalha com uma linha de excitação do Ar^+ (514 nm e 2,54 eV).

4.4 Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica de dispositivos de armazenamento de energia é importante para determinação de seu desempenho. A partir de ensaios como voltametria cíclica (VC), carga/descarga galvanostática (CDG), teste de flutuação e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) propriedades importantes como capacitância, densidade de energia, densidade de potência e resistência equivalente em série podem ser medidas.

Os ensaios de VC, CDG, flutuação e EIE foram realizados na UNICAMP em um potenciostato Biologic SP-200 nas condições ambientes. Os softwares utilizados para aquisição e análise de dados foram o EC-Lab Versão 11.25 e o Origin®.

4.4.1 Voltametria Cíclica

Na voltametria cíclica, uma tensão crescente é aplicada a um material e a corrente elétrica resultante é medida. A corrente elétrica depende de fenômenos físicos como o transporte de cargas e os fenômenos químicos como reações reversíveis de oxi/redox, eletrólise do eletrólito e outros (36). O gráfico é traçado com a tensão aplicada (V) no eixo das abscissas e a corrente elétrica (i) no eixo das ordenadas.

A forma da curva do voltamograma indica o tipo de comportamento de armazenamento de energia do dispositivo, que pode ser classificado como isolante, capacitor de dupla camada elétrica (CEDC) ou supercapacitor com mecanismo pseudocapacitivo. Um capacitor ideal apresenta um voltamograma em forma retangular (37).

Uma das informações principais extraídas do ensaio de VC é a janela de tensão de trabalho do supercapacitor. Para determinação dessa janela, é necessário variar a tensão máxima e, ao comparar as curvas obtidas, escolher aquela que apresenta o perfil mais retangular, o que revela processos capacitivos ôhmicos. De forma geral, a curva mais retangular é a que apresenta menos reações degradativas que reduzem a vida do capacitor. Quando essas reações degradativas acontecem, como reações de liberação de oxigênio e

reações de liberação de hidrogênio, a resposta de corrente é maior, fazendo com que as extremidades do voltamograma apresentem um prolongamento (38).

Além dos comportamentos citados, há também picos anódicos e catódicos bem definidos ao longo da curva do voltamograma, associados a processos pseudocapacitivos, que aumentam a capacitância e a densidade de energia do dispositivo. A curva de dispositivos que apresentam processos pseudocapacitivos é similar a uma curva gaussiana. Os pontos máximos dessa curva (pico de anodização e pico de catodização) são aqueles em que o sistema tem a maior probabilidade de apresentar processos pseudocapacitivos (Figura 9), mas isso não exclui que em outros pontos o sistema possua energia química suficiente para que tais reações ocorram (39).

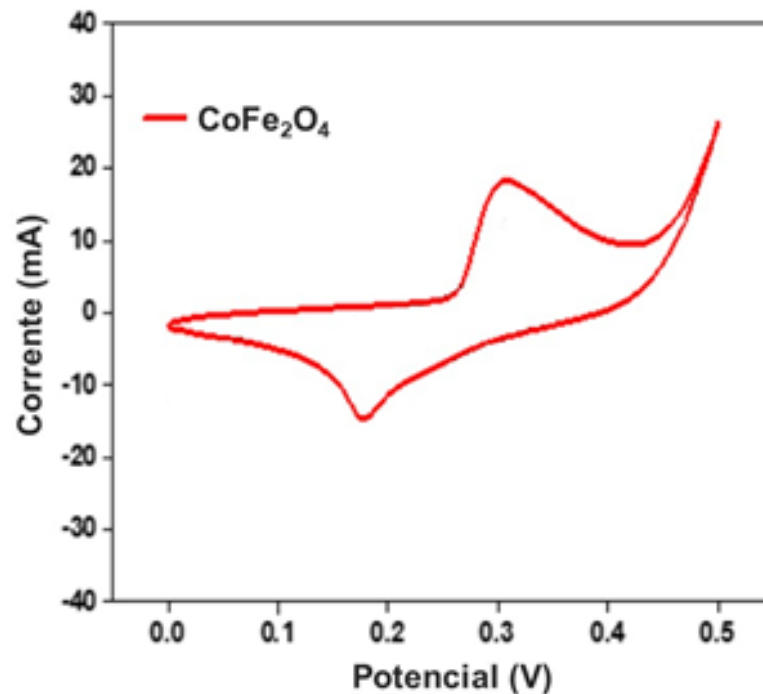


Figura 9 – Voltamograma da ferrita CoFe_2O_4 com taxa de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em um eletrólito de KOH a 6M (Adaptada de (2)).

4.4.2 Carga-descarga Galvanostática

Ao contrário da técnica de VC, na carga e descarga galvanostática é aplicada uma corrente elétrica (i) conhecida e investiga-se a diferença de potencial (ΔV) resultante. Essa técnica é usada para avaliar o desempenho do dispositivo ao ser submetido a um número significativo de ciclos.

Nos ensaios de CDG, a resistência equivalente em série (R_S) do dispositivo é calculada usando a equação (22),

$$R_S = \Delta V / 2i$$

em que ΔV é a queda de voltagem.

O ensaio CDG é considerado o mais preciso para determinar a capacitância (40), o que pode ser feito usando a seguinte equação:

$$C = it/\Delta V$$

em que i , Δt e ΔV são, respectivamente, a corrente, o tempo de carga ou descarga e a diferença de potencial entre os terminais do capacitor sem a queda ôhmica, $\Delta V = V_o - V_{IR} \sim_{\text{queda}}$ (41).

4.4.3 Teste de Flutuação

O teste de flutuação ou de retenção de tensão é utilizado para induzir o envelhecimento do supercapacitor e assim avaliar a estabilidade dos eletrodos (42). Nesse teste, é aplicado uma tensão constante e a capacitância é medida durante vários ciclos. No final do teste, se houver um envelhecimento significativo do supercapacitor, RS será maior e C será menor que no início do teste.

4.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nessa técnica, aplica-se ao capacitor uma tensão senoidal

$$V = V_0 \text{sen} \omega t$$

em que V_0 é a amplitude do sinal, ω é o ângulo de fase que pode ser reescrito como $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência dada em Hertz.

Mede-se a corrente elétrica resultante

$$I = I_A \text{sen}(\omega t + \theta)$$

em que o ângulo de fase (θ) depende dos valores relativos da capacitância e da resistência do capacitor (43).

Como o ensaio EIE trabalha com funções trigonométricas, para simplificação o circuito equivalente é definido por meio da impedância, parte real (Z' , plotada no eixo x), e uma parte imaginária (Z'' , plotada no eixo y) em um gráfico de Nyquist. A parte imaginária (Z'') está associada a processos capacitivos, enquanto a parte real (Z') está associada a processos resistivos (resistência do eletrodo, resistência do eletrólito e outras resistências). O plano complexo é utilizado para representar os dados de impedância. Se tivermos uma frequência angular constante $\omega = 2\pi f$, onde f está dado em s^{-1} (Hz) e ω em radianos s^{-1} , então Z' e Z'' podem ser encontradas utilizando suas projeções nos eixos x e y, por meio de trigonometria:

$$Z' = |z| \cos(\theta) = |z| \cos(\omega t)$$

$$Z'' = |z| \text{sen}(\theta) = |z| \text{sen}(\omega t)$$

em que z é um número complexo (44). O eixo x , a impedância real, do gráfico de Nyquist inicia em altas frequências e à medida que o ensaio ocorre a frequência vai sendo reduzida.

Quanto mais próximo de 90° é o ângulo de fase em baixa frequência, mais próximo está um supercapacitor de se comportar como um capacitor ideal (45).

4.5 Resultados e Discussão

4.5.1 Difração de Raios X

A Figura 10 mostra o padrão de difração da ferrita de cobalto pelo método de combustão. São observados 5 picos $21,04^\circ$, $34,85^\circ$, $41,17^\circ$, $43,09^\circ$ e $50,20^\circ$ que correspondem, respectivamente, aos planos de difração (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) e (4 0 0), segundo a ficha cristalográfica JCPDS 022-1086. A Tabela 4 mostra a correspondência entre os picos e os planos de difração. É possível observar no difratograma picos intensos e bem definidos o que sugere um material com alta cristalinidade.

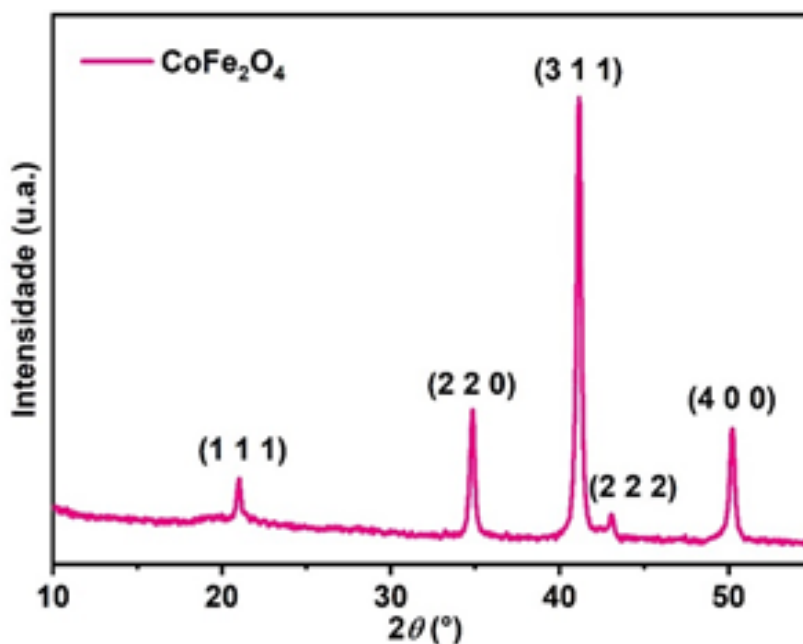


Figura 10 – Difratograma da CoFe_2O_4 .

O valor obtido para o parâmetro de rede foi $8,49 \text{ \AA}$ está em concordância razoável com os valores obtidos por outros pesquisadores, como mostra a Tabela 5. A diferença entre o valor obtido e a média dos valores da literatura foi $0,12 \text{ \AA}$. Essa diferença pode ser atribuída ao alvo utilizado na técnica de DRX, a síntese adotada e a diferenças na ocupação catiônica nos sítios A e B da CoFe_2O_4 (46). Tendo em vista que há uma diferença de aproximadamente 14%, entre o raio iônico do íon Co^{2+} ($0,74 \text{ nm}$) e o raio iônico do íon

Fe^{3+} (0,64 nm), o valor do parâmetro de rede varia significativamente com a distribuição catiônica.

O valor de 41 nm para o tamanho médio de cristalito referente ao pico de maior intensidade (311) do difratograma, é da mesma ordem de grandeza que os valores obtidos por outros pesquisadores como mostra a Tabela 5. A diferença entre os valores de d pode estar relacionada à a variação da temperatura de chama (T_d): quanto maior o valor de T_d , maior é o tamanho do cristalito (47)(29).

Tabela 4 – Picos e planos de difração.

Picos	Ângulos 2θ medidos	h	k	l	Ângulos 2° (JCPDS 022-1086)
1	21,03	1	1	1	21,27
2	34,85	2	2	0	35,08
3	41,17	3	1	1	41,38
4	43,09	2	2	2	43,31
5	50,20	4	0	0	50,45

Tabela 5 – Parâmetros da ferrita de cobalto.

Referência	Parâmetro de rede a (Å)	Volume da célula unitária a^3 (Å ³)	Tamanho médio dos cristalitos d (nm)
Este trabalho	8,49	612	41
(46)	8,40	593	28
(29)	8,38	588	37
(48)	8,36	584	70
(49)	8,33	578	38

Cristais possuem planos regulares e bem próximos uns dos outros. Se uma radiação eletromagnética tiver comprimento de onda comparável com a distância entre os planos, deve ser possível observar o fenômeno de interferência (difração) conduzindo a dispersão em direções específicas segundo a lei de Bragg. Como é visto na Figura 11, verifica-se que padrão de difração do CA é característico de uma estrutura amorfa já que ele não apresenta picos definidos característicos de materiais cristalinos regidos pela Lei de Bragg. No difratograma do carvão ativado a protuberância observada em aproximadamente $2\theta=26^\circ$ corresponde ao plano de difração (002), a baixa intensidade de difração indica a estrutura amorfa do carvão ativado (50).

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 11 apresenta micrografias da ferrita de cobalto. Na Figura 5.3a pode-se observar a morfologia esponjosa das partículas de CoFe_2O_4 . Esses grãos porosos e levemente aglomerados são esperados em ferritas sintetizadas pelo método de combustão. Uma das

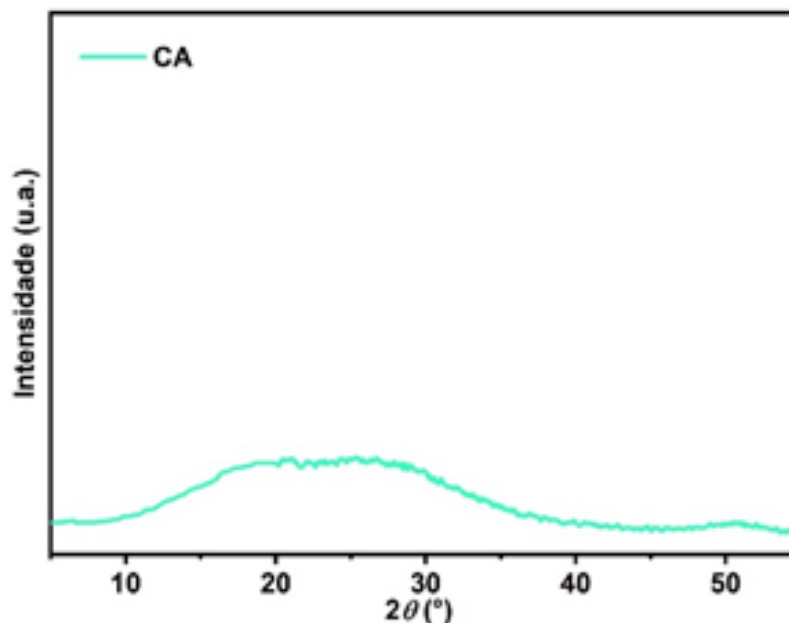


Figura 11 – Difratograma do CA.

possíveis razões dessa natureza esponjosa é o fato do nitrogênio não participar diretamente das reações oxi-redox, o que leva à liberação de uma grande quantidade de gás durante a combustão (51).

Na Figura 12b, obtida com maior ampliação, nota-se uma uniformidade do material, partículas aglomeradas e também nanopartículas isoladas (cor esbranquiçada). Na Figura 12c, que difere da Figura 12b apenas na delimitação das nanopartículas, nota-se uma larga distribuição no tamanho de partículas, o que é esperado, já que a síntese por combustão não permite um controle preciso da distribuição de tamanho das partículas por envolver uma reação química abrupta. O tamanho médio das partículas medido por MEV (Figura 12c) foi 49 nm, próximo do tamanho obtido por DRX.

A Figura 13 mostra micrografias do carvão ativado. A Figura 5.4a mostra grãos de carvão ativado com uma larga distribuição de tamanhos. As Figuras 13b e 13c mostram medidas do tamanho de poros em grãos de carvão ativado de aproximadamente 0,7 μm . Em eletrodos carbonáceos, a elevada área superficial liga-se a uma maior capacidade de adsorção de íons do eletrólito na superfície do eletrodo para auxiliar a formação da dupla camada elétrica (CEDC). Teoricamente, poros menores levam o material a apresentar uma elevada área superficial, e conseqüentemente, uma elevada capacitância. As partes claras e escuras da Figura 13a são relacionadas a topografia da amostra: partes mais claras são emissões de elétrons em regiões mais elevadas e o contrário é para regiões escuras.

A Figura 14 mostra a morfologia das amostras Fe10, Fe50 e Fe90, respectivamente. A Figura 5.5a e 5.5b mostram uma estrutura rica em poros relacionados à baixa proporção de CoFe_2O_4 depositado nas cavidades AC. Esses canais abertos podem melhorar o contato

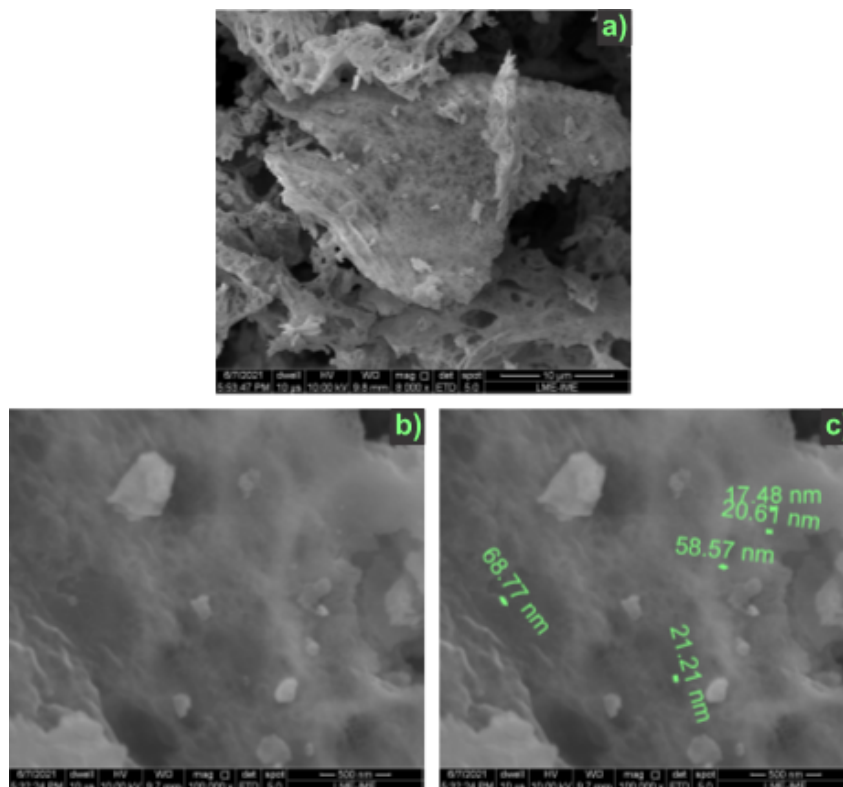


Figura 12 – Imagens de MEV da ferrita de cobalto: a) morfologia esponjosa da CoFe_2O_4 (aumento de 8.000x); b) morfologia da CoFe_2O_4 em alta ampliação (aumento de 100.000x); e c) medida do tamanho de nanopartículas de CoFe_2O_4 (aumento de 100.000x).

da interface eletrólito/eletrodo que pode aumentar a difusão dos íons eletrolíticos. A Figura 14 do supercapacitor Fe90 quase não apresenta tanta porosidade quanto as outras amostras (Fe10 e Fe50) indicando que os poros AC estavam preenchidos com aglomerados de CoFe_2O_4 . A baixa porosidade do Fe90 prejudica a mobilidade do eletrólito, levando a baixa capacitância e alta resistência.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 15 apresenta micrografias da ferrita de cobalto. Nas Figuras 15a e 15b é possível observar nanopartículas não-uniformes e além disso uma alta agregação, o que está de acordo com as observações de Prabhakaran e Hemalatha (2016). Na Figura 15a é possível observar, além de partículas grandes, partículas esféricas muito menores. Uma possível explicação pode estar relacionada ao gradiente de temperatura da reação de combustão: as partículas pequenas foram expostas a uma temperatura menor que as partículas maiores.

Como as nanopartículas de ferrita de cobalto são ferrimagnéticas, elas tendem a se aglomerar. Assim, para uma melhor observação, a determinação do tamanho das partículas foi obtida a Figura 15c, que contém, analogamente a um “cacho de uvas”, várias partículas

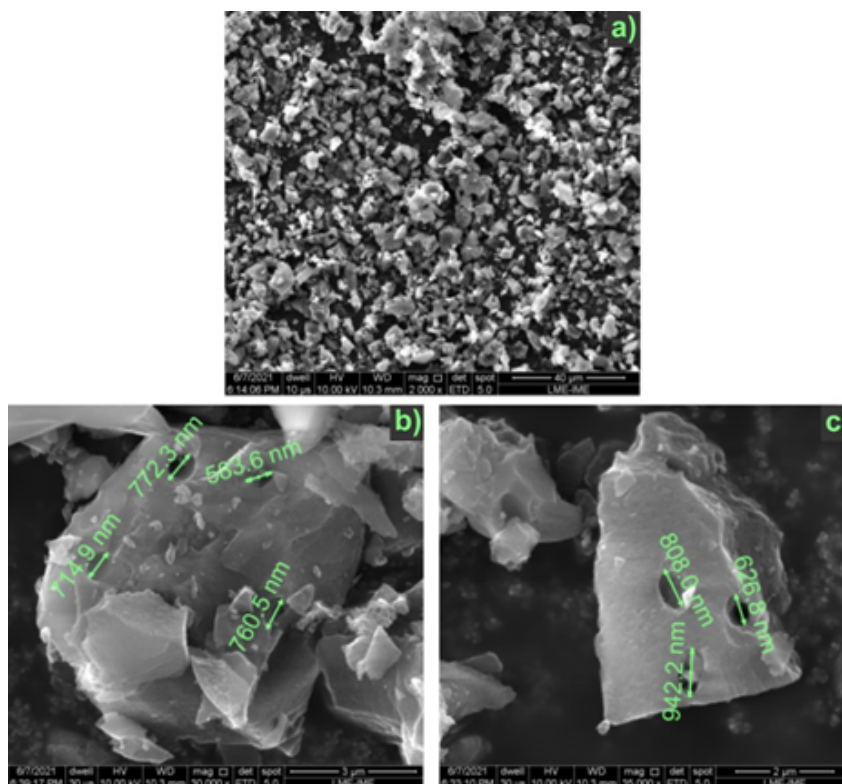


Figura 13 – Imagens de MEV do carvão ativado: a) micrografia do CA; b) e c) medida do tamanho de poros do CA.

isoladas de CoFe_2O_4 . Com ela, pode-se observar melhor a forma das nanopartículas e seus contornos de grãos bem definidos, pois a aglomeração não está muito elevada. A partir dessa imagem, pode-se delimitar, usando o software ImageJ, os contornos de grãos e, conseqüentemente, uma melhor distinção entre as nanopartículas (Figura 15d). Para determinação do tamanho dessas partículas foi utilizado um autocontraste no programa ImageJ, Figura 15d. O tamanho médio de partícula da CoFe_2O_4 foi de aproximadamente 46 nm, em boa concordância com os valores obtidos tanto pelas técnicas de DRX e MEV, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Tamanho médio das partículas da CoFe_2O_4 obtido por diferentes técnicas.

Técnica	Tamanho médio de partícula (nm)
DRX	42
MEV	49
MET	46

4.5.4 Espectroscopia Raman

A importância da espectroscopia Raman para caracterização de ferritas se deve ao fato de que o método é sensível a vários efeitos de rede, como mudanças de fase, distorções locais e ordem local catiônica e magnética (52). Ferritas como CoFe_2O_4 cristalizam em

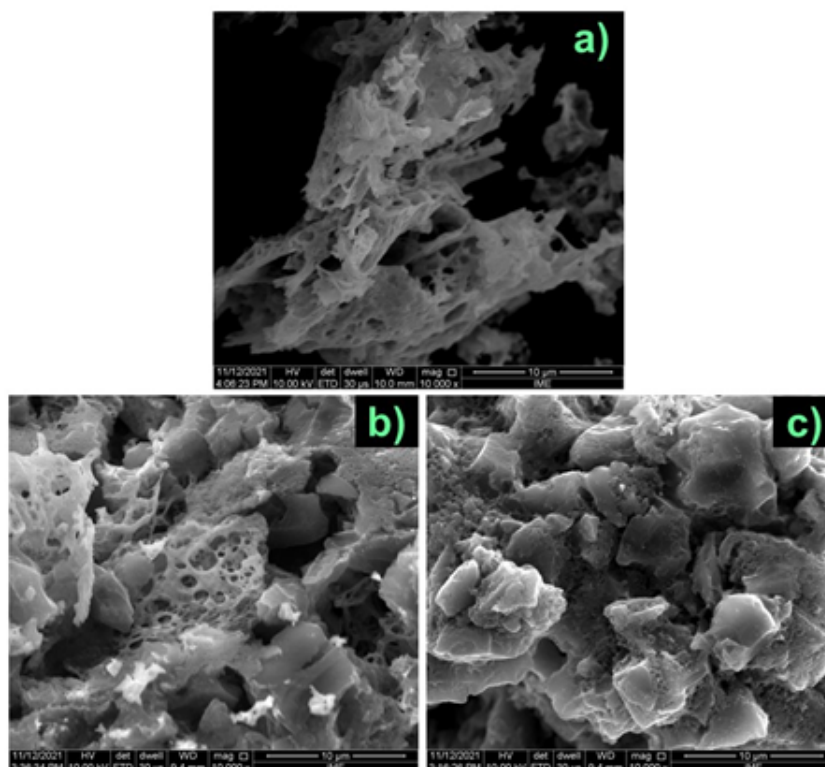


Figura 14 – Micrografias de MEV das tintas dos supercapacitores: Fe10(a), Fe50 (b) e Fe90 (c).

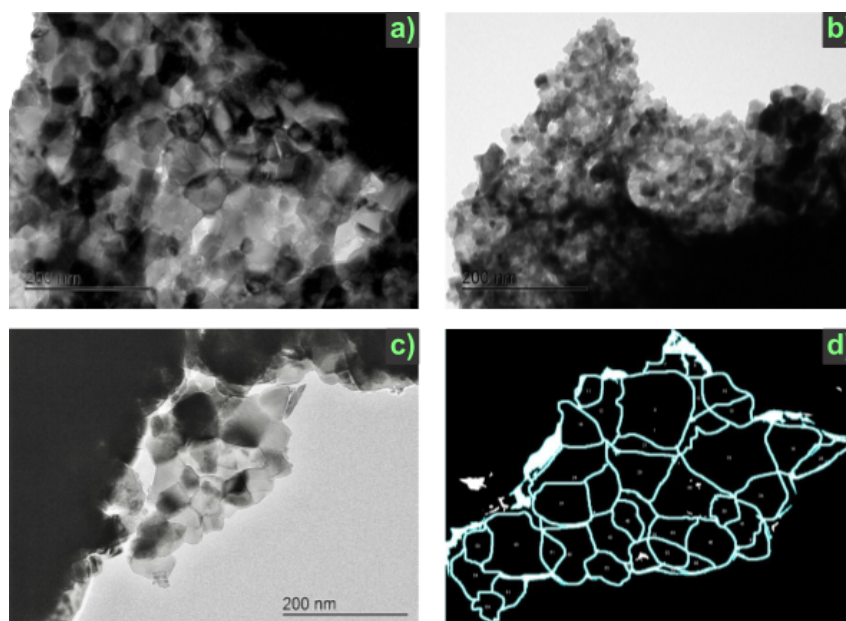


Figura 15 – Imagens de MET da ferrita de cobalto: a) e b) morfologia e aglomeração de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; c) pequena porção de nanopartículas isoladas de CoFe_2O_4 ; d) delimitação do contorno de partículas da imagem Fig. 5.4c realizado no programa ImageJ, trabalhada em autocontraste para determinação do tamanho das partículas utilizando o programa ImageJ.

estruturas cúbicas do tipo espinélio e pertencem ao grupo espacial $Fd-3m$ (53) (8). Dentre os diferentes modos vibracionais da rede cristalina (fônons) das ferritas, 5 são ativos em Raman (A_{1g} , E_g e $3T_{2g}$) (54).

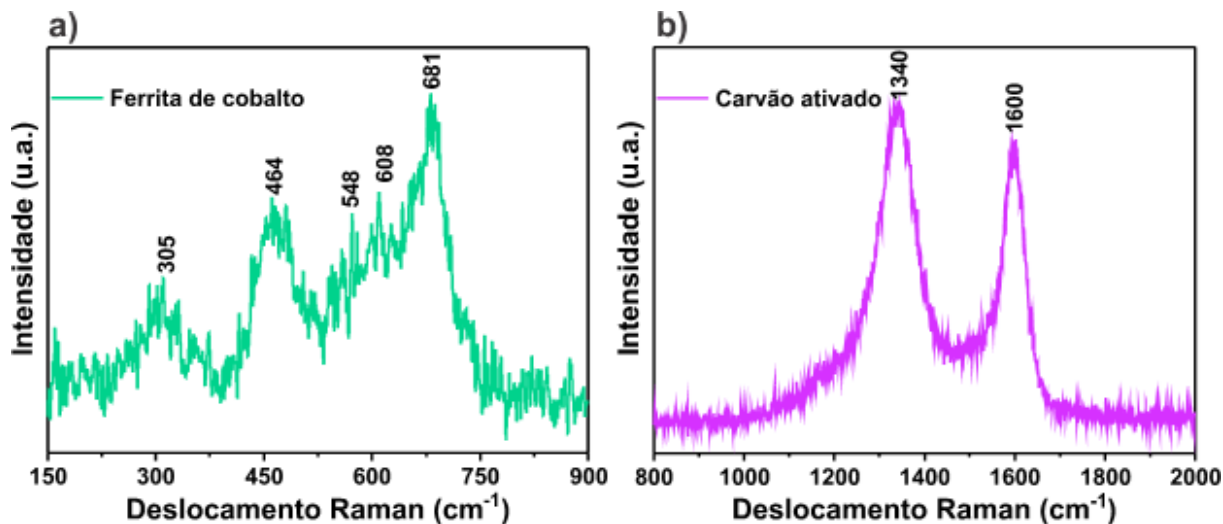


Figura 16 – Espectros Raman: a) ferrita de cobalto, e b) carvão ativado.

Os modos vibracionais obtidos para a ferrita de cobalto localizam-se em 305, 464, 548, 608 e 681 cm^{-1} , como mostra a Figura 16a, o que está de acordo com outros trabalhos (54). Ao comparar os dados obtidos com a literatura, vemos apenas pequenas diferenças na posição das bandas, que podem ser explicadas pela diferença entre os métodos usados para obter as ferritas de cobalto. Como os deslocamentos dos espectros Raman se devem à interação dos fótons da luz incidente com a estrutura cristalina da amostra, diferenças estruturais do material como a distribuição catiônica resulta em pequenas mudanças do deslocamento das bandas. Um indício da obtenção de uma ferrita de espinélio parcialmente invertida a totalmente invertida é a existência de bandas intensas em altas frequências do espectro Raman. Realizar a correspondência de todas as bandas existentes com seus respectivos modos vibracionais exige um estudo mais detalhado com foco em Raman.

A espectroscopia Raman também é importante para a caracterização de materiais carbonáceos, pois permite determinar qualitativamente o grau de cristalinidade do material. O carvão ativado apresenta duas bandas, conhecidas como D e G. A banda D está relacionada a defeitos da rede cristalina. Assim, um carvão ativado cuja banda D é intensa tem uma alta densidade de defeitos. A banda G está associada ao material grafitizado, que apresenta ligações planares entre carbonos.

Na Figura 16b estas duas bandas, localizadas em 1340 e 1600 cm^{-1} , correspondem, respectivamente, às bandas D e G, em conformidade com a literatura (55) (2). Ainda na Figura 16b, nota-se que a banda D é um pouco mais intensa em relação a G, sugerindo que o material carbonáceo possui uma alta densidade de defeitos como a presença de hétero átomos e formação de heptágonos. A desordem do material pode ser estimada a partir

da razão de intensidade entre as bandas D e G (I_D/I_G): quanto maior a razão, maior é o grau de desordem (2). O valor I_D/I_G calculado com base na Figura 16b foi 1,11, o que indica baixa cristalinidade.

4.5.5 Voltametria Cíclica

Os três supercapacitores (Fe10, Fe50 e Fe90) foram expostos a uma tensão crescente cujo valor máximo variou de 0,8 V a 1,1 V, como pode ser visto na Figura 5.6. A taxa de varredura usada foi $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Todos os supercapacitores apresentaram uma forma quase retangular típica de armazenamento de energia por dupla camada elétrica (CEDC) (40). Uma possível explicação para a ausência de picos faradaicos advindos da CoFe_2O_4 é o fato de que o ensaio foi realizado usando apenas 2 eletrodos. Esses picos faradaicos aparecem quando o ensaio é realizado com 3 eletrodos (1 eletrodo de referência, 1 contraeletrodo e 1 eletrodo de trabalho).

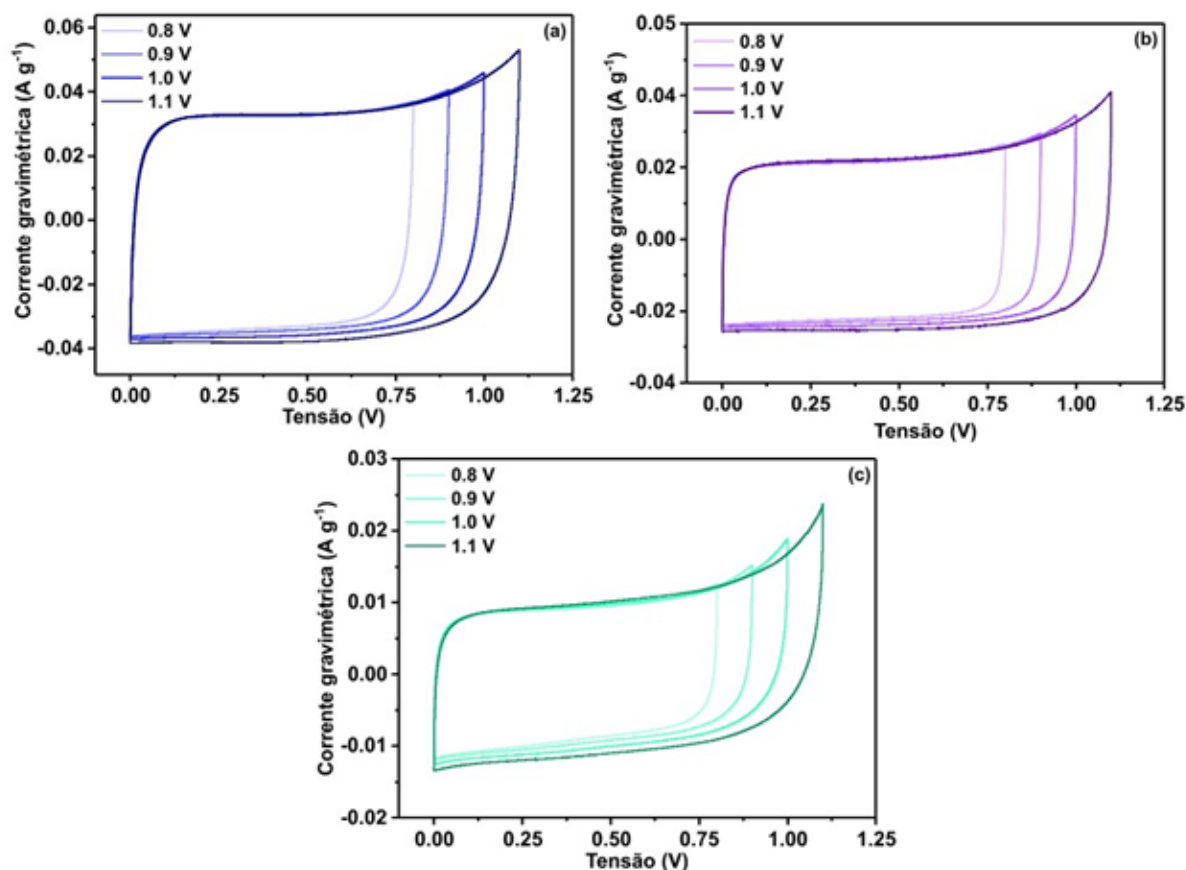


Figura 17 – Voltamogramas de supercapacitores de diferentes composições: a) Fe10, b) Fe50 e c) Fe90.

Ao analisar a Figura 17, verifica-se que o supercapacitor com maior percentual de CoFe_2O_4 , Fe90, é o que apresenta uma inclinação mais acentuada na extremidade direita

da curva do voltamograma, indicando a liberação de gás oxigênio (8). A liberação de gás de oxigênio é um efeito maléfico para o supercapacitor, tendo em vista que caracteriza de reações degradativas como exemplo oxidação do eletrólito. De acordo com a Figura 17, a maior resposta de corrente elétrica foi a do supercapacitor Fe10, seguido pelo supercapacitor Fe50 e, com um valor muito menor, pelo supercapacitor Fe90.

Além dos testes de VC variando a tensão, foram realizados testes de VC aplicando uma tensão constante de 1 V e variando a taxa de varredura de 1 a 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, como mostra a Figura 18.

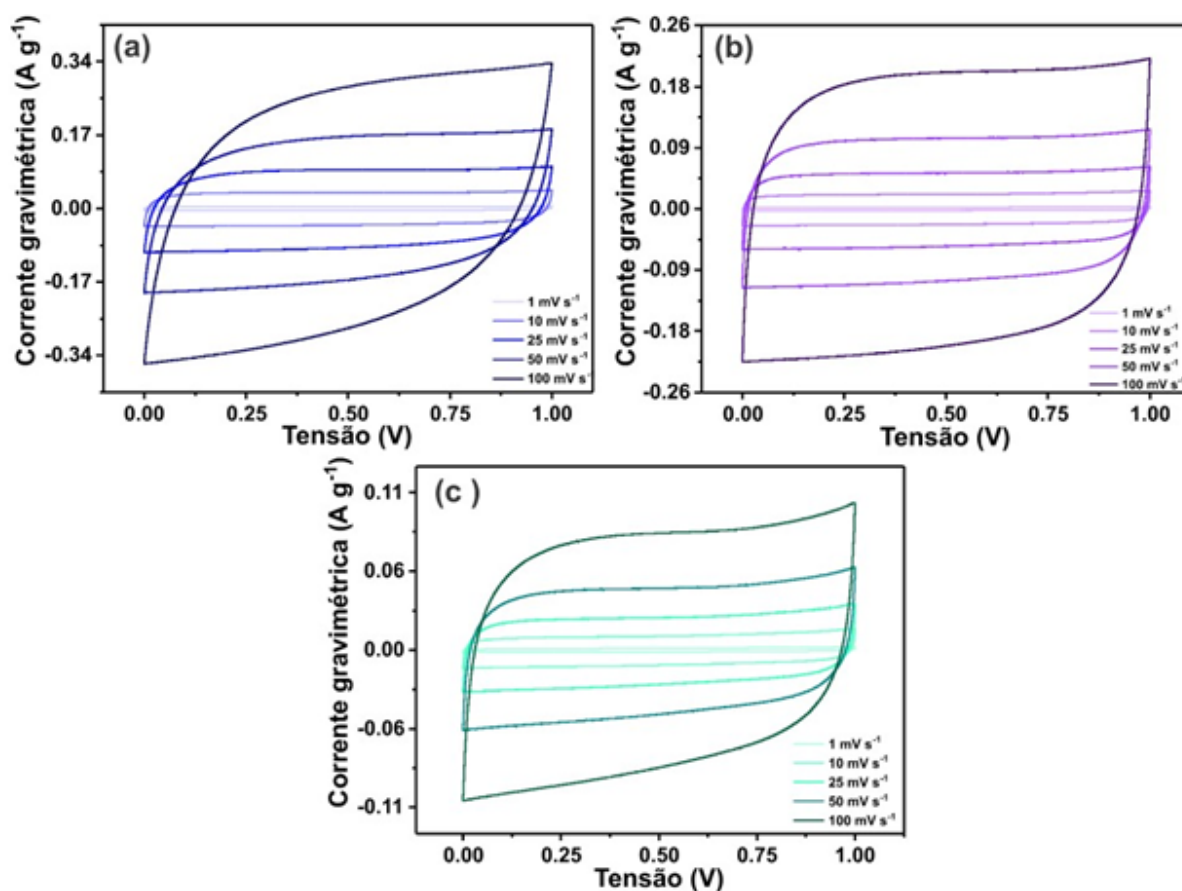


Figura 18 – Voltamogramas de supercapacitores de diferentes composições: a) Fe10, b) Fe50 e c) Fe90.

A partir da forma e da área dos voltamogramas da Figura 18, pode-se dizer que CoFe_2O_4 e CA são bons materiais a serem utilizados em eletrodos para tensões menores que 1 V em um eletrólito de 6 M KOH. Um aumento da corrente elétrica com a taxa de varredura é um bom indicativo de comportamento capacitivo (56).

Em um sistema com dois eletrodos, quanto mais próxima de um retângulo é a curva do voltamograma, maior é a estabilidade eletroquímica do supercapacitor. Quando a curva do voltamograma atinge o platô de corrente e mostra inclinada nas extremidades, indicação da degradação do eletrólito: a evolução de gases de oxigênio e hidrogênio advindos de

reações de oxi-redox leva a um aumento de corrente elétrica. Assim como na Figura 16, a Figura 18 mostra um aumento de corrente na extremidade direita dos voltamogramas, indicando liberação de O_2 proveniente da hidrólise da água do eletrólito. De acordo com a Figura 17, o supercapacitor Fe50 é o mais estável por apresentar um platô de corrente em uma janela de tensão mais ampla.

Mesmo ao aumentar a taxa de varredura de 1 para $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, a curva do voltamograma de Fe50 quase não se distorce. Isso significa que o supercapacitor Fe50 possui uma boa resposta de capacitância e uma baixa resistência série equivalente (R_S) (23). O valor de R_S obtido no ensaio de CDG do Fe50, $1,75 \omega$, é o menor dentre os supercapacitores estudados.

A Figura 18 mostra que a área do voltamograma aumenta com o percentual de CA no material ativo, o que leva a uma capacitância maior de acordo com a seguinte equação:

$$C_s = (i \Delta V) / m \nu \Delta V$$

em que i é a corrente elétrica, m é a massa do material ativo, ν é a taxa de varredura e ΔV é a janela de tensão. Uma possível explicação para esse aumento de capacitância é que a adição de CA leva a um aumento da área superficial do eletrodo disponível aos íons do eletrólito para formação de uma dupla camada elétrica.

Com base em uma análise qualitativa da área dos voltamogramas da Figura 18, o supercapacitor com a maior capacitância é o Fe10. O Fe50 apresentou um valor de capacitância um pouco menor, mas uma maior estabilidade eletroquímica, e o Fe90 tem a menor capacitância e a menor estabilidade eletroquímica. Os estudos preliminares pela técnica de VC para determinar os melhores parâmetros da síntese de eletrodos à base de CoFe_2O_4 e CA sugerem que a composição Fe50 é a que apresenta a melhor solução de compromisso entre capacitância e estabilidade eletroquímica.

O cálculo da capacitância por meio de $C_s = (i \Delta V) / (m \nu \Delta V)$ não é muito preciso, pois é necessário que a influência da resistência ôhmica seja desprezada. Para obtenção de valores de capacitância confiáveis, apenas os valores de corrente quase estacionária, longe das tensões de vértice, devem ser considerados (8). Dessa forma, os valores de capacitância, mostrados na Tabela 7, foram obtidos com maior precisão pela técnica de CDG, usando $C = it / \Delta V$.

4.5.6 Carga-descarga Galvanostática

Os testes de CDG foram realizados usando uma corrente gravimétrica de $0,75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, carregando e descarregando os supercapacitores até uma tensão de 1 V. Os resultados são mostrados na Figura 19. As curvas de carga e descarga dos três supercapacitores exibiram um perfil quase triangular, característico de um comportamento tipo CEDC e com comportamento pseudocapacitivo (56). Esse perfil indica uma boa reversibilidade dos

supercapacitores em estudo.

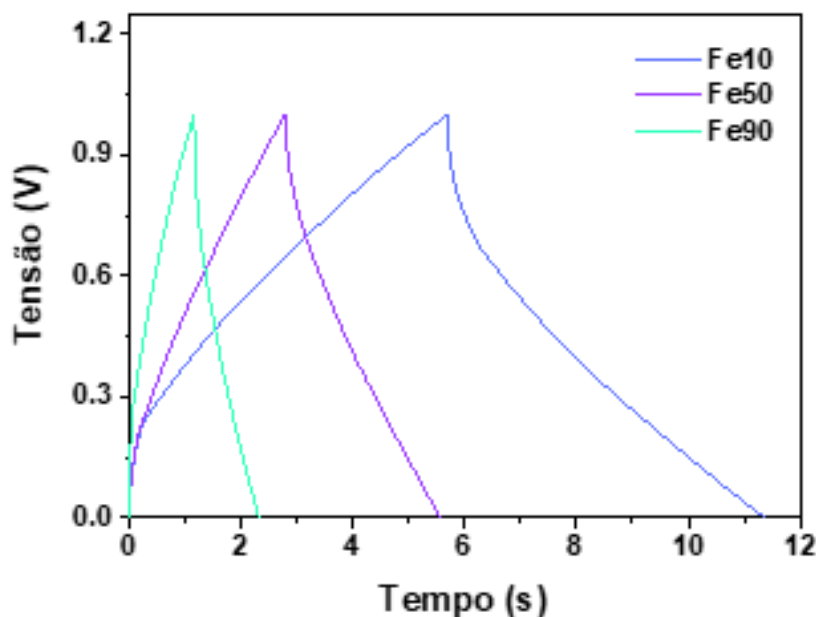


Figura 19 – Ensaio de CDG para os diferentes supercapacitores (Fe10, Fe50 e Fe90) usando uma corrente gravimétrica de $0,75 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.

Ao analisar a Figura 19 verifica-se que o supercapacitor Fe10 rico em CA é o que apresenta maior tempo de carga e descarga. Além disso, como visto anteriormente na Figura 5.7a o ensaio de VC, o supercapacitor Fe10 é o que apresenta a maior resposta de corrente. Assim, de acordo com $C = it/\Delta V$, é o dispositivo com maior capacitância ($8,52 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$). A Tabela 7 apresenta os valores de capacitâncias obtidos. A menor capacitância foi a do supercapacitor Fe90 ($1,74 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$).

Tabela 7 – Parâmetros dos supercapacitores obtidos na CDG a uma corrente gravimétrica de $0,75 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.

	Capacitância Específica ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	Densidade de Potência ($\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Densidade de Energia ($\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RS (ω)
Fe10	8,52	187,51	0,30	2,90
Fe50	6,08	187,49	0,21	1,75
Fe90	1,74	187,44	0,06	3,36

A Figura 20 mostra o gráfico da capacitância específica versus o percentual de ferrita na massa total do supercapacitor e na do material ativo. Como mostra a Figura 20, à medida que aumenta a concentração de CoFe_2O_4 , o tempo de carga e descarga diminui e, consequentemente, a capacitância diminui. Esperava-se que a capacitância aumentasse ao decorar o eletrodo de CA com nanopartículas de CoFe_2O_4 , pois a capacitância seria formada por dois mecanismos diferentes e não concorrentes: um mecanismo CEDC puramente físico proveniente do CA e um mecanismo de reações de oxi-redox reversíveis associado à ferrita.

Uma possível explicação é que a presença de poros estreitos na estrutura das CoFe_2O_4 , como pode ser visto na Figura 14, causa polarização cinética, reduzindo a capacitância específica (57). Além disso, talvez o método de preparação ou a quantidade de material adotado não tenha sido ideal, dessa forma sugere-se que futuros trabalhos otimizem os parâmetros de síntese de tais supercapacitores para se obter propriedades eletroquímicas ótimas.

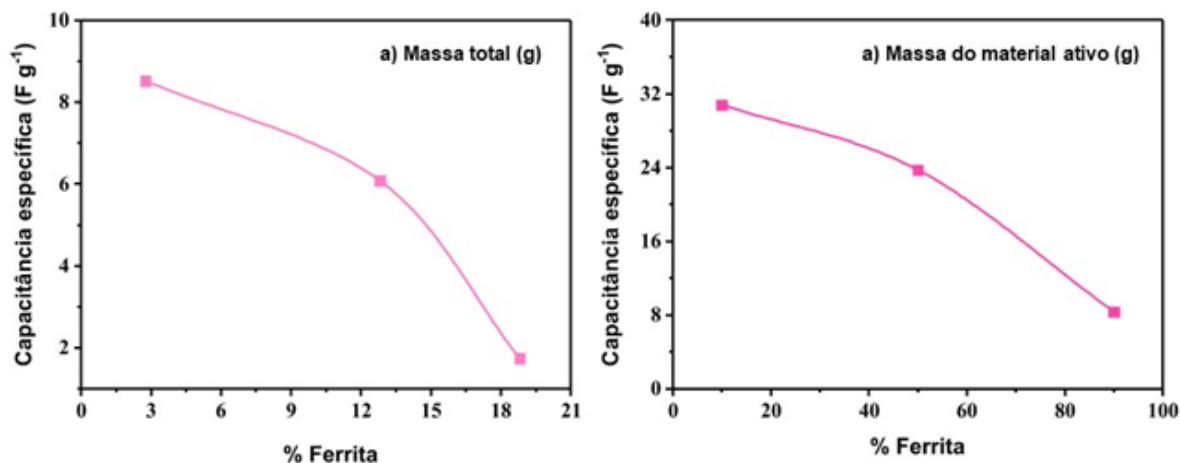


Figura 20 – Gráfico de capacitância específica a $0,75 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ em função do percentual de ferrita na massa total (a) e na massa do material ativo (b).

O ensaio CDG pode ser usado para determinar a estabilidade cíclica ou eficiência coulômbica (c), dada pela razão percentual entre o tempo de descarga e carga dos dispositivos. Quanto mais próximo de 100% é esse valor, maior é a ciclabilidade da célula energética. Todos apresentaram um excelente desempenho igual a 100%, com alta retenção da capacitância. Esse comportamento pode ser influenciado pela alta estabilidade química que a ferrita de cobalto apresenta: mesmo que ela esteja em contato com o eletrólito e sob altos potenciais, não sofre reações degradativas. De forma geral, os valores altos de C podem ser atribuídos a uma eficiente acessibilidade iônica nos poros superficiais do eletrodo (58).

Ao comparar os valores obtidos com gráficos de Ragone, nota-se que todos os dispositivos apresentaram suas propriedades eletroquímicas na faixa esperada para capacitores eletroquímicos (38). Portanto, sugere-se que a metodologia adotada tanto para síntese das ferritas de cobalto quanto o método de preparação dos capacitores adotado foi efetivo para a produção de supercapacitores.

A partir do ensaio de CDG foi calculado os valores de resistência equivalente em série (R_S). Os valores de R_S obtidos, estão próximos dos relatados por outros pesquisadores que trabalharam com ferrita de cobalto e carvão ativado (45) (22) (50). O menor valor de R_S , $1,75 \omega$, foi o do supercapacitor Fe50. Essa resistência baixa revela boa condutividade

dos materiais do eletrodo e permite que o supercapacitor tenha um bom fluxo difusional para formação da dupla camada elétrica (59). Apesar de Fe50 ter a menor R_S , a sua capacitância não foi a maior entre os supercapacitores. O mecanismo capacitivo é complexo e não depende apenas da R_S do material, mas também de outros fatores como a porosidade da superfície, o tipo de poro, a interação entre o suporte (carbono) e as nanopartículas, etc (45). Os supercapacitores Fe10 e Fe90 apresentaram valores mais elevados de R_S , $2,90 \omega$ e $3,36 \omega$, respectivamente. Uma das possíveis razões é que esses dispositivos não apresentam uma boa dispersão de partículas na estrutura porosa. O que dificulta a difusão iônica do eletrólito na superfície do eletrodo.

4.5.7 Teste de Flutuação

No teste de flutuação, os supercapacitores sob uma tensão constante de 1 V passaram por 10 ciclos de envelhecimento de 12 h, totalizando 120 h. No final de cada ciclo, o ensaio eletroquímico de CDG foi realizado para avaliar o desempenho dos dispositivos (o ganho ou perda de capacitância após o ensaio).

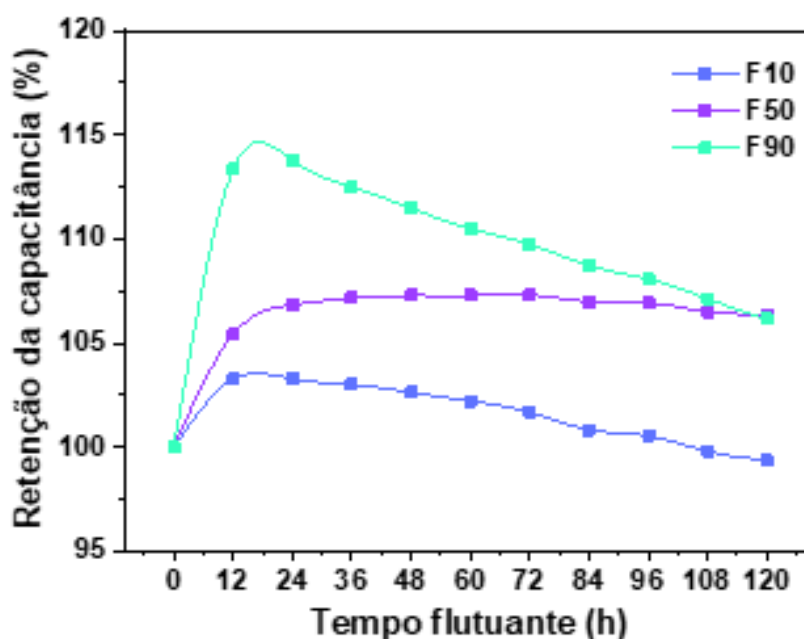


Figura 21 – Teste de flutuação para os supercapacitores Fe10, Fe50 e Fe90 sob uma tensão de 1 V.

A Figura 21 mostra a retenção de capacitância para o período de 120 h. Os supercapacitores Fe50 e Fe90 apresentaram retenção maior que 100% das capacitâncias iniciais. A curva do supercapacitor Fe50 foi a mais constante. A menor retenção da capacitância foi a do supercapacitor Fe10, que, mesmo assim, pode ser considerada boa, pois foi de 99% da capacitância inicial. Esses resultados confirmam a eficiência coulômbica, mostrando boa estabilidade de que todos os supercapacitores investigados apresentam.

4.5.8 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O estudo de transporte iônico e condutividade dos materiais eletroativos foi realizado para uma faixa de frequências de 0 a 10 kHz e tensões de 0,8 V a 1,1 V. A representação desses dados é dada pelo diagrama de Nyquist da Figura 22.

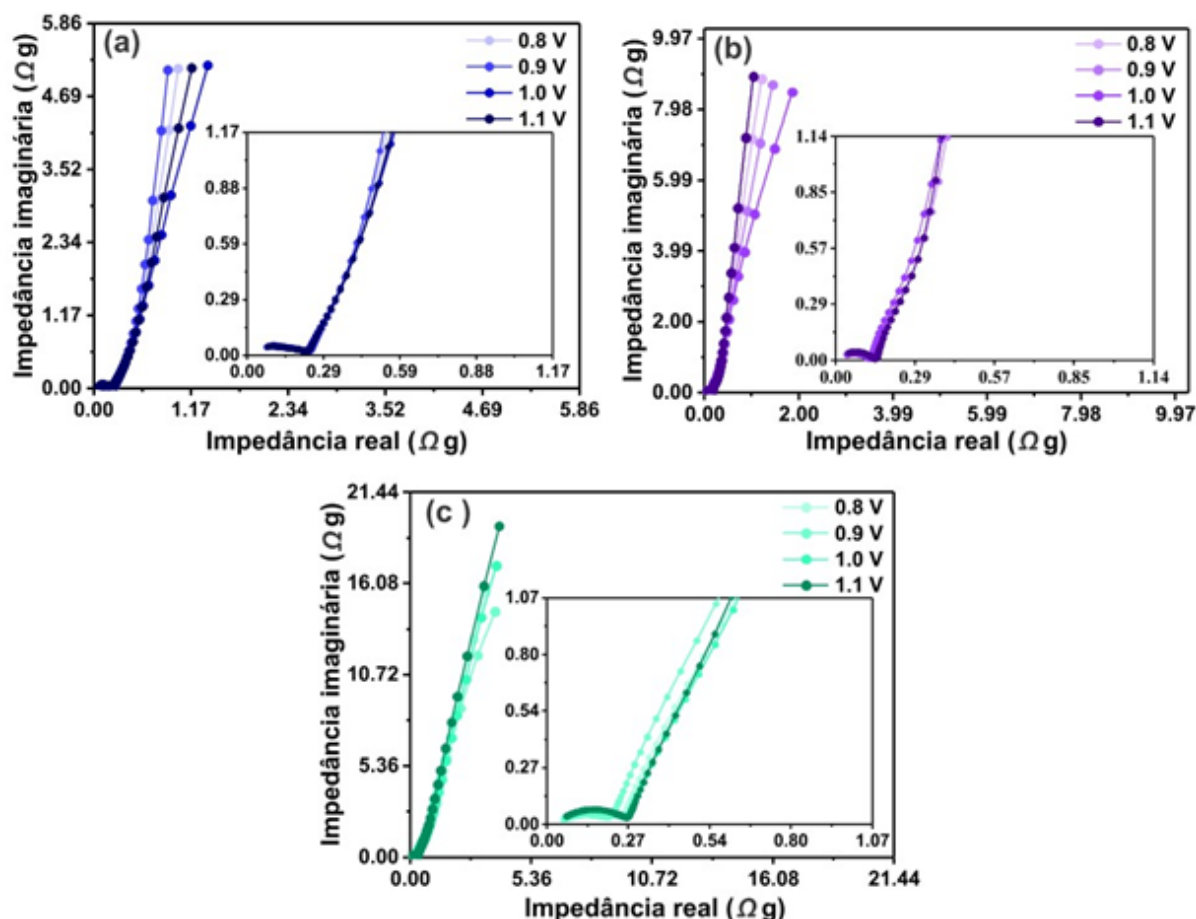


Figura 22 – Gráficos de Nyquist do Fe10 (a), Fe50 (b) e Fe90 (c).

Pode ser observado na Figura 22 em altas frequências a formação de um semicírculo associado a transferência de cargas tanto pelo mecanismo CEDC quanto por reações pseudocapacitivas. No domínio de alta frequência, o componente resistivo tem mais influência porque os íons não têm tempo suficiente para se difundir nos poros.

Em baixa frequência, para todos os supercapacitores nota-se uma curva quase linear um indicativo de boa performance capacitiva. O Fe50 é o que apresenta um ângulo mais próximo de 90° . Isso ocorre devido a uma difusão completa dos íons de eletrólito na ampla distribuição de CA porosa, a saturação de carga domina, a reação faradaica também ocorre e o eletrodo atua como uma interface porosa polarizável gerando uma linha quase vertical ($70-90^\circ$) (46)(60)(38).

5 CONCLUSÕES

O método da síntese por combustão foi eficiente para obtenção de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Por DRX e Raman foi possível identificar que a síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4 por combustão foi eficiente ao produzir uma única fase e mostrar que o CA é um material amorfo com alta quantidade de defeitos. Por MEV e MET, verificou-se que as NPs de ferritas apresentam uma morfologia esponjosa e o CA possui uma alta porosidade, tais morfologias são importantes para materiais utilizados em eletrodos de supercapacitores por promover um maior contato entre eletrodo e os íons do eletrólito.

O supercapacitor Fe10 foi o que apresentou maior capacitância específica ($8,52 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) e a menor capacitância é do Fe90 ($1,74 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) para uma corrente de $0,75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. O menor valor de RS foi $1,75 \omega$ para o supercapacitor Fe50. Os supercapacitores Fe10 e Fe90 apresentaram valores mais elevados de RS, $2,90 \omega$ e $3,36 \omega$, respectivamente. O supercapacitor que apresentou um melhor balanço entre a estabilidade eletroquímica e propriedades capacitivas foi o Fe50. Todos os supercapacitores apresentaram excelente retenção da capacitância e eficiência coulômbica.

A partir disso, conclui-se que a ferrita de cobalto combinada com o carvão ativado é um material interessante para uso em supercapacitores por apresentar uma excelente estabilidade eletroquímica, mas há ainda a necessidade de estudar os métodos de preparação e decoração dos eletrodos para que, além de uma boa estabilidade cíclica, haja ganho também nas outras propriedades importantes de um dispositivo de armazenamento de energia, como a capacitância.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Montar supercapacitores simétricos e assimétricos para verificar as propriedades eletroquímicas e o aparecimento de picos catódicos e anódicos de CoFe_2O_4 .
- Sintetizar supercapacitores com outros percentuais de CoFe_2O_4 e CA.
- Alterar a forma de deposição da ferrita no material carbonáceo.

REFERÊNCIAS

- 1 MORAES, P.; LANFRED, S. Estudo das propriedades estruturais de aluminatos de cobalto não estequiométricos de estrutura tipo espinélio. *57º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2013.
- 2 ELSEMAN, A. M.; FAYED, M. G.; MOHAMED, S. G.; RAYAN, D. A.; ALLAM, N. K.; RASHAD, M. M.; SONG, Q. A novel composite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CSS}$ as electrode by easy one-step solvothermal for enhancing the electrochemical performance of hybrid supercapacitors. *ChemElectroChem*, v. 7, p. 526–53, 2020.
- 3 BÉGUIN, F.; PRESSER, V.; BALDUCCI, A.; FRACKOWIAK, E. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, v. 326, p. 2219–2251, 2014.
- 4 WANG, W.; HAO, Q.; LEI, W.; XIA, X.; WANG, X. Ternary nitrogen-doped graphene/nickel ferrite/polyaniline nanocomposites for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 10, p. 250–259, 2014.
- 5 KO, W.-Y.; CHEN, Y.-F.; LU, K.-M.; LIN, K.-J. Porous honeycomb structures formed from interconnected MnO_2 sheets on CNT-coated substrates for flexible all-solid-state supercapacitors. *Scientific Reports*, v. 6, 2016.
- 6 TABRIZI, A. G.; ARSALANI, N.; MOHAMMADI, A.; NAMAZI, H.; GHADIMIA, L. S.; AHADZADEH, I. Facile synthesis of a $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposite for an ultrastable symmetric supercapacitor. *New Journal of Chemistry*, v. 41, p. 4974 – 4984, 2017.
- 7 MAKKAR, P.; GHOSH, N. N. Facile synthesis of MnFe_2O_4 hollow sphere- reduced graphene oxide nanocomposites as electrode materials for all-solid- state flexible high-performance asymmetric supercapacitors. *Applied Energy Materials*, v. 3, p. 2653 – 2664, 2020.
- 8 SILVA, L. M. D.; CESAR, R.; MOREIRA JÉFERSON H.M. SANTOS, L. G. D. S. B. M. P. R. V. W. N. C. M.; ZANIN, H. Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials. *Energy Storage Materials*, v. 27, p. 555–590, 2020.
- 9 VÉGVÁRI, Z. Supercapacitors and their military applicability. *XHungarian Defence Review*, v. 147, 2018.
- 10 ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, v. 38, p. 2520 – 2531,, 2009.
- 11 DHIBAR, S.; DAS, C. K. Silver nanoparticles decorated polypyrrole/graphene nanocomposite: A potential candidate for next- generation supercapacitor electrode material. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, p. 44724 – 44736, 2017.
- 12 XIONG, P.; HUANG, H.; WANG, X. Design and synthesis of ternary cobalt ferrite/graphene/ polyaniline hierarchical nanocomposites for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 245, p. 937–946, 2014.

- 13 MARTINEZ-VARGAS, S.; MTZ-ENRIQUEZ, A.; FLORES-ZUñIGA, H.; ENCINAS, A.; OLIVA, J. Enhancing the capacitance and tailoring the discharge times of flexible graphene supercapacitors with cobalt ferrite nanoparticles. *Synthetic Metals*, v. 264, p. 116384 – 116395, 2020.
- 14 RANIA, B.; SAHU, N. K. Electrochemical properties of CoFe_2O_4 nanoparticles and its rgo composite for supercapacitor. *Diamond and Related Materials*, v. 108, p. 107978 – 107987, 2020.
- 15 BORENSTEIN, A.; HANNA, O.; ATTIAS, R.; LUSKI, T. B. S.; AURBACH, D. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review. *Journal of Materials Chemistry A.*, v. 5, p. 12653–12672, 2017.
- 16 FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, v. 40, p. 1775–1787, 2002.
- 17 PAL, B.; YANG, S.; RAMESH, S.; THANGADURAI, V.; JOSE, R. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. *The Royal Society of Chemistry*, v. 1, p. 801–825, 2019.
- 18 POONAM; SHARMA, K.; ARORA, A.; S.K.TRIPATHI. Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, v. 21, p. 801–825, 2019.
- 19 MILLER, J. R.; MILLER, P. Electrochemical capacitors for energy management. *Materials Science*, v. 321, p. 651–652, 2008.
- 20 TANG, Z.; LI, X.; SUN, T.; SHENA, S.; HUIXINA, X.; YANGA, J. Porous crumpled graphene with hierarchical pore structure and high surface utilization efficiency for supercapacitor. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 12, p. 40–43, 2018.
- 21 CHILDRESS, A.; FERRI, K.; RAO, A. M. Helically coiled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes. *Carbon*, v. 140, p. 377–384, 2018.
- 22 VICENTINI, R.; SILVA, L. M. D.; JUNIOR, E. P. C.; ALVES, T. A.; NUNES, W. G.; ZANIN, H. How to measure and calculate equivalent series resistance of electric double-layer capacitors. *Molecules*, v. 24, p. 1452–460, year = 2019.
- 23 CHEN, L.-F.; ZHANG, X.-D.; LIANG, H.-W.; KONG, M.; GUAN, Q.-F.; CHEN, P.; WU, Z.-Y.; YU, S.-H. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors. *ACS Nano.*, v. 6, p. 7092–8002, 2012.
- 24 PAN, H.; LI, J.; FENG, Y. Carbon nanotubes for supercapacitor. *Nanoscale Research Letter*, v. 5, p. 654–668, 2010.
- 25 AHUJA, P.; SHARMA, R. K.; SINGH, G. Solid-state high-performance supercapacitor using graphene nanoribbons embedded with zinc manganite. *Journal of Materials Chemistry*, v. 3, p. 4931–4937, 2015.
- 26 MANE, R.; JADHAV, V. *Nanoestruturas de ferritas de espinélio para dispositivos de armazenamento de energia*. India: Elsevier, 2020.
- 27 CHEN, D.-H.; HE, X.-R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 1369–1377, 2001.

- 28 NADIMPALLI, N.; BANDYOPADHYAYA, R.; RUNKANA, V. Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles. *Fluid Phase Equilibria*, v. 456, p. 33–45, 2018.
- 29 SALUNKHE, A.; KHOT, V.; PHADATARE, M.; PAWAR, S. Combustion synthesis of cobalt ferrite nanoparticles—influence of fuel to oxidizer ratio. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 514, p. 91–96, 2011.
- 30 IRO, Z. S.; SUBRAMANI, C.; DASH, S. Brief review on electrode materials for supercapacitor. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 11, p. 10628–10643, 2016.
- 31 XUE, J.; ZHAO, Y.; CHENG, H.; HU, C.; HU, Y.; MENG, Y.; SHAO, H.; ZHANG, Z.; QU, L. An all-cotton-derived, arbitrarily foldable, high-rate, electrochemical supercapacitor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 8042–8045, 2013.
- 32 SUN, L.; CHUNGUI; LI, M.; MENG, X.; WANG, R. W. L.; YINA, J.; FU, H. From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, p. 6462–6470, 2013.
- 33 YANG, C.-S.; JANGA, Y. S.; JEONG, H. K. Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications. *Current Applied Physics*, v. 1, p. 616–1620, 2014.
- 34 CULLITY, B. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2. ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. 476 p.
- 35 ROSTRON, P.; GABER, S.; GABER, D. Raman spectroscopy, review. *International Journal of Engineering and Technical Research*, v. 6, 2016.
- 36 A., T. E.; GONZALES, E. R. *Eletroquímica, Princípios e Aplicações*. São Paulo: Elsevier, 2005.
- 37 RANI, J.; AL. et. An ultra-high-energy density supercapacitor; fabrication based on thiol-functionalized graphene oxide scrolls. *Nanomaterials*, v. 9, p. 148– 159,, 2019.
- 38 VICENTINI, R.; BERALDO, R.; AGUIAR, J. P.; OLIVEIRA, F. E.; RUFINO, F. C.; LARRUDE, D. R. G.; SILVA, L. M. D.; ZANIN, H. Niobium pentoxide nanoparticles @ multi-walled carbon nanotubes and activated carbon composite material as electrodes for electrochemical capacitors. *Journal of Energy Storage*, v. 44, p. 103371–103385, 2021.
- 39 HALPER, M.; ELLEBOGEN, J. C. Supercapacitors: A brief overview. *Mitre Nanosystems Group*, 2006.
- 40 ZHAO, L.; FAN, L.-Z.; ZHOU, M.-Q.; GUAN, H.; QIAO, S.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M.-M. Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors. *Advanced Materials*, v. 22, p. 5202 – 5206, 2010.
- 41 BELLO, A.; BARZEGAR, F.; MADITO, M. J.; MOMODU, D. Y.; KHALEED, A. A.; MASIKHWA, T. M.; K.DANGBEGNON, J.; MANYALA, N. Stability studies of polypyrrole-derived carbon based symmetric supercapacitor via potentiostatic. *Electrochimica Acta*, v. 213, p. 107–114, 2013.

- 42 D., W. A.; FOELSKE-SCHMITZR, K. Cycle versus voltage hold e which is the better stability test for electrochemical double layer capacitors? *Journal of Power Sources*, v. 223, p. 84–88, 2013.
- 43 NUNES, W. G.; AL. et. Pseudo-capacitive behavior of multi-walled carbon nanotubes decorated with nickel and manganese (hydr)oxides nanoparticles. *Journal of Energy Storage*, v. 3, 2020.
- 44 RIBEIRO, J. Espectroscopia de impedância eletroquímica: uma ferramenta nas investigações eletroquímicas. *Revista Virtual Química*, v. 6, 2020.
- 45 LIU, P.; AL. et. Novel method of preparing CoFe_2O_4 /graphene by using steel rolling sludge for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, v. 231, p. 565–574, 2017.
- 46 MURUGESAN, C.; CHANDRASEKARAN, M. P. and G. Structural, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite prepared using auto combustion and ceramic route. *Physica B*, v. 448, p. 53–56, 2014.
- 47 DERAZ, N. Glycine-assisted fabrication of nanocrystalline cobalt ferrite system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 88, p. 103–109, 2009.
- 48 HOUSHIAR, M.; AL. et. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 371, p. 43–48, 2014.
- 49 PRABHAKARAN, T.; HEMALATHA, J. Combustion synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, v. 42, p. 14113–14120, 2016.
- 50 LIAO, Z.; SU, H.-Y.; CHENG, J.; SUN, G.-T.; ZHU, L.; ZHU, M.-Q. CoFe_2O_4 -mesoporous carbons derived from eucommia ulmoides wood for supercapacitors: Comparison of two activation method and composite carbons material synthesis method. *Industrial Crops Products*, v. 171, p. 113861 – 113872, 2021.
- 51 V.R.BHAGWAT; V.HUMBE, A.; S.D.MORECK.; M.JADHAV. Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach. *Materials Science Engineering B*, v. 248, p. 1143388 – 1143393, 2019.
- 52 T., Y.; Z.X., S.; DING, J. Cation migration and magnetic ordering in spinel CoFe_2O_4 powder: micro-Raman scattering study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, p. 613 – 618, 2002.
- 53 P.CHANDRAMOHAN; SRINIVASAN, M.; VELMURUGAN, S.; S.V.NARASIMHAN. Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 89–96, 2010.
- 54 AL., Y. R. et. Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, 2017.
- 55 SHIMODAIRA, N.; A., A. M. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials. *Journal of Applied Physics*, v. 92, p. 902–910, 2002.

- 56 KENNAZ, H.; HARAT, A.; GUELLATI, O.; MOMODU, F. B. D. Y.; DANGBEGNON, J. K.; MANYALA, M. G. N. Synthesis and electrochemical investigation of spinel cobalt ferrite magnetic nanoparticles for supercapacitor application. *Journal Solid State Electrochemical*, x, p. x, 2018.
- 57 S., L.; AL. et. Edge enriched cobalt ferrite nanorods for symmetric/asymmetric supercapacitive charge storage. *Electrochimica Acta*, v. 28, p. 707–717, 2018.
- 58 BHAT, V. S.; HEGDE, G.; NASROLLAHZADEH, M. A sustainable technique to solve growing energy demand: porous carbon nanoparticles as electrode materials for high-performance supercapacitors. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 50, p. 1243 – 1255, 2020.
- 59 BARZEGAR, F.; KHALEED, A. A.; UGBO, F. U.; OYENIRAN, K. O.; MOMODU, D. Y.; BELLO, A.; DANGBEGNON, J. K.; MANYALA, N. Cycling and floating performance of symmetric supercapacitor derived from coconut shell biomass. *AIP Advances*, v. 6, p. 115306–115314, 2016.
- 60 CAKICI, M.; REDDY, K.; ALONSO-MARROQUIN. Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like mno₂ structured electrodes. *Chemical Engineering Journal*, v. 309, p. 151–158, 2017.