



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



Camila Rêgo de Andrade

**Investigação das Propriedades Estruturais e Eletroquímicas de Óxidos Tipo
Perovskita Aplicados em Armazenamento de Energia e Eletrólise da Água**

João Pessoa - PB

2026

PPGER / MESTRADO ACADÊMICO

Camila Rêgo de Andrade

**Investigação das Propriedades Estruturais e Eletroquímicas de Óxidos Tipo
Perovskita Aplicados em Armazenamento de Energia e Eletrólise da Água**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração Energias Renováveis e linha de pesquisa de Materiais Aplicados às Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Kelly Cristiane Gomes da Silva

Coorientadora:

Prof.^a Dr.^a Flávia de Medeiros Aquino

João Pessoa

2026

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A553i Andrade, Camila Rêgo de.

Investigação das propriedades estruturais e eletroquímicas de óxidos tipo Perovskita aplicados em armazenamento de energia e eletrólise da água / Camila Rêgo de Andrade. - João Pessoa, 2026.

80 f. : il.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes.

Coorientação: Flávia de Medeiros Aquino.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Eletrólise da água - Semirreação anódica. 2. Armazenamento de energia. 3. Materiais para eletrodo. 4. Eletrocatalisadores. 5. Perovskitas. 6. Supercapacitores. I. Gomes, Kelly Cristiane. II. Aquino, Flávia de Medeiros. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621.357(043)

INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETROQUÍMICAS DE ÓXIDOS TIPO PEROVSKITA APLICADOS EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E ELETRÓLISE DA ÁGUA

por

CAMILA REGO DE ANDRADE

Dissertação aprovada em 25 de fevereiro de 2026

Documento assinado digitalmente
 **KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA**
Data: 02/03/2026 15:24:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^(a). Dr.(a). KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA
Orientador(a) - UFPB

Documento assinado digitalmente
 **FLAVIA DE MEDEIROS AQUINO**
Data: 02/03/2026 21:46:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^(a). Dr.(a). FLAVIA DE MEDEIROS AQUINO
Coorientador(a)- UFPB

Documento assinado digitalmente
 **RAPHAEL ABRAHÃO**
Data: 03/03/2026 13:42:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^(a). Dr.(a). RAPHAEL ABRAHÃO
Examinador(a) Interno(a) - UFPB

Documento assinado digitalmente
 **PATRICIA MENDONÇA PIMENTEL**
Data: 02/03/2026 16:38:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^(a). Dr.(a) PATRÍCIA MENDONÇA PIMENTEL
Examinador(a) Externo(a) - UFERSA

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Aliete e José, por todo amor, presença e apoio que me proporcionaram ao longo da vida. Sempre agindo com esforço e determinação para que eu pudesse ter as melhores condições de ensino e pudesse fazer minhas escolhas de vida;

Ao meu noivo, Hérville, que se fez presente durante toda a minha jornada acadêmica e em grande parte deste mestrado como companheiro amoroso, leal e grande incentivador. A saudade marcou parte dessa caminhada, mas sua memória foi fonte de força para a conclusão deste trabalho, que também é resultado daquilo que sonhamos e compartilhamos juntos. E a ele dedico esse trabalho;

Às minhas orientadoras, prof^a Flávia Aquino e prof^a Kelly Gomes, pela confiança, paciência, apoio e amizade desde a idealização deste trabalho, durante seu desenvolvimento e ainda nos momentos difíceis que se sucederam desde então;

À minha prima, Bruna, pelo carinho e pela amizade que compartilhamos desde a infância nas conquistas e desafios da vida;

Ao técnico do LabFilm, Fabio, pela grande ajuda na realização da parte experimental deste trabalho. À colega Rayse da UFSCar, que me trouxe conhecimentos valiosos na área de supercapacitores. Ao colega Rafael, que me ensinou todos os fundamentos dos ensaios para OER. E aos meus colegas de turma e de laboratório, com quem pude trocar experiências, conhecimento e convivência. Em especial, Thais, Camilla, Ari e Chrystian;

À Fapesq-PB, pela bolsa de estudos concedida ao longo do curso;

Aos docentes do Programa de Pós Graduação em Energias Renováveis, por compartilharem seus conhecimentos e contribuírem com a minha formação acadêmica;

Aos professores que participaram da minha banca de qualificação e de defesa, pelas valiosas contribuições.

RESUMO

Diante da crescente demanda energética e da busca por soluções sustentáveis, o desenvolvimento de novos materiais para armazenamento e conversão de energia tem se tornado fundamental. Nesse contexto, destacam-se os supercapacitores e a eletrólise da água, cujos desempenhos se relacionam diretamente com propriedades eletroquímicas dos materiais utilizados. Sabendo disso, o objetivo deste trabalho foi investigar a utilização de perovskitas do tipo PrMO_3 e LaMO_3 (sendo $M = \text{Co}$ ou Ni) como material ativo de eletrodo de supercapacitor e como catalisador para a reação de evolução do oxigênio (OER, que é a semirreação anódica da eletrólise da água). Para tanto, esses materiais foram obtidos a partir do método de síntese da gelatina, resultando em quatro amostras (P1, P2, L1 e L2), que, então, foram caracterizadas, do ponto de vista estrutural, pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) Espectrofotometria UV-Vis e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e, do ponto de vista eletroquímico, pelos ensaios de Voltametria Cíclica (CV), Carga e Descarga Galvanostática (GCD), Voltametria de Varredura Linear (LSV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), a fim de mensurar a capacitância específica e a atividade catalítica desses materiais. Com base nos padrões de difração obtidos, confirmou-se a formação da fase perovskita em todas as amostras. Nos espectros de FTIR, observou-se a presença de bandas referentes às ligações metal-oxigênio presentes nas famílias de perovskitas investigadas nesta pesquisa. Através dos espectros UV-Vis, foi estimado o band gap dos materiais, atuando como um indicativo de suas condutividades elétricas, os quais, obtiveram valores entre 2,20 eV e 3,60 eV. As micrografias mostraram uma boa distribuição de poros e partículas submicrométricas, formando alguns aglomerados. Quanto ao desempenho eletroquímico, as amostras apresentaram caráter pseudocapacitivo, sendo os maiores valores de capacitância obtidos por P1 ($\text{PrCoO}_3 \rightarrow 184,27 \text{ F.g}^{-1}$ em 1 A.g^{-1}) e L2 ($\text{LaNiO}_3/\text{NiO} \rightarrow 142,29 \text{ F.g}^{-1}$ em 1 A.g^{-1}). Já, se tratando da OER, os resultados sugerem que os materiais apresentam excelente desempenho, sendo a amostra P2 ($\text{PrNiO}_3/\text{NiO}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$) a que obteve o menor sobrepotencial (325 mV com inclinação de Tafel igual a $56,58 \text{ mV.dec}^{-1}$), maior área de superfície eletroquimicamente ativa ($\text{ECSA} = 130 \text{ cm}^2$) e menor resistência a transferência de carga. Portanto, os materiais investigados são candidatos promissores para aplicações em eletrodos de supercapacitores e catalisadores de OER.

Palavras-chave: materiais para eletrodo, eletrocatalisadores, perovskitas, supercapacitores, OER.

ABSTRACT

In the midst of growing energy demand and the search for sustainable solutions, the development of new materials for energy storage and conversion has become essential. In this context, supercapacitors and water electrolysis stand out, whose performances are directly related to the electrochemical properties of the materials employed. Knowing that, the objective of this work is to investigate the use of perovskites of PrMO_3 and LaMO_3 type ($M = \text{Co}$ or Ni) as an active material applied as electrode in supercapacitor and as catalysts for the oxygen evolution reaction (OER, which is the anodic half-reaction of water electrolysis). For this purpose, these materials were obtained using the gelatine synthesis method, resulting in four samples (P1, P2, L1 and L2), which were, then, characterized, from a structural point of view, using X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectrophotometry and Scanning Electron Microscopy (SEM), and, from an electrochemical point of view, using Cyclic Voltammetry (CV), Galvanostatic Charge-Discharge (GCD), Linear Sweep Voltammetry (LSV) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), in order to evaluate the specific capacitance and catalytic activity of the materials. Based on the diffraction patterns, the formation of the perovskite phase was confirmed for all samples. FTIR spectra revealed the presence of bands associated with metal-oxygen bonds characteristic of the investigated perovskite families. From the UV-Vis spectra, the band gap energies of the materials were estimated as an indication of their electrical conductivity, which obtained values between 2,20 eV and 3,60 eV. SEM micrographs showed a good distribution of pores and submicrometric particles, forming some agglomerates. Regarding electrochemical performance, the samples exhibited pseudocapacitive behavior, with the highest specific capacitance values obtained for P1 ($\text{PrCoO}_3 \rightarrow 184.27 \text{ F g}^{-1}$ at 1 A g^{-1}) and L2 ($\text{LaNiO}_3/\text{NiO} \rightarrow 142.29 \text{ F g}^{-1}$ at 1 A g^{-1}). Concerning OER activity, the results suggest that the materials present excellent performance, with sample P2 ($\text{PrNiO}_3/\text{NiO}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$) obtaining the lowest overpotential (325 mV with a Tafel slope equal to $56.58 \text{ mV.dec}^{-1}$), the highest electrochemically active surface area ($\text{ECSA} = 130 \text{ cm}^2$), and the lowest charge-transfer resistance. Therefore, the investigated materials are promising candidates for applications as supercapacitor electrodes and OER catalysts.

Keywords: electrode material, electrocatalyst, perovskites, supercapacitor, OER.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Capacitor de placas paralelas.....	14
Figura 2 - Supercapacitor tipo dupla camada elétrica (EDLC).	15
Figura 3 - Mecanismos de armazenamento de carga em pseudocapacitores: (a) deposição a subpotencial, (b) reações redox e (c) intercalação de ânions.	17
Figura 4 - Esquema do processo de eletrólise da água em meio alcalino.	18
Figura 5 - Classificação de eletrocatalisadores para reação de evolução de oxigênio (OER).	21
Figura 6 - Estrutura do óxido tipo perovskita.....	21
Figura 7 - Esquema de intercalação de íon oxigênio em perovskitas do tipo ABO_3 (a) com deficiência de oxigênio e (b) em excesso de oxigênio.	23
Figura 8 - Fluxograma experimental da síntese.	31
Figura 9 - Procedimento experimental de limpeza das espumas de níquel: (a) banho ultrassônico, (b) secagem em papel absorvedor.	33
Figura 10 - Procedimento experimental de produção dos eletrodos: (a) preparação da tinta, (b) deposição da tinta na espuma, (c) secagem, (d) eletrodos finalizados.....	34
Figura 11 - Materiais utilizados na preparação das amostras para análise de espectrofotometria UV-Vis.....	35
Figura 12 - Aparato experimental da caracterização eletroquímica.	37
Figura 13 - Padrões de difração de raios-X das amostras (a) P1, (b) P2, (c) L1, (d) L2. ...	44
Figura 14 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras P1 e L1.	46
Figura 15 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras P2 e L2.	47
Figura 16 - Perfis de energia de band gap dos materiais: (a) P1, (b) P2, (c) L1 e (d) L2. .	48
Figura 17 – (a) Micrografia eletrônica de varredura e (b) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para a amostra P1.	49
Figura 18 – (a) Micrografia eletrônica de varredura e (b) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para a amostra P2.	50
Figura 19 – (a) Micrografia eletrônica de varredura e (b) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para a amostra L1.	50

Figura 20 – (a) Micrografia eletrônica de varredura e (b) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para a amostra L2.	50
Figura 21 - Voltanogramas em diferentes taxas de varredura para (a) P1, (b) P2, (c) L1 e (d) L2.	52
Figura 22 - Capacitância específica dos materiais para as diferentes taxas de varredura. .	54
Figura 23 - Comparativo de curvas de voltametria cíclica da espuma de níquel limpa e com material ativo em 5 mV.s^{-1}	56
Figura 24 - Medidas do coeficiente b para os materiais investigados.	57
Figura 25 - Curvas de carga/descarga em diferentes densidades de corrente para: (a) P1, (b) P2, (c) L1 e (d) L2.	58
Figura 26 - Capacitância específica para diferentes densidades de corrente.	59
Figura 27 – Voltametria de varredura linear (LSV) para os materiais investigados em taxa de 5 mV.s^{-1}	64
Figura 28 - Inclinações de Tafel para os materiais P1, P2, L1 e L2.	65
Figura 29 – Ajuste linear da curva corrente de pico anódica em função da taxa de varredura para as amostras: (a) P1, (b) P2, (c) L1 e (d) L2.	66
Figura 30 – Gráfico de Nyquist e circuito equivalente para a amostra P1.	67
Figura 31 – Gráfico de Nyquist e circuito equivalente para a amostra P2.	67
Figura 32 – Gráfico de Nyquist e circuito equivalente para a amostra L1.	67
Figura 33 – Gráfico de Nyquist e circuito equivalente para a amostra L2.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de dispositivos de armazenamento.....	14
Tabela 2 - Performance de alguns óxidos tipo perovskita aplicados como eletrodos em supercapacitores.....	25
Tabela 3 - Performance de alguns óxidos tipo perovskita aplicados como catalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER).	26
Tabela 4 - Reagentes utilizados no processo de síntese.	30
Tabela 5 - Nomenclatura das amostras.	32
Tabela 6 – Valores médios de capacitância específica e seus respectivos desvios padrões para os materiais conforme voltametria cíclica (CV).	55
Tabela 7 - Retenção de capacitância entre 5 e 80 mV.s ⁻¹ para os materiais investigados. .	55
Tabela 8 – Valores médios de capacitância específica e seus respectivos desvios padrões para os materiais conforme carga e descarga galvanostática (GCD).	60
Tabela 9 - Retenção de capacitância entre 1 e 8 A.g ⁻¹ para os materiais investigados.....	60
Tabela 10 – Desempenho eletroquímico de eletrodos de perovskitas baseadas em metais terras raras.....	62
Tabela 11 - Valores de capacitância de dupla camada elétrica (C _{DL}) e área de superfície eletroquímica (ECSA) para os materiais investigados.	66
Tabela 12 – Atividade catalítica de materiais do tipo perovskita como eletrocatalisadores para reação de evolução de oxigênio (OER).	69

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Objetivo Geral.....	13
2.2. Objetivos Específicos	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1. Supercapacitor	13
3.1.1. EDLC (<i>Electrical Double Layer Capacitor</i>)	14
3.1.2. <i>Pseudocapacitor</i>	16
3.2. Reação de Evolução do Oxigênio (OER)	17
3.3. Perovskitas.....	21
3.3.1. <i>Perovskitas para Supercapacitor</i>	22
3.3.2. <i>Perovskitas para OER</i>	26
3.3.3. <i>Fatores de Influência nas Propriedades das Perovskitas</i>	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Síntese de óxidos	29
4.2. Preparação dos eletrodos	32
4.2.1. <i>Limpeza das espumas de níquel</i>	32
4.2.2. <i>Preparo da tinta dos catalisadores</i>	33
4.2.3. <i>Produção dos eletrodos</i>	33
4.3. Caracterização dos pós.....	34
4.3.1. <i>Difração de Raios-X</i>	34
4.3.2. <i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	34
4.3.3. <i>Espectrofotometria UV-Vis</i>	35
4.3.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	36
4.4. Caracterização eletroquímica	37
4.4.1. <i>Supercapacitor</i>	37
4.4.2. <i>Reação de Evolução de Oxigênio (OER)</i>	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Caracterização dos pós.....	43
5.1.1. <i>Difração de Raios-X</i>	43
5.1.2. <i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	45

5.1.3. Espectrofotometria UV-Vis	47
5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	49
5.2. Caracterização eletroquímica - Supercapacitor	51
5.2.1. Voltametria Cíclica (CV).....	51
5.2.2. Carga e Descarga Galvanostática (GCD)	58
5.2.3. Comparativo com a literatura.....	61
5.3. Caracterização eletroquímica - OER.....	63
5.3.1. Comparativo com a literatura.....	68
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

A energia é um fator essencial para a sociedade moderna, desempenhando um papel crucial no desenvolvimento humano e econômico. As diversas formas de aproveitamento dos recursos energéticos foram determinantes para a evolução histórica da humanidade, afetando diretamente setores que vão desde a satisfação das necessidades básicas até atividades que impulsionam o progresso socioeconômico (Hinrichs e Kleinbach, 2014; Philippi Jr e Reis, 2016).

Com o advento da Revolução Industrial, os padrões de consumo foram alterados e houve um aumento significativo na demanda por energia, a qual foi suprida, principalmente, pela utilização de combustíveis fósseis, resultando no aumento das emissões de gases do efeito estufa (GEE) e, conseqüentemente, agravamento dos problemas ambientais, sobretudo do aquecimento global (Goldemberg e Lucon, 2012; Pompelli et al., 2011).

Diante disso, muito se têm discutido a respeito de ações que possam mitigar as mudanças climáticas. E, nesse sentido, as energias renováveis ganham destaque, uma vez que se renovam de forma cíclica em curto espaço de tempo, apresentam baixo impacto ambiental quando comparadas às fontes fósseis e são capazes de promover desenvolvimento tecnológico e trazer benefícios socioeconômicos diretos e indiretos (Editorial, 2015; Ueckerdt et al., 2015; Voinov et al., 2015).

Em virtude do caráter intermitente dessas fontes de energia, muitos estudos avaliam as possibilidades de seu armazenamento. Dentre os dispositivos que vêm sendo estudados, vale mencionar os supercapacitores, também denominados capacitores eletroquímicos, que apresentam uma boa performance de armazenamento de energia e são uma alternativa ao que se tem de convencional, tais como: baterias e capacitores físicos (Hadi et al., 2023; Moorthi et al., 2024).

Os supercapacitores são dispositivos eletroquímicos que apresentam algumas vantagens quando comparados aos dispositivos convencionais. Fazendo-se um comparativo em relação às baterias, os supercapacitores apresentam uma maior densidade de potência (isto é, são capazes de entregar maiores volumes de energia em curto espaço de tempo), altas taxas de carga/descarga e boa estabilidade cíclica, apresentando menor degradação durante a ciclagem e, portanto, maior vida útil. Já, em relação aos capacitores físicos, os supercapacitores apresentam maior densidade energética (Jadhav, Mane e Shinde, 2020; Viswanath et al., 2024).

A depender do material que compõe o eletrodo do supercapacitor, ele pode ser classificado em duas categorias básicas: EDLC e pseudocapacitor. De modo que, para o Capacitor de Dupla Camada Elétrica (EDLC), o mecanismo de armazenamento de carga se dá pela adsorção de íons na interface eletrodo-eletrólito sendo um comportamento muito presente em materiais a base de carbono (como: carvão ativado, grafeno, entre outros). Enquanto, no pseudocapacitor, esse mecanismo se baseia na ocorrência de reações reversíveis de oxirredução e os principais materiais que se enquadram nessa categoria são polímeros condutores e óxidos de metais de transição (Ahangari et al., 2022).

Paralelamente, outro elemento fundamental no processo de transição energética é o hidrogênio, especialmente aquele obtido a partir da eletricidade gerada por fontes renováveis, o qual recebe a denominação de hidrogênio verde (H_2V) (Hydrogen Council, 2022). Nesse sentido, a eletrólise da água destaca-se como rota promissora para a produção de H_2V . Esse processo é dividido em duas semirreações: a reação de evolução de hidrogênio (HER) e a reação de evolução de oxigênio (OER), sendo a OER uma etapa limitante para a eficiência da eletrólise, em virtude da sua cinética lenta, que envolve múltiplas etapas de transferência de elétrons e formação de intermediários adsorvidos. Embora materiais a base de metais nobres (tais como rutênio e irídio) apresentem elevada atividade catalítica, seu alto custo e escassez impedem aplicações em larga escala, fazendo-se necessária a investigação de materiais alternativos baseados em elementos de menor custo, mais abundantes e que mantenham estabilidade estrutural e bom desempenho catalítico (Amicis et al., 2024; Vazhayil et al., 2021).

Tanto as tecnologias de supercapacitores, quanto de OER, envolvem processos eletroquímicos e, portanto, sua performance está diretamente relacionada com o material ativo. Atualmente, muitos estudos avaliam a aplicação de óxidos tipo perovskita como materiais promissores, uma vez que eles apresentam uma estrutura estável, elevada condutividade iônica e podem contar com o mecanismo de vacâncias de oxigênio (Iqra et al., 2026; Kostopoulou et al., 2019; Muhammed Shafi, 2020; Nan, Hu e Tian, 2019).

A incorporação de metais terras raras, tais como: lantânio (La), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), cério (Ce), entre outros, têm sido objeto de estudo de diversos pesquisadores (Arunachalam et al., 2020; Harikrishnan e Bose, 2019; Hu, Yue, Shao, et al., 2021; Pagano et al., 2026; Qayyum et al., 2023; Tripathi et al., 2022). Visto que esses elementos apresentam propriedades eletroquímicas e estruturais únicas, sendo capazes de impulsionar a

condutividade elétrica, estabilidade térmica e atividade eletroquímica das perovskitas (Arunachalam et al., 2020; Luo et al., 2024).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Investigar o desempenho eletroquímico de perovskitas do tipo PrMO_3 e LaMO_3 (sendo $M = \text{Co}, \text{Ni}$) aplicados como materiais de eletrodos em supercapacitores e como eletrocatalisadores para a reação de evolução do oxigênio (OER).

2.2. Objetivos Específicos

Destacam-se como objetivos específicos:

- Desenvolver materiais com estrutura do tipo perovskita PrMO_3 e LaMO_3 (sendo $M = \text{Co}$ ou Ni) através de rota de síntese de baixo impacto;
- Avaliar as características estruturais e morfológicas dos materiais investigados (PrMO_3 e LaMO_3 , sendo $M = \text{Co}$ ou Ni);
- Analisar a performance eletroquímica dos materiais investigados (PrMO_3 e LaMO_3 , sendo $M = \text{Co}$ ou Ni) visando sua aplicação como eletrodo em supercapacitor;
- Analisar a performance eletroquímica dos materiais investigados (PrMO_3 e LaMO_3 , sendo $M = \text{Co}$ ou Ni) visando sua aplicação como eletrocatalisadores para a reação de evolução do oxigênio.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Supercapacitor

O supercapacitor, também denominado ultracapacitor ou capacitor eletroquímico, é um dispositivo de armazenamento de energia, que possui propriedades intermediárias entre as baterias e capacitores convencionais (Moorthi et al., 2024), conforme pode ser observado na Tabela 1.

A depender do mecanismo de armazenamento de carga, os supercapacitores são classificados em dois tipos: do tipo EDLC e do tipo pseudocapacitor (Jadhav, Mane e Shinde, 2020).

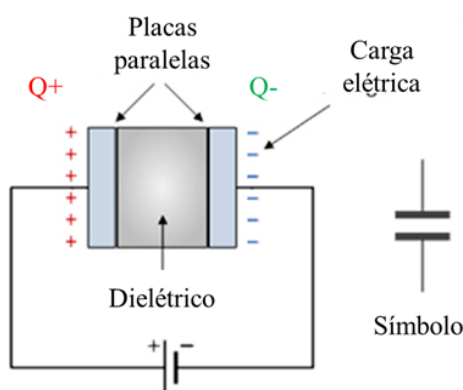
Tabela 1 - Características de dispositivos de armazenamento.

	Capacitor	Supercapacitor	Bateria
Energia específica (Wh/kg)	0,01 – 1	1 – 10	10 – 120
Potência específica (W/kg)	$10^4 - 10^7$	$10^2 - 10^5$	$1 - 10^3$
Tempo de carga	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	Segundos a minutos	1 – 4 horas
Tempo de descarga	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	Segundos a minutos	0,3 – 3 horas
Ciclo de vida	Quase infinito	> 100.000	500 – 6.000

Fonte: Adaptado de Viswanath et al. (2024).

3.1.1. EDLC (*Electrical Double Layer Capacitor*)

Para entender o princípio de funcionamento de um supercapacitor do tipo EDLC, pode-se partir do funcionamento de um tipo básico de capacitor: o capacitor de placas paralelas. A Figura 1 ilustra um capacitor de placas paralelas, o qual é formado por duas placas metálicas, separadas entre si por um material dielétrico que isola eletricamente as placas, impedindo a passagem de corrente entre elas (Béguin e Frackowiak, 2013).

Figura 1 - Capacitor de placas paralelas.

Fonte: Usinainfo (2024).

Quando uma fonte externa é conectada ao capacitor, o terminal positivo atrai os elétrons da placa conectada a ele, enquanto o terminal negativo repele os elétrons em direção a placa a qual está conectado. De modo que, ao final do processo, uma delas tem acúmulo

de cargas negativas ($-Q$) e a outra tem ausência de cargas negativas, adquirindo caráter positivo ($+Q$) (Béguin e Frąckowiak, 2013; Scibioh e Viswanathan, 2020).

A propriedade que mede a quantidade de carga que pode ser acumulada nesse dispositivo é a capacitância (Béguin e Frąckowiak, 2013; Martins et al., 2020), que é dada pela equação 1:

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

C é a capacitância [F];

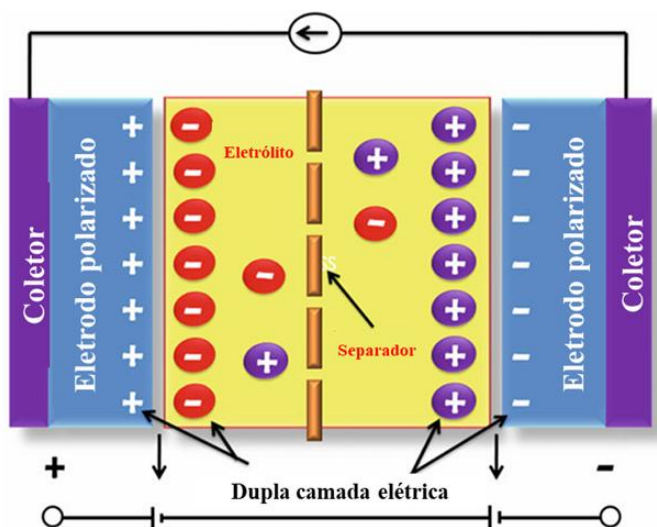
ε é a permissividade do meio dielétrico [F.m^{-1}];

A é área das placas [m^2];

d é a distância entre as placas [m].

Portanto, a capacitância varia diretamente com a área da superfície das placas e inversamente com a distância entre elas. Sabendo disso, pode-se compreender o comportamento do supercapacitor do tipo dupla camada elétrica (EDLC), ilustrado na Figura 2, o qual se assemelha ao capacitor de placas paralelas (Béguin e Frąckowiak, 2013; Martins et al., 2020).

Figura 2 - Supercapacitor tipo dupla camada elétrica (EDLC).



Fonte: Traduzido de Jadhav et al. (2020).

Por ser um dispositivo eletroquímico, o EDLC é composto por dois eletrodos (cátodo e ânodo) e eletrólito (meio condutor iônico). Quando uma fonte externa é conectada nesse supercapacitor, o eletrodo negativo irá atrair para perto de si os íons carregados positivamente (cátions). Enquanto, o eletrodo positivo atrai os íons carregados negativamente (ânions) (Jadhav, Mane e Shinde, 2020).

Os íons são, então, adsorvidos na interface eletrodo-eletrólito formando o que se conhece por dupla camada elétrica, a qual é responsável pelo acúmulo e, consequentemente, armazenamento de carga nessas interfaces. Como não há passagem de íons ou de elétrons através da interface, esse processo é dito não faradaico e é completamente eletrostático (Béguin e Frackowiak, 2013; Jadhav, Mane e Shinde, 2020).

Observa-se que o acúmulo de cargas em cada interface forma uma configuração semelhante a um capacitor de placas paralelas e, neste caso, a capacitância se relaciona com a área da interface eletrodo-eletrólito e a distância entre os átomos que formam a dupla camada elétrica (Martins et al., 2020; Scibioh e Viswanathan, 2020).

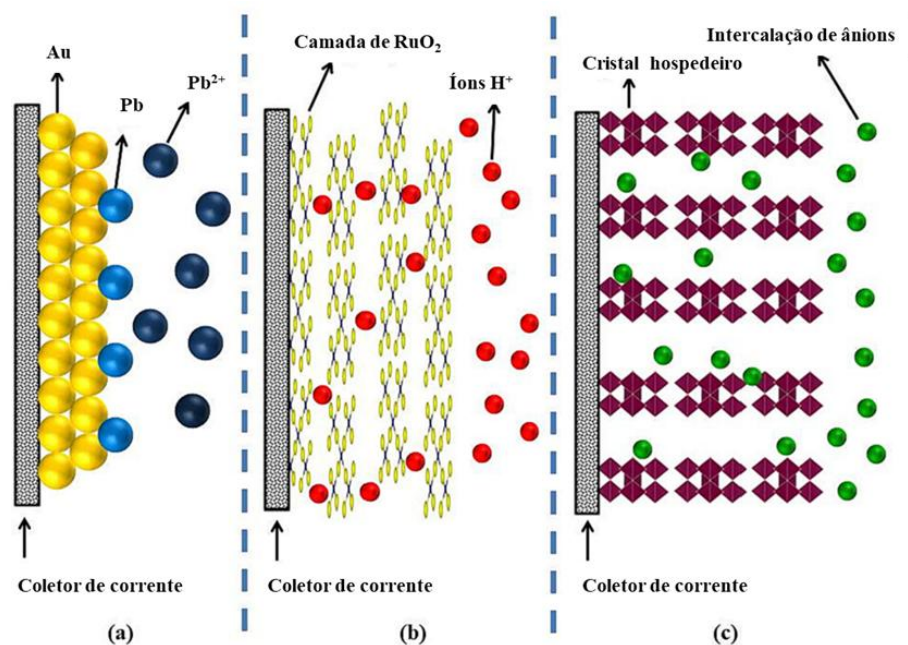
O EDLC é a tecnologia de supercapacitor com maior maturidade tecnológica e apresenta elevada densidade de potência e estabilidade cíclica. Nesse tipo de dispositivo, é importante ter maior controle sobre o tamanho e o número de poros do material do eletrodo, visto que isso influencia diretamente em sua área superficial e, consequentemente, na capacitância (Viswanath et al., 2024).

3.1.2. *Pseudocapacitor*

Nos supercapacitores do tipo pseudocapacitor, o armazenamento de carga se dá através de processos faradaicos (há troca de íons e/ou elétrons através da interface eletrodo-eletrólito), que podem ocorrer através de três mecanismos, os quais estão descritos a seguir e ilustrados na Figura 3 (Bhattacharjee et al., 2023; Scibioh e Viswanathan, 2020):

- ***Deposição a subpotencial*** → Os íons metálicos presentes no eletrólito sofrem redução e se depositam na forma de uma fina camada sobre o eletrodo;
- ***Reações de oxirredução*** → Ocorrem reações de oxidação e redução envolvendo os íons do eletrólito e os átomos nas camadas mais superficiais do eletrodo;
- ***Intercalação de ânions*** → Os íons presentes no eletrólito intercalam para dentro da estrutura do eletrodo através de defeitos (ou vacâncias) presentes nessa interface.

Figura 3 - Mecanismos de armazenamento de carga em pseudocapacitores: (a) deposição a subpotencial, (b) reações redox e (c) intercalação de ânions.



Fonte: Traduzido de Viswanath et al. (2024).

Quando comparados aos EDLC's, os pseudocapacitores apresentam uma maior densidade de energia, podendo ser até dez vezes maior, uma vez que a pseudocapacitância envolve não apenas a interface eletrodo-eletrólito, mas também as camadas superficiais do eletrodo. Entretanto, eles possuem algumas limitações, como a maior degradação durante a ciclagem, o que reduz a sua durabilidade (Béguin e Frackowiak, 2013; Viswanath et al., 2024).

3.2. Reação de Evolução do Oxigênio (OER)

O hidrogênio é um vetor energético promissor, uma vez que ele pode apresentar baixo teor de carbono (a depender do seu processo produtivo), consistindo, portanto, em uma solução estratégica na mitigação das emissões de gases do efeito estufa (GEE) e na descarbonização da matriz energética mundial (Castro et al., 2021; EPE, 2021).

Dentre as diversas rotas de produção de hidrogênio, destaca-se a eletrólise da água, a qual permite a obtenção de gás hidrogênio de maneira sustentável (associada às energias renováveis) e com elevado grau de pureza, podendo chegar a 99,999% em volume após secagem e remoção de impurezas de oxigênio (Palhares, 2016; Shiva Kumar e Himabindu, 2019).

A eletrólise da água consiste em um processo eletroquímico não-espontâneo no qual a molécula de água é decomposta em seus elementos básicos: hidrogênio e oxigênio, através da aplicação de uma corrente elétrica contínua, conforme a reação global apresentada na equação 2. Sendo assim, a energia elétrica é convertida em energia química (Dincer, 2012; IRENA, 2018; Palhares, 2016).

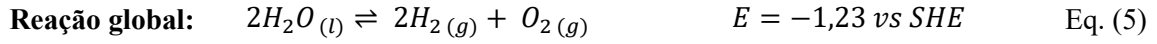
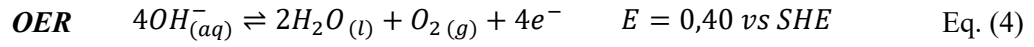
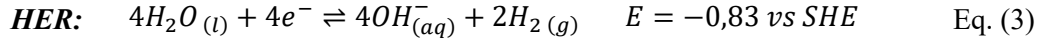


A Figura 4 ilustra o processo de eletrólise, o qual é governado por duas semirreações: a reação de evolução de hidrogênio (HER) e a reação de evolução de oxigênio (OER). Em meio básico sob pressão atmosférica de 1 atm e temperatura de 25°C, a HER é uma semirreação catódica, que envolve a redução de quatro moléculas de água, resultando em quatro espécies hidroxila em meio aquoso e liberação de hidrogênio gasoso, conforme equação 3. Por sua vez, a OER (sob as mesmas condições de pressão e temperatura) é uma semirreação anódica, que envolve a oxidação de quatro hidroxilas, resultando em duas moléculas de água, quatro elétrons para o meio reacional e o desprendimento de gás oxigênio, conforme equação 4. Ao final, tem-se um gasto energético equivalente a $\Delta E = -1,23$ vs SHE (Eletrodo Padrão de Hidrogênio), conforme descrito pela equação 5 (Iqra et al., 2026; Vazhayil et al., 2021).

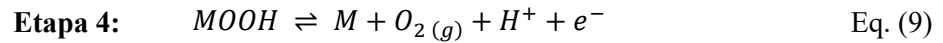
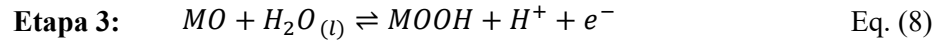
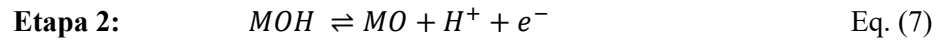
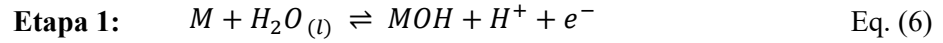
Figura 4 - Esquema do processo de eletrólise da água em meio alcalino.



Fonte: Traduzido de Yu, Budiyo e Tüysüz (2022).

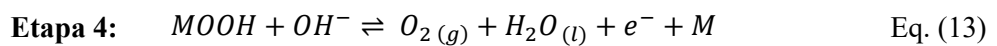
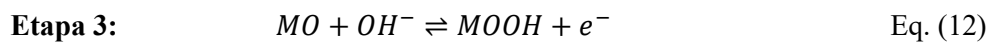
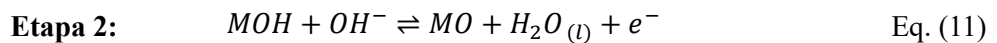


Dentre as semirreações, a OER é a que apresenta a cinética mais lenta, visto que ela possui uma sequência maior de etapas, o que requer maior consumo de energia do sistema. Essas etapas variam de acordo com o pH da solução (Krishnan et al., 2022). De modo que, para um meio ácido ou neutro, a OER ocorre conforme apresentado nas equações (6), (7), (8) e (9):



Note que, em meio ácido, há a formação de um par próton/elétron (H^+/e^-) em todas as etapas. Na primeira etapa, ocorre a adsorção da espécie hidroxila proveniente da molécula de água na superfície ativa, formando o intermediário MOH e liberando um par próton/elétron (H^+/e^-). Na segunda etapa, ocorre a desprotonação de MOH, resultando na formação de um segundo par próton/elétron (H^+/e^-). Em seguida, a espécie hidroxila é adsorvida por MO, formando um novo par próton/elétron (H^+/e^-) e o intermediário MOOH, que, na quarta etapa, é desprotonado para formar MOO, que, então, sofre dessorção, liberando O_2 gasoso, um par próton/elétron (H^+/e^-) e reestabelecendo o sítio ativo (M) (Krishnan et al., 2022).

Já, para um meio básico, a OER procede conforme apresentado nas equações (10), (11), (12) e (13):



Nota-se que, em meio básico, em todas as etapas ocorre interação com hidroxila e liberação de um elétron. Na primeira etapa, a espécie hidroxila do meio reacional é adsorvida, formando o intermediário MOH e liberando um elétron. Na segunda etapa, o intermediário MOH adsorve outra espécie hidroxila, resultando na formação de MO, liberação de um elétron e água. Em seguida, MO interage com u hidroxila, liberando um elétron e o intermediário MOOH, o qual, na etapa seguinte, ao interagir com OH^- , resulta na regeneração do sítio ativo (M), liberação de água, um elétron e O_2 gasoso (Krishnan et al., 2022).

A cinética da OER é bastante lenta em virtude da transferência de elétron em cada etapa, o que se traduz em um grande sobrepotencial. Por conta disso, o emprego de eletrocatalisadores com elevada atividade catalítica se tornou fundamental no processo de eletrólise da água, ao passo que diminui a energia ao longo das etapas (Amicis et al., 2024; Iqra et al., 2026).

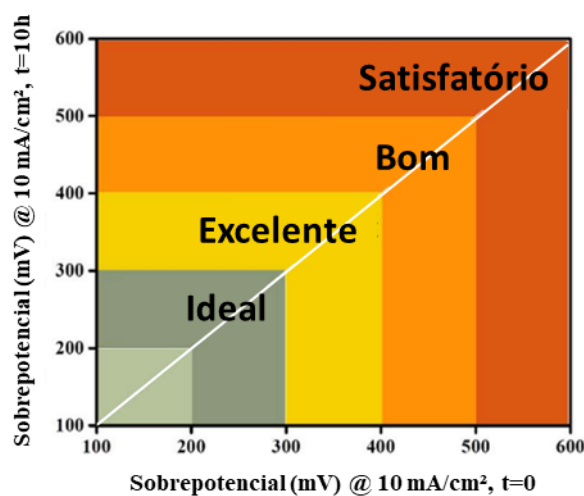
Os catalisadores que apresentam os melhores resultados são baseados em metais nobres (como: irídio e rutênio), porém esse tipo de material possui um custo elevado, tornando inviável o seu uso em larga escala. Desta forma, vem sendo investigadas alternativas de menor custo e com boa atividade catalítica. Nesse sentido, os catalisadores baseados em metais de transição e seus óxidos e hidróxidos vem se mostrando soluções viáveis e estáveis, especialmente em meio alcalino (Pagano et al., 2026; Vazhayil et al., 2021).

Os principais focos atuais das pesquisas que envolvem o desenvolvimento de eletrocatalisadores para OER estão voltados para a melhoria da atividade catalítica, durabilidade ao longo prazo, capacidade de trabalhar em toda a faixa de pH e resistência à corrosão eletroquímica (Li et al., 2025; Lin et al., 2023; Rong et al., 2023).

Na literatura, a atividade catalítica é muito utilizada para classificação dos catalisadores. Ela é medida a partir do sobrepotencial necessário gerar uma densidade de corrente (j) de 10 mA.cm^{-2} durante o mínimo de 10 horas de operação (Tahir et al., 2017). De modo que se obtém os seguintes critérios de classificação, conforme Figura 5:

- Entre 200 e 300 mV → Catalisadores ideais;
- Entre 300 e 400 mV → Catalisadores excelentes;
- Entre 400 e 500 mV → Catalisadores bons;
- Acima de 500 mV → Catalisadores satisfatórios.

Figura 5 - Classificação de eletrocatalisadores para reação de evolução de oxigênio (OER).

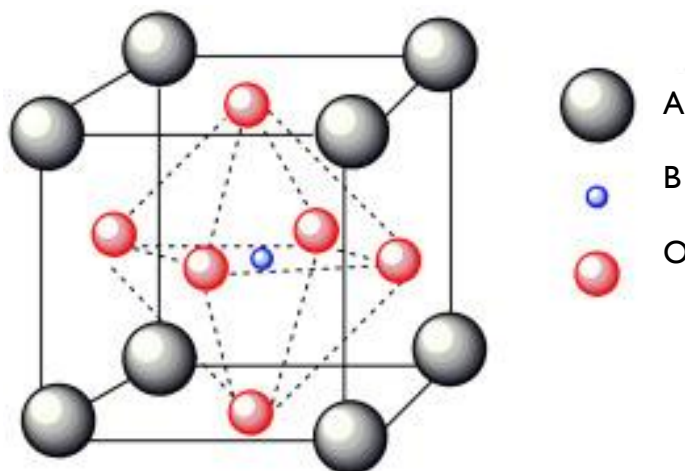


Fonte: Traduzido de Tahir et.al, (2017).

3.3. Perovskitas

Os óxidos tipo perovskita são aqueles que apresentam fórmula geral ABO_3 , onde A e B são cátions de diferentes números atômicos e massas, e O é o ânion oxigênio organizados em proporção 1:1:3 e de modo que os cátions A e B apresentam, em conjunto, carga +6. A Figura 6 apresenta um esquema da estrutura do óxido tipo perovskita (Muhammed Shafi, 2020).

Figura 6 - Estrutura do óxido tipo perovskita.



Fonte: Adaptado de Arpavate, Roongraung e Chuangchote, (2021).

O sítio A é ocupado por íons de menor valência e maior raio iônico, como os elementos dos grupos dos metais terras raras ou metais alcalino-terrosos, que se coordenam com 12 átomos de oxigênio. Enquanto, o sítio B é ocupado por cátions de maior valência que se coordenam com 6 átomos de oxigênio e apresentam menor raio iônico, sendo, em geral, elementos do grupo dos metais de transição (Muhammed Shafi, 2020).

Para que a estrutura perovskita possa existir de maneira estável, ela deve obedecer ao fator de tolerância de Goldschmidt (t), que pode ser calculado pela equação 14:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}, 0,75 \leq t \leq 1 \quad \text{Eq. (14)}$$

Onde R_A , R_B e R_O são os raios iônicos do sítio A, do sítio B e do oxigênio, respectivamente.

Para t igual a 1, ocorre a formação da estrutura cúbica ideal, enquanto pequenos desvios nesse valor indicam um desequilíbrio dos comprimentos de ligação dos íons do sítio A e dos íons do sítio B com o oxigênio. Ainda assim, a estrutura perovskita pode existir na tolerância de t entre 0,75 e a unidade. Para valores entre 0,75 e 0,9, ela apresenta estrutura ortorrômbica. E quando t assume valores entre 0,9 e a unidade, ela assume a forma romboédrica (Sunarso et al., 2017).

A escolha dos cátions que ocupam os sítios A e B, bem como seus respectivos estados de oxidação e raios iônicos, afetam a estrutura e as propriedades da perovskita. Portanto, o controle sobre a composição e a morfologia dessas estruturas é muito importante para obtenção das propriedades desejáveis. Além disso, a estrutura perovskita é capaz de acomodar dopagens com grande variedade de elementos e proporções, tanto no sítio A, quanto no sítio B, o que resulta em modificações nas estruturas de bandas, levando a formação de vacâncias de oxigênio, o que pode impulsionar a condução de íons óxidos, a atividade catalítica e o fenômeno de supercapacitância (Muhammed Shafi, 2020; Nan, Hu e Tian, 2019).

3.3.1. Perovskitas para Supercapacitor

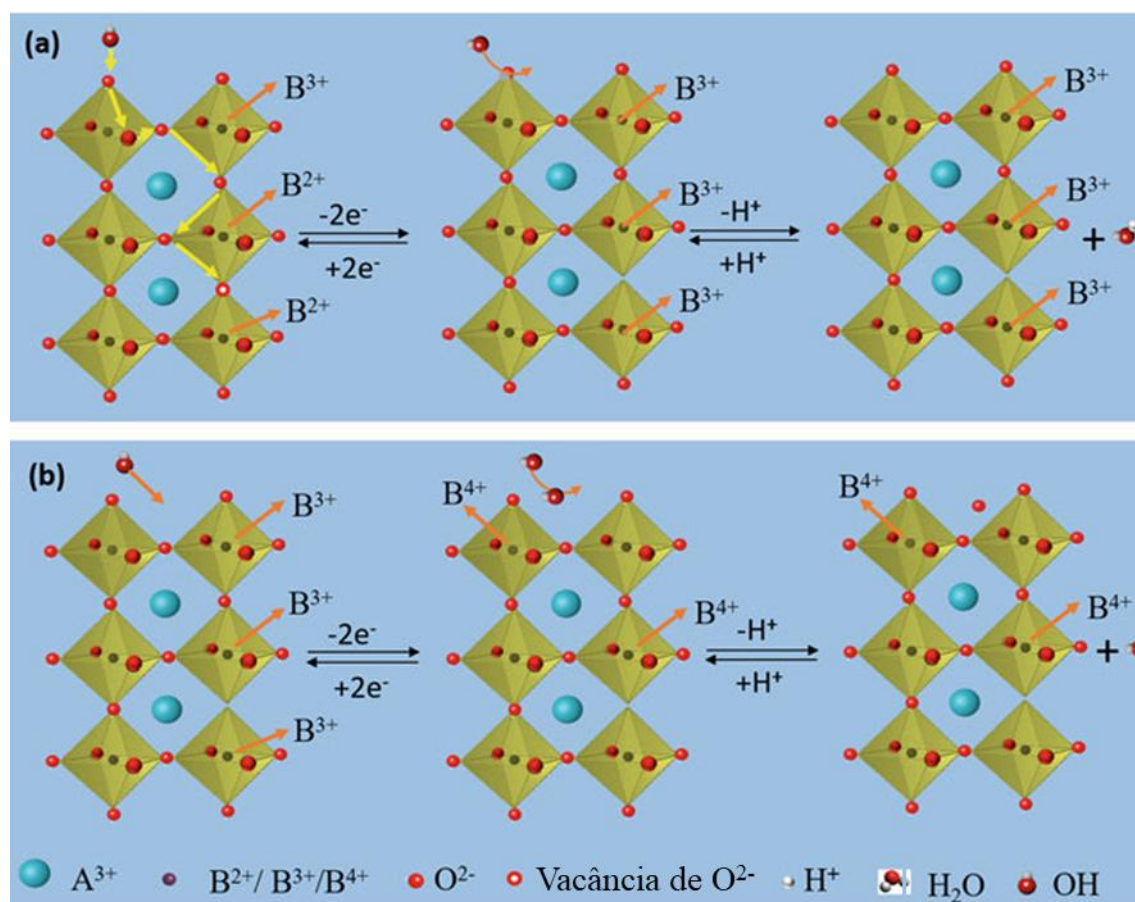
3.3.1.1. Mecanismo de Armazenamento de Energia em Perovskitas

Existem diversos estudos que tratam da aplicação das perovskitas como material para eletrodo de supercapacitores (Ahangari et al., 2022; Luo et al., 2024; Mefford et al., 2014;

Moorthi et al., 2024; Vats et al., 2022). Isso se deve ao arranjo de cátions dessa estrutura, que comporta uma grande variedade de composições e substituições, múltiplos estados de oxidação dos cátions que ocupam o sítio B e a propriedade inerente e ajustável das vacâncias de oxigênio (Muhammed Shafi, 2020).

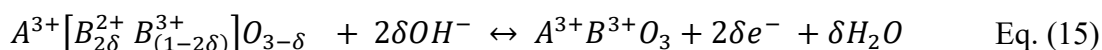
Tais características foram exploradas para aplicação em eletrodos de pseudocapacitores pela primeira vez por Mefford et al. (2014). Nesse estudo, os autores prepararam eletrodos de LaMnO_3 com deficiência de oxigênio e com excesso de oxigênio, tendo investigado os seus respectivos mecanismos de armazenamento. Em suas descobertas, eles concluíram que tanto as perovskitas deficientes em oxigênio, quanto às que se encontravam em excesso de oxigênio, eram capazes de armazenar energia através do processo de intercalação de ânions (Mefford et al., 2014), o qual pode ser melhor compreendido observando-se a Figura 7.

Figura 7 - Esquema de intercalação de íon oxigênio em perovskitas do tipo ABO_3 (a) com deficiência de oxigênio e (b) em excesso de oxigênio.

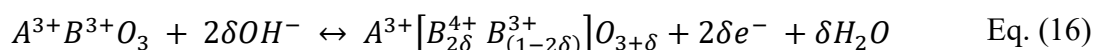


Fonte: Traduzido de Muhammed Shafi (2020).

A Figura 7(a) apresenta um esquema da intercalação de íons de oxigênio em perovskitas com deficiência de oxigênio. Nesse caso, o desequilíbrio de carga ocasionado pela ausência de oxigênio ($ABO_{3-\delta}$) é neutralizado pela redução de uma quantidade 2δ de cátions B^{3+} para o estado B^{2+} . Dito isso, o íon hidroxila (OH^-) presente no eletrólito intercala para a vacância de oxigênio, deixando, no eletrólito, o próton H^+ que se combina com outro íon hidroxila (OH^-), formando água. Enquanto, o íon O^{2-} se difunde na estrutura perovskita, preenchendo as vacâncias e promovendo a oxidação dos cátions B^{2+} para B^{3+} , conforme descrito na equação 15 (Muhammed Shafi, 2020):



Por sua vez, a Figura 7(b) apresenta um esquema da intercalação de íons de oxigênio em perovskitas com excesso de oxigênio. Nessa situação, o óxido de perovskita encontra-se, inicialmente, balanceado. O íon hidroxila (OH^-) se aproxima da estrutura da perovskita, de modo que O^{2-} se intercala para a superfície, resultando na oxidação dos cátions B^{3+} para o estado B^{4+} . Enquanto, o próton H^+ deixado no eletrólito se combina com outro íon hidroxila (OH^-), formando água, conforme descrito na equação 16 (Muhammed Shafi, 2020):



3.3.1.2. Famílias de perovskitas aplicadas em supercapacitores

Após o estudo precursor de Mefford et al. (2014), diversas outras composições de perovskitas vem sendo investigados para aplicação em eletrodos de pseudocapacitores. Dentre as características desejáveis para esses materiais (Jadhav, Mane e Shinde, 2020), destacam-se:

- Elevada área superficial específica;
- Boa distribuição e tamanho de poros;
- Baixo custo;
- Ser ecologicamente amigável;
- Boa condutividade iônica e elétrica.

A seguir, são apresentadas algumas famílias de perovskitas que apresentam boa relevância e contribuições para o campo de pesquisa de armazenamento de energia (Viswanath et al., 2024):

- **Perovskitas a base de lantânio** → Esse grupo se destaca pela elevada condutividade elétrica, estabilidade térmica, boa eficiência catalítica e pela possibilidade de obtenção a partir de diversas rotas de síntese;
- **Perovskitas a base de estrôncio** → Apresentam grande relevância, em virtude da abundância do estrôncio, ciclo de vida prolongado, elevada condutividade iônica e elétrica, bem como boas propriedades catalíticas;
- **Perovskitas a base de cério** → Se caracterizam, principalmente, pelo baixo custo e abundância. Além disso, o cério pode assumir estados variáveis de oxidação (Ce^{3+} ou Ce^{4+}), o que incrementa a concentração de vacâncias de oxigênio, promovendo, por consequência, maior difusão do oxigênio e maior capacitância do material;
- **Outros materiais** → Diversas pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de encontrar metais que possam apresentar características cada vez melhores. Portanto, perovskitas a base de outros metais, como: praseodímio (Pr), gadolínio (Gd), bário (Ba), ítrio (Y), entre outros, vem sendo investigadas e utilizadas para fins de armazenamento de energia.

A Tabela 2 apresenta alguns óxidos tipo perovskita aplicados como eletrodos em supercapacitores e suas respectivas performances.

Tabela 2 - Performance de alguns óxidos tipo perovskita aplicados como eletrodos em supercapacitores.

Material	Capacitância específica	Retenção de capacitância	Referência
LaFeO_3	241 F.g ⁻¹	92% (5.000 ciclos)	Zhang et al., 2020
LaCoO_3	215 F.g ⁻¹	97% (5.000 ciclos)	Moorthi et al., 2024
SrZrO_3	1226 F.g ⁻¹	65% (5.000 ciclos)	Bibi et al., 2019
SrTiO_3	592 F.g ⁻¹	99% (5.000 ciclos)	Tomar et al., 2019
CeCoO_3	128 F.g ⁻¹	79% (1.000 ciclos)	Hu et al., 2020
CeNiO_3	189 F.g ⁻¹	72% (1.000 ciclos)	Hu et al., 2020
BaMnO_3	433 F.g ⁻¹	104% (1.000 ciclos)	Rafique et al., 2021
NiMnO_3	99 F.g ⁻¹	77% (7.000 ciclos)	Kim et al., 2019

Fonte: Adaptado de Viswanath et al. (2024).

3.3.2. Perovskitas para OER

As perovskitas têm sido investigadas por diversos autores no campo da aplicação de eletrocatalisadores para OER, em virtude de suas boas propriedades eletrônicas, iônicas, magnéticas e catalíticas (Vazhayil et al., 2021).

O estudo pioneiro na utilização de óxidos tipo perovskita como eletrocatalisador para OER data do final dos anos 1970, marcando o início de investigações sistemáticas sobre seu desempenho eletroquímico (Matsumoto, Kurimoto e Sato, 1979). Uma das principais características desses materiais é a flexibilidade de composição e a possibilidade de produção de diferentes estruturas cristalinas através de substituições tanto no sítio A, quanto no sítio B, o que possibilita o controle sobre propriedades físico-químicas e eletroquímicas, ampliando seu potencial de aplicação (Iqra et al., 2026).

No mecanismo da reação de evolução de oxigênio (OER), o cátion do sítio B atua como o sítio ativo das reações. De modo que, as propriedades e a estrutura eletrônica do metal de transição que ocupa o sítio B influenciam fortemente a atividade catalítica do material (Xu et al., 2019).

A Tabela 3 apresenta a performance de algumas perovskitas reportadas na literatura.

Tabela 3 - Performance de alguns óxidos tipo perovskita aplicados como catalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER).

Material	Sobrepotencial a 10 mA.cm ⁻²	Referência
LaNiO ₃	380 mV	Arandiyani et al., 2021
LaCoO ₃	350 mV	Altaf et al., 2024
LaMnO ₃	430 mV	Han et al., 2015
La _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃	490 mV	Kotha et al., 2022
CaCoO ₃	260 mV	Li et al., 2019

Fonte: Adaptado de Iqbal et al. (2026).

3.3.3. Fatores de Influência nas Propriedades das Perovskitas

Existem estratégias que permitem impulsionar ou ajustar algumas propriedades das perovskitas, melhorando assim a performance durante sua aplicação. Algumas delas são discutidas a seguir.

3.3.3.1. *Dopagem do sítio A*

Essa dopagem consiste na substituição parcial de alguns cátions que ocupam o sítio A ($ABO_3 \rightarrow A_xA'_{1-x}BO_3$). De modo geral, as substituições (A') são feitas com metais terras raras com raio iônico similar e menor valência (Nan, Hu e Tian, 2019; Viswanath et al., 2024).

A dopagem introduz distorções estruturais que afetam o comprimento e o ângulo de ligação entre o cátion A e o oxigênio, o que tende a aumentar a condutividade elétrica e, então, incrementar as vacâncias de oxigênio. Além disso, essas distorções podem promover alterações no estado de oxidação dos cátions B (formando os pares B^{n+}/B^{n+1}), expandindo a janela de potencial na qual o eletrodo pode operar e aumentando a sua energia específica (Qian et al., 2024).

Do ponto de vista da aplicação em supercapacitor, Roy et al. (2021) avaliou a influência da dopagem do sítio A ao investigar a performance da perovskita $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$, obtendo uma capacitância específica de $393,5 \text{ F.g}^{-1}$ (com retenção de 87% após 5.000 ciclos), sendo sua performance eletroquímica superior a $LaMnO_3$ e a $SrMnO_3$.

Ademais, do ponto de vista da aplicação em catalisadores para OER, o sítio A geralmente não é considerado um sítio ativo que participa diretamente das reações envolvidas na OER. Contudo, esse tipo de dopagem pode contribuir indiretamente para uma melhor performance em termos de atividade catalítica. Como foi observado por Cheng et al. (2015) e Shin, Choi e Tak (2016) que, ao incorporarem Sr na estrutura $LaCoO_3$, obtiveram uma melhor performance.

3.3.3.2. *Dopagem do sítio B*

Essa dopagem consiste na substituição parcial de alguns cátions que ocupam o sítio B ($ABO_3 \rightarrow AB_xB'_{1-x}O_3$). Do ponto de vista da aplicação em supercapacitores, esse processo promove dois principais efeitos: (i) aumento da janela de potencial na qual o eletrodo consegue operar e (ii) incorporação de elementos com variáveis estados de oxidação, o que aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio, melhorando, assim, a performance do eletrodo (Nan, Hu e Tian, 2019; Qian et al., 2024).

Nesse sentido, Hadji et al., (2023) avaliou o efeito da dopagem do sítio B ao investigar a performance da perovskita $LaCo_{1-x}Zn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0,1$), de modo que o melhor desempenho foi obtido para $LaCo_{0,95}Zn_{0,05}O_3$ com uma capacitância específica de

300,5 F.g⁻¹ (com retenção de 86% após 5.000 ciclos), valor que foi quatro vezes superior ao material não dopado (LaCoO₃).

Do ponto de vista da aplicação em catalisadores para OER, o sítio B participa ativamente das reações envolvidas nesse mecanismo. Portanto, a sua dopagem é uma estratégia simples e eficiente de controlar as propriedades eletroquímicas do material.

Zhu, Y. et al. (2016) sintetizou SrCo_{0.95}Po_{0.05}O_{3-δ}, investigando o efeito da dopagem do sítio B sobre a atividade catalítica e a durabilidade do material para OER. Os autores observaram que, para gerar uma densidade de corrente de 10 mA.cm⁻², a perovskita dopada necessitou de 0,48 V, valor inferior a perovskita sem a dopagem com P. Além disso, o material dopado apresentou melhor condutividade elétrica e maior área superficial.

Existe ainda a possibilidade de dopagem simultânea dos sítios A e B, conforme feito por Rehman et al., (2020) que produziu a perovskita La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ como eletrodo de supercapacitor, na qual o sítio A era composto por lantânio (75%) e estrôncio (25%), enquanto o sítio B era composto por cromo (50%) e manganês (50%), obtendo uma capacitância específica de 752 F.g⁻¹. Além disso, a perovskita Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF), por sua vez, é conhecida por apresentar excelentes propriedades catalíticas para OER, tendo sido investigada por diversos autores (Chen et al., 2017; Fabbri et al., 2015; Shen et al., 2020; Suntivich et al., 2011).

3.3.3.3. Estequiometria

Assim como discutido na seção 3.3.1.1, para supercapacitores, a deficiência de oxigênio (ABO_{3-δ}), bem como o excesso de oxigênio (ABO_{3+δ}) afetam a performance do material. Mefford et al. (2014) foi o estudo precursor que demonstrou esse comportamento. Ao avaliar perovskitas do tipo LaMnO₃, os autores prepararam um material subestequiométrico (LaMnO_{2.91}), que apresentou capacitância específica igual a 609,8 F.g⁻¹, tendo melhor desempenho. E obtiveram o material com excesso de oxigênio (LaMnO_{3.09}) que obteve capacitância específica igual a 586,7 F.g⁻¹.

Do ponto de vista da OER, a presença de vacâncias de oxigênio nas perovskitas também influencia na performance do material, uma vez que ela interfere na sua reatividade superficial. A fim de investigar tais efeitos, Du et al. (2014) avaliou uma série de perovskitas não-estequiométricas CaMnO_{3-δ} (0 ≤ δ ≤ 0,5), tendo observado que CaMnO_{3-δ} com δ = 0,25 apresentou a melhor condutividade elétrica.

Para obtenção de materiais com deficiência de oxigênio, se utilizam, em geral, técnicas de pós-processamento, tais como: aquecimento a elevadas temperaturas em atmosfera com baixa pressão parcial de O_2 ou na presença de atmosfera redutora tal como H_2 (Viswanath et al., 2024).

3.3.3.4. *Rotas de síntese e morfologia do material*

A morfologia, que se relaciona diretamente com a rota de síntese empregada, influencia nas propriedades físicas, químicas, ópticas e térmicas das perovskitas produzidas. Existem diversas rotas de síntese que são utilizadas, dentre elas, vale citar: reação de estado sólido, sol-gel, co-precipitação, hidrotermal, solvothermal, síntese assistida por radiação microondas, método da gelatina, entre outras (Nan, Hu e Tian, 2019; Qian et al., 2024).

Visando a aplicação em eletrodos de supercapacitores e em eletrocatalisadores para OER, os autores têm preferido que a morfologia seja nanométrica, visto que elas apresentam maior estabilidade mecânica e térmica, bem como maior área superficial, facilitando a cinética da reação e melhorando tanto a capacitância específica, quanto a atividade catalítica (Liu et al., 2024). Exemplos de nanoestruturas encontradas na literatura são: nanoflores (Hu et al., 2021) e nanofibras (Hu et al., 2023).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese de óxidos

Os óxidos metálicos tipo perovskita foram sintetizados a partir dos reagentes descritos na Tabela 4 através do método da gelatina, conforme as metodologias adotadas por Aquino et al., (2012) e Silva (2021).

Quando comparado a outros métodos tradicionais, o método da gelatina apresenta algumas vantagens, tais como: maior rapidez, menor custo associado ao uso da gelatina comercial e menores temperaturas durante a síntese. Além disso, ele apresenta um reduzido impacto ambiental quando comparado aos métodos tradicionais de síntese de óxidos, uma vez que a gelatina é um biopolímero de origem natural, abundante e atóxico, atuando como agente complexante e formador de rede sem a necessidade do uso de solventes orgânicos agressivos ou reagentes altamente tóxicos. Esse aspecto contribui para a redução da geração de resíduos perigosos. (Aquino et al., 2012; Silva, 2017).

Tabela 4 - Reagentes utilizados no processo de síntese.

	Reagente	Fabricante	Pureza
$PrMO_3$ ($M = Co, Ni$)	Nitrato de Praseodímio III hexa hidratado	Aldrich Chem	99,9%
	Nitrato de Cobalto II hexa hidratado	Aldrich Chem	98%
	Nitrato de Níquel II hexa hidratado	Aldrich Chem	99,9%
$LaMO_3$ ($M = Co, Ni$)	Nitrato de Lantânio hexahidratado	Dinâmica	95%
	Nitrato de Cobalto II hexa hidratado	Dinâmica	98%
	Nitrato de Níquel II hexa hidratado	Dinâmica	98%
	Gelatina*	Comercial	-

*Comestível, incolor e sem sabor

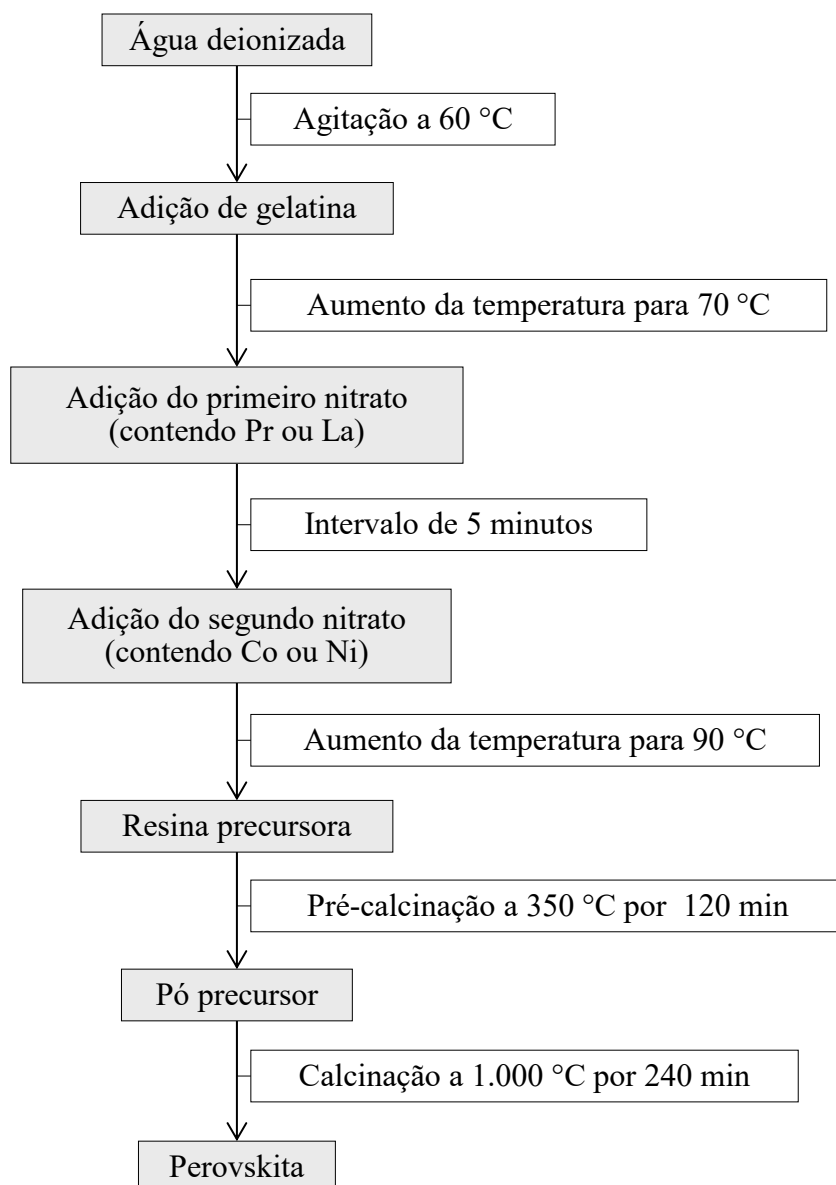
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Na preparação dos óxidos, utilizou-se 3 gramas de gelatina e calculou-se as respectivas massas para os nitratos. A Figura 8 apresenta um fluxograma experimental do processo de síntese.

Em um béquer contendo água deionizada já aquecida a cerca de 60°C e sob agitação constante, foi adicionada a gelatina. Após sua diluição, aumentou-se a temperatura para 70°C para adição dos nitratos, de modo que, primeiramente, foi adicionado o nitrato que contém o cátion metálico correspondente ao sítio A da perovskita (praseodímio ou lantânio) e, em seguida, o nitrato que contém o cátion metálico correspondente ao sítio B da perovskita (cobalto ou níquel), aguardando um intervalo de 5 minutos entre as adições para garantir a homogeneização do sistema. Com isso, a temperatura foi elevada para 90°C até a formação da resina.

Após a síntese de cada composto, as resinas foram, então, pré-calcinadas a 350 °C durante 120 minutos com uma razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, a fim de eliminar a matéria orgânica presente nas amostras. Os materiais resultantes foram, então, calcinados a 1.000 °C durante 240 minutos com razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, a fim de que haja a formação da estrutura cristalina desejada.

Figura 8 - Fluxograma experimental da síntese.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Com base na composição desejada para os materiais, as amostras foram nomeadas da seguinte forma:

P **1**

Onde:

P ou **L**: representa o elemento que ocupa o sítio A da perovskita (sendo P para praseodímio e L para lantânio);

1 ou 2: representa o elemento que ocupa o sítio B da perovskita (sendo 1 para o cobre e 2 para o níquel).

De modo que se obtém o seguinte conjunto de amostras, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Nomenclatura das amostras.

Nomenclatura da amostra	Sítio A da perovskita	Sítio B da perovskita	Composição final desejada
P1	Pr	Co	PrCoO ₃
P2		Ni	PrNiO ₃
L1	La	Co	LaCoO ₃
L2		Ni	LaNiO ₃

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

4.2. Preparação dos eletrodos

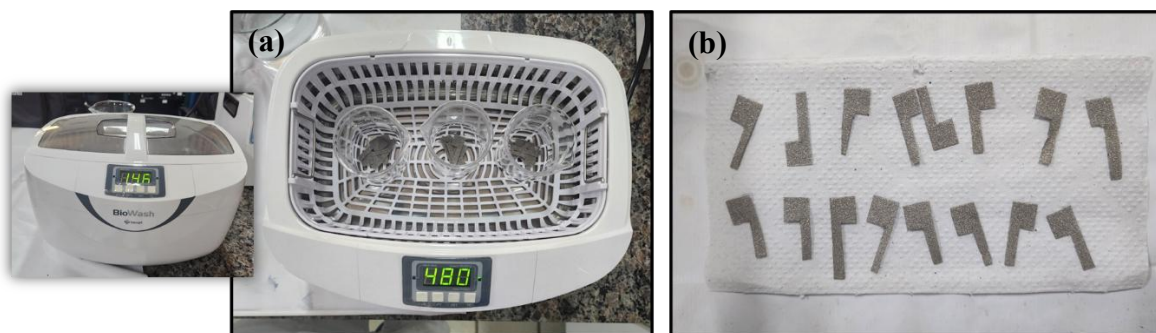
4.2.1. Limpeza das espumas de níquel

Para confecção dos eletrodos, foram utilizadas espumas de níquel que foram, inicialmente, cortadas com uma área geométrica de 1 cm² e, em seguida, submetidas a um processo de limpeza realizado com auxílio de um banho ultrassônico, cujo equipamento utilizado foi a Lavadora Ultrassônica BioWash STD fabricada pela Bio-Art. Esse processo se divide em três etapas:

- 1ª Etapa | Limpeza com ácido clorídrico 6 mol.L⁻¹ → As espumas de níquel foram imersas em um béquer contendo solução de ácido clorídrico (HCl) 6 mol L⁻¹ e submetidas a um banho ultrassônico por 16 minutos para remoção de impurezas e possíveis óxidos superficiais;
- 2ª Etapa | Limpeza com álcool isopropílico → As espumas de níquel foram transferidas para um béquer contendo álcool isopropílico e foram, então, submetidas a um banho ultrassônico com duração de 16 minutos;
- 3ª Etapa | Limpeza com água destilada → As espumas de níquel foram colocadas em um béquer contendo água destilada e submetidas novamente a um banho ultrassônico por 16 minutos.

Após as etapas descritas acima, as espumas foram dispostas em papel absorvedor para secagem durante cerca de 24 horas em condição ambiente. O procedimento experimental de limpeza pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 - Procedimento experimental de limpeza das espumas de níquel: (a) banho ultrassônico, (b) secagem em papel absorvedor.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

4.2.2. *Preparo da tinta dos catalisadores*

A tinta de catalisador foi preparada através de uma mistura contendo 80% do material ativo (óxidos tipo perovskita), 10% de agente condutor (grafeno reduzido) e 10% de PVDF (1,5%) dissolvido em NMP (n-metil-2-pirrolidona), e então, macerada até completa homogeneização. A Figura 10(a) apresenta o preparo da tinta e seu aspecto quando previamente macerada.

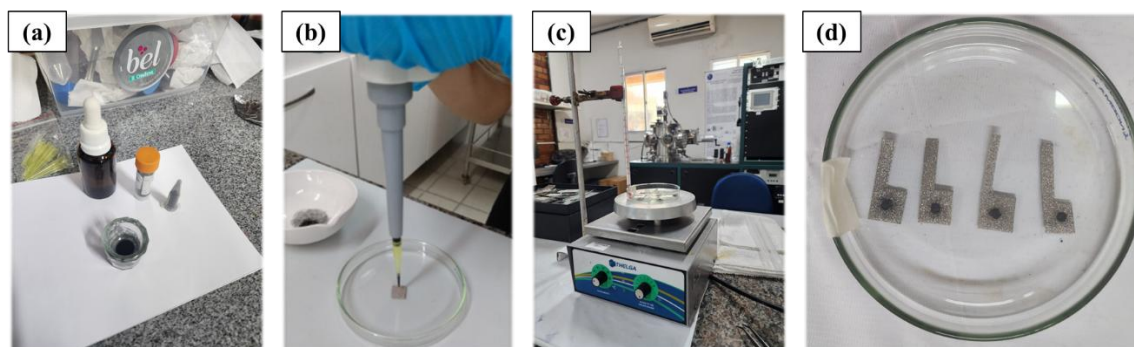
4.2.3. *Produção dos eletrodos*

Para a produção dos eletrodos, as espumas foram inicialmente pesadas e suas massas anotadas. Após o registro das massas, sobre cada espuma foi adicionada uma determinada quantidade da tinta (aproximadamente 10 μL por espuma) até que seu centro estivesse totalmente preenchido.

A espuma contendo a tinta então foi seca com auxílio da chapa de aquecimento a aproximadamente 80°C por 1 hora para secagem do material. Após esse processo, ela foi pesada novamente para obtenção da massa do material ativo.

A Figura 10 apresenta um esquema com as principais etapas do procedimento experimental para preparação dos eletrodos de trabalho.

Figura 10 - Procedimento experimental de produção dos eletrodos: (a) preparação da tinta, (b) deposição da tinta na espuma, (c) secagem, (d) eletrodos finalizados.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

4.3. Caracterização dos pós

4.3.1. Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para confirmar a formação da estrutura perovskita e identificar, se houver, a presença de outros compostos. As análises foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro da Rigaku, modelo Miniflex II, que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5418 \text{ \AA}$), localizado no Departamento de Física Teórica e Experimental da UFRN (DFTE/UFRN).

O equipamento foi operado em temperatura ambiente com tensão de 30 kV, corrente de 40 mA, passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 1 segundo e os ângulos de difração (2θ) foram escaneados no intervalo entre 20° e 80° .

4.3.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier foi realizada com o objetivo de verificar a presença de ligações metal-oxigênio. Para tanto, as amostras foram preparadas a partir de uma mistura do material investigado com o brometo de potássio (KBr). Em seguida, foram empastilhadas para a realização da análise, a qual foi feita no intervalo de 4.500 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O espectrofotômetro utilizado foi o IR Affinity1S, da Shimadzu, localizado no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) da UFPB.

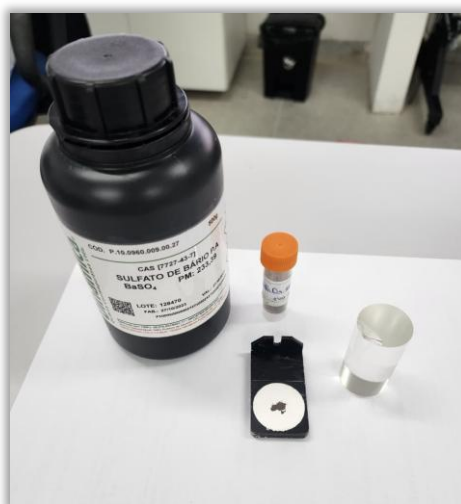
4.3.3. Espectrofotometria UV-Vis

A Espectrofotometria UV-Vis foi utilizada neste estudo para avaliação do band gap dos materiais. De maneira simplificada, o band gap pode ser entendido como a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução do material, sendo, portanto, um indicativo da sua condutividade elétrica.

Para tanto, foi utilizado o Espectrofotômetro na região do Ultravioleta, Visível e parte do Infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), fabricado pela Shimadzu, modelo UV-2600 localizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) no Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da UFPB. O equipamento opera na região entre 220 nm e 1400 nm com medidas de reflectância difusa.

Para essa análise, as amostras foram preparadas através da aplicação de uma pequena quantidade de material sobre uma camada de pó de sulfato de bário. Em seguida, o pó do material investigado é espalhado na forma de uma camada fina e uniforme através da utilização de um bastão de vidro. Os materiais utilizados na preparação da amostra e seu estado final para medição estão ilustrados na Figura 11.

Figura 11 - Materiais utilizados na preparação das amostras para análise de espectrofotometria UV-Vis.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A energia do band gap foi determinada por meio da elaboração do gráfico de Tauc, que se baseia na relação descrita pela equação 17 (Haryński et al., 2022; Makuła, Pacia e Macyk, 2018):

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. (17)}$$

Onde:

α é o coeficiente de absorção [m^{-1}];

h é a constante de Planck [equivalente a $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}$]

ν é a frequência da radiação incidente [Hz];

A é uma constante de proporcionalidade;

E_g é a energia do band gap [eV];

n depende do tipo de transição eletrônica [$n = 2$ para transição direta e $n = 1/2$ para transição indireta].

Para determinar o band gap a partir de dados de refletância, eles devem ser convertidos através função de Kubelka–Munk, conforme a equação 18 (Makuła, Pacia e Macyk, 2018).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Eq. (18)}$$

Onde:

R é a refletância difusa;

$F(R)$ é proporcional ao coeficiente de absorção óptica (α), assumindo espalhamento constante.

A função $F(R)$ é utilizada como equivalente ao coeficiente de absorção para a determinação da energia de band gap. De modo que, o valor de E_g foi obtido pela extrapolação linear da região de maior inclinação do gráfico $(F(R)h\nu)^n$ versus $h\nu$, até interceptar o eixo da energia (E_g).

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada a fim de analisar a morfologia e a porosidade das partículas. Para tanto, as amostras foram depositadas em fita adesiva de carbono e metalizadas com ouro e utilizou-se um microscópio eletrônico da marca

ZEISS, com tensão de 5 kV e magnitudes de resolução entre 5.000 e 10.000 vezes, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais (LCEM) da UFRN.

4.4. Caracterização eletroquímica

Todas as medidas eletroquímicas foram conduzidas utilizando um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT 204 conectado a um computador e controlado pelo software NOVA 2.1.4. Os eletrodos feitos com espuma de níquel e material ativo foram utilizados como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência do tipo Ag|AgCl|KCl_{sat} e um eletrodo auxiliar de platina, ambos da marca Metrohm, foram utilizados na montagem da célula, seguindo um sistema eletroquímico de três eletrodos, utilizando os seguintes eletrólitos: (a) KOH 3 mol.L⁻¹ para os ensaios voltados para aplicação em supercapacitor e (b) KOH 1 mol.L⁻¹ para os ensaios voltados para aplicação em reação de evolução de oxigênio. A Figura 12 ilustra o aparato experimental das análises eletroquímicas.

Figura 12 - Aparato experimental da caracterização eletroquímica.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

4.4.1. Supercapacitor

4.4.1.1. Voltametria cíclica (CV)

Para as medidas de voltametria cíclica, o potencial do eletrodo foi varrido ao longo do intervalo entre -0,20 V a 0,60 V versus Ag/AgCl para estudos comparativos e variando a

velocidade de varredura, que iniciou em 5 mV.s^{-1} e progrediu a uma taxa de duas vezes por ciclo até atingir a velocidade máxima de 80 mV.s^{-1} . Para cada amostra, foram realizadas três medidas por taxa de varredura, visando a obtenção do valor médio da capacitância específica e seu respectivo desvio padrão.

(a) Capacitância específica por CV

A capacitância específica (C_e) foi obtida através da equação 19 utilizando dados da voltametria cíclica, considerando a razão entre a carga armazenada (Q) e a massa ativa (m) multiplicada pelo potencial aplicado (V):

$$C_e = \frac{Q}{m \cdot V} \quad \text{Eq. (19)}$$

Sabendo que a corrente (I) corresponde à razão entre Q e o tempo (t), conforme a equação 20:

$$Q = I \cdot t \quad \text{Eq. (20)}$$

Substituindo a equação 20 na equação 19, tem-se a equação 21:

$$C_e = \frac{I \cdot t}{m \cdot V} \rightarrow C_e = \frac{I}{m \cdot \left(\frac{V}{t}\right)} \quad \text{Eq. (21)}$$

Isolando a corrente (I), obtém-se a equação 22:

$$I = C_e \cdot m \cdot \left(\frac{V}{t}\right) \quad \text{Eq. (22)}$$

Em voltametria cíclica, a corrente muda com a diferença de potencial (V_2 e V_1), logo, é preciso integrar a equação 22. O resultado dessa integração é apresentado nas equações 23 e 24:

$$\oint_{V_1}^{V_2} I(V) dV = \oint_{V_1}^{V_2} C_e \cdot m \cdot \left(\frac{V}{t}\right) dV, \text{ sendo } C_e, m \text{ e } \left(\frac{V}{t}\right) \text{ constantes} \quad \text{Eq. (23)}$$

$$\oint_{V_1}^{V_2} I(V) dV = C_e \cdot m \cdot \left(\frac{V}{t}\right) \cdot \oint_{V_1}^{V_2} dV \quad \text{Eq. (24)}$$

Sendo $[V_2 - V_1] \rightarrow \text{Carga}$ e $[V_1 - V_2] \rightarrow \text{Descarga}$. Portanto, nisso resultam as equações 25 e 26:

$$\oint_{V_1}^{V_2} I(V) dV = \left[C_e \cdot m \cdot \left(\frac{V}{t}\right) \cdot (V_2 - V_1) \right] - \left[C_e \cdot m \cdot \left(\frac{V}{t}\right) \cdot (V_1 - V_2) \right] \quad \text{Eq. (25)}$$

$$\oint_{V_1}^{V_2} I(V) dV = 2 \cdot C_e \cdot m \cdot \left(\frac{V}{t}\right) \cdot (V_2 - V_1) \quad \text{Eq. (26)}$$

Isolando o termo da capacitância específica (C_e), tem-se a equação 27:

$$C_e = \frac{\oint_{V_1}^{V_2} I(V) dV}{2 \cdot m \cdot \left(\frac{V}{t}\right) \cdot (V_2 - V_1)} \quad \text{ou} \quad C_e = \frac{\text{Área}}{2 \cdot m \cdot \left(\frac{V}{t}\right) \cdot (V_2 - V_1)} \quad \text{Eq. (27)}$$

Onde:

$\oint_{V_1}^{V_2} I(V) dV$ corresponde à integral da curva da voltametria cíclica [A.V], sendo equivalente à área contida na curva;

m é a massa ativa do material depositado na superfície da espuma de níquel [g];

$\left(\frac{V}{t}\right)$ é a velocidade de varredura aplicada [V.s^{-1}];

$[V_2 - V_1]$ é a diferença de potencial final e inicial [V].

(b) Lei de potência e o coeficiente b

O armazenamento de carga de um material pode ser dividido em dois componentes principais: (i) a contribuição faradaica que resulta do processo de transferência de carga nos átomos da superfície e (ii) a contribuição não faradaica ou capacitiva. Esses mecanismos de armazenamento podem ser investigados com base em medidas de voltametria cíclica para diferentes taxas de varredura, considerando a lei de potência descrita pela equação 28.

$$i_p = a v^b \quad \text{Eq. (28)}$$

Onde:

i_p é a corrente de pico [mA];

v é a taxa de varredura [mV.s⁻¹];

a e b são parâmetros ajustáveis.

Sendo esperado que o valor de b esteja dentro do intervalo de 0,5 a 1.

Se $b = 0,5$, têm-se um processo puramente faradaico controlado por difusão iônica, sugerindo que a inserção/desinserção de íons no interior da estrutura cristalina desempenha um papel fundamental para o armazenamento de carga, que é um comportamento típico de bateria. Nesse caso, a corrente de pico é proporcional ao quadrado da taxa de varredura ($i_p \propto v^{0,5}$), conforme a equação 29:

$$i_p = 0,446nFAC^o \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. (29)}$$

Onde:

n é o número de elétrons envolvidos na reação;

F é a constante de Faraday [equivalente a 96485 C.mol⁻¹];

A é a área superficial do eletrodo [cm²];

C^o é a concentração da espécie redox [mol.cm⁻²];

D é o coeficiente de difusão [cm².s⁻¹];

R é a constante universal dos gases [equivalente a 8,314 mol⁻¹.K⁻¹];

T é a temperatura [K].

Por outro lado, se $b = 1$, têm-se um processo puramente capacitivo e a corrente responde proporcionalmente a taxa de varredura ($i_p \propto v$), conforme a equação 30:

$$i = vC_dA \quad \text{Eq. (30)}$$

Onde C_d é a capacitância do material [F.cm⁻²].

E para valores dentro do intervalo ($0,5 < b < 1$), há um processo combinado com caráter difusivo e capacitivo.

Sabendo que o coeficiente b fornece informações sobre o mecanismo de armazenamento de carga predominante, é possível obtê-lo através da linearização da equação 28 com a aplicação do logaritmo, conforme equação 31. De modo que o valor de b corresponde ao coeficiente linear da curva $\log(i_p)$ versus $\log(v)$.

$$\log(i_p) = \log(a) + b \log(v) \quad \text{Eq. (31)}$$

4.4.1.2. *Carga e Descarga Galvanostática (GCD)*

Para as medidas de carga e descarga galvanostática (GCD), o eletrodo de trabalho foi carregado e depois descarregado a uma mesma magnitude de corrente de carga/descarga. Esse procedimento foi realizado em três ciclos a fim de se obter o resultado mais real possível. Dessa forma, considerando a equação 32, é possível determinar a capacitância para cada valor de densidade de corrente aplicado através das curvas de descarga obtidas.

$$C_e = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad \text{Eq. (32)}$$

Onde:

I é a corrente de carga/descarga utilizada nas medidas [A];

Δt é o tempo da descarga total [s];

m é a massa ativa do material no eletrodo [g];

ΔV é a janela de potencial [V].

4.4.2. *Reação de Evolução de Oxigênio (OER)*

4.4.2.1. *Voltametria de Varredura Linear (LSV)*

Foram realizados ensaios de Voltametria de Varredura Linear (LSV) com uma taxa de varredura de 5 mV.s^{-1} dentro do intervalo de potencial de 0 a 1,5 V versus Ag/AgCl.

Antes do início da LSV, o eletrodo de trabalho foi submetido a 20 ciclos de voltametria cíclica dentro do intervalo de potencial estudado, a fim de promover a ativação do eletrocatalisador. Além disso, também foi realizada uma medida de espectroscopia de impedância em potencial de circuito aberto para determinação da resistência da solução.

Os potenciais obtidos na LSV foram, então, corrigidos considerando a resistência do eletrólito a fim de compensar a queda ôhmica que é gerada durante a OER e também foram convertidos para terem como referência o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE), conforme a equação 33.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^0 + 0,059 \cdot pH \quad \text{Eq. (33)}$$

Onde:

E_{RHE} é o potencial corrigido em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio [V];

$E_{Ag/AgCl}$ é o potencial medido em relação ao eletrodo de Ag/AgCl [V];

$E_{Ag/AgCl}^0$ é o potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl em relação ao RHE [equivalente a 0,1975 V];

Por fim, os valores de sobrepotencial foram calculados conforme equação 34.

$$\eta = E_{RHE} - 1,23 \text{ V} \quad \text{Eq. (34)}$$

4.4.2.2. Área de Superfície Eletroquímica (ECSA)

Foram realizados ensaios de voltametria cíclica em uma região não faradaica em diferentes taxas de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 e 200 mV.s⁻¹) para determinação da capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}), que é obtida através do coeficiente angular da curva densidade de corrente de pico anódico versus taxa de varredura.

Uma vez obtidos os valores da C_{DL} , é possível estimar a área de superfície eletroquímica (ECSA) do material investigado, conforme a equação 35.

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_S} \quad \text{Eq. (35)}$$

Onde C_S é a capacitância específica (que, neste estudo foi adotada como 0,040 mF.cm⁻², valor médio da capacitância específica apresentada por eletrocatalisadores a base de óxidos de metais de transição em meio básico para a OER (Machado et al., 2024).

4.4.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

O ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi realizado na faixa de frequência 10^{-6} Hz a 0,01 Hz com uma amplitude de tensão de 15 V. Tendo por objetivo a modelagem de um circuito equivalente que fornece informações sobre o comportamento eletroquímico do material investigado.

Para tanto, foram conduzidas medidas em três valores de potencial: (i) 0,55 V versus Ag/AgCl, (ii) 0,60 V versus Ag/AgCl e (iii) 0,65 V versus Ag/AgCl.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos pós

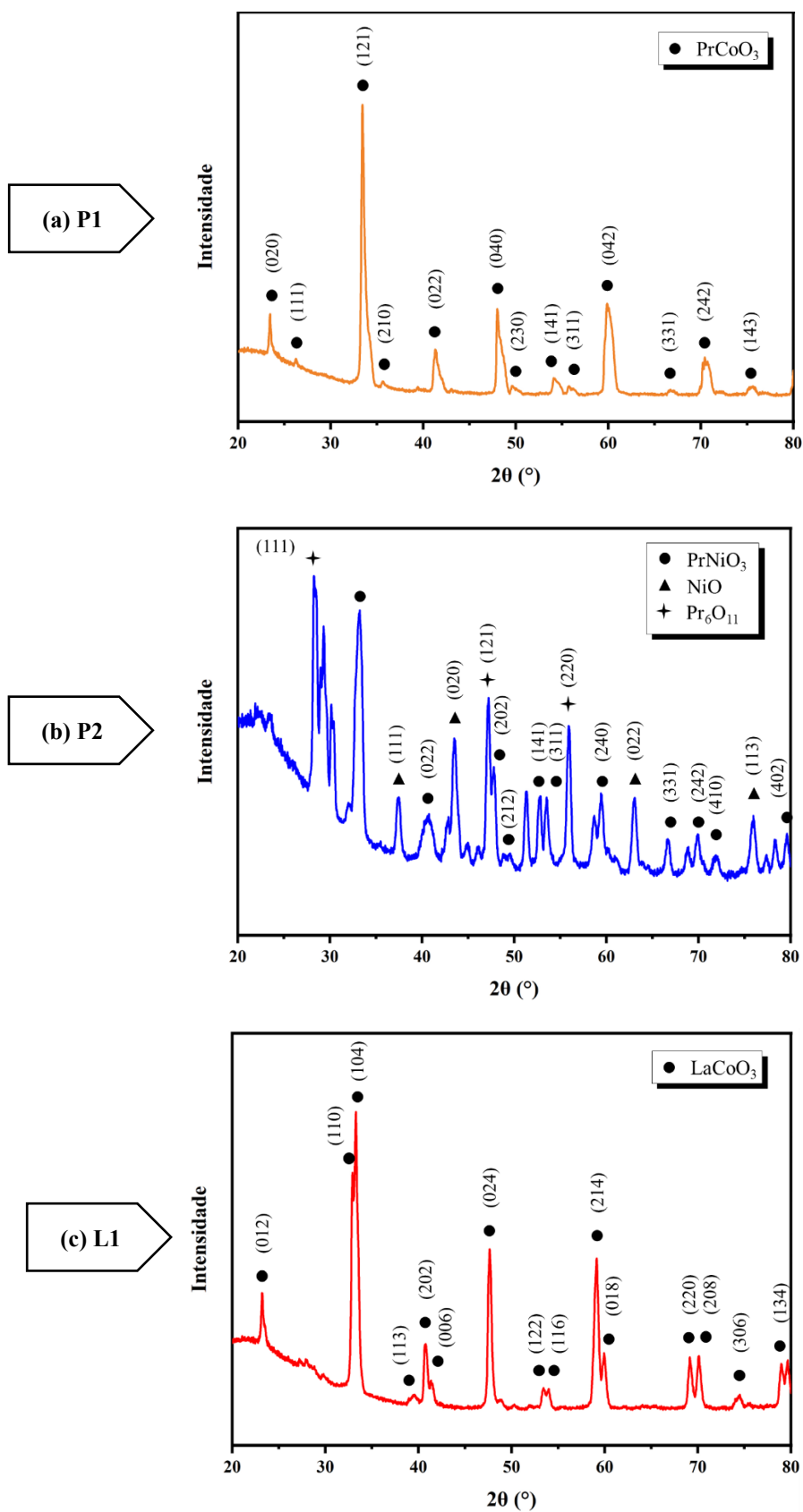
5.1.1. Difração de Raios-X

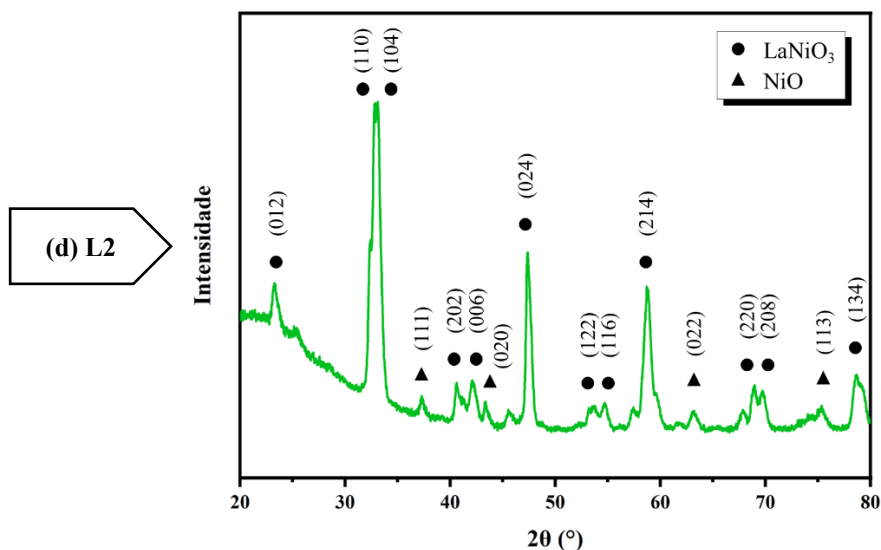
Para compreender a estrutura cristalina das amostras de perovskitas do tipo PrMO_3 e LaMO_3 (sendo $M = \text{Co}$ ou Ni), foi realizada a difração de raios-X. Os padrões obtidos para os pós cerâmicos estão ilustrados na Figura 13.

A Figura 13(a) apresenta o difratograma da amostra PrCoO_3 , no qual se confirma a formação da estrutura perovskita monofásica através de comparação com cartas de referência presentes na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), especificamente aquela de código 230645. Além disso, o padrão indica a formação de estrutura cristalina com simetria ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$), o que também foi observado por outros autores (Ahmed e Choi, 2023; Aquino et al., 2012; Panfilov et al., 2020; Shu et al., 2024)

Por sua vez, a Figura 13(b) representa o difratograma da amostra PrNiO_3 , cujos picos característicos indicam a formação de estrutura tipo perovskita com simetria ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$) de acordo com a carta de referência 174246-ICSD. Observa-se ainda a formação, em menor proporção, da fase NiO através dos picos localizados em $2\theta = 37,3^\circ$; $43,4^\circ$; $63,0^\circ$ e $75,6^\circ$ que estão conforme a carta padrão 112324-ICSD. Também há presença da fase Pr_6O_{11} , referente aos picos $2\theta = 28,3^\circ$; $47,2^\circ$ e $58,4^\circ$ de acordo com a carta padrão JCPDS 42-1121. Resultados similares foram observados por outros autores (Aquino et al., 2012; Kim et al., 2024; Li et al., 2023).

Figura 13 - Padrões de difração de raios-X das amostras (a) P1, (b) P2, (c) L1, (d) L2.





Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A Figura 13(c) apresenta o padrão de difração da amostra de LaCoO₃. De acordo com a carta padrão 17668-ICSD, o material é monofásico, com todos os picos atribuídos a estrutura perovskita do LaCoO₃. A presença de picos bifurcados próximos a 32°, 60° e 70° juntamente com os picos de grande intensidade em 32,9° (110) e 33,3° (104) são indicativos característicos da estrutura romboédrica – grupo espacial *R3c* (Sadabadi et al., 2021).

Já, na Figura 13(d), observa-se o padrão de difração referente a amostra LaNiO₃, no qual os picos característicos estavam de acordo com a carta de referência 434014-ICSD, indicando formação da estrutura cristalina tipo perovskita com simetria romboédrica (grupo espacial *R3c*), de forma análoga ao que foi discutido por outros autores (Hao et al., 2022; Yao et al., 2023). Além disso, nota-se a presença de uma fase secundária referente ao óxido de níquel (NiO), de acordo com a carta de referência 112324-ICSD.

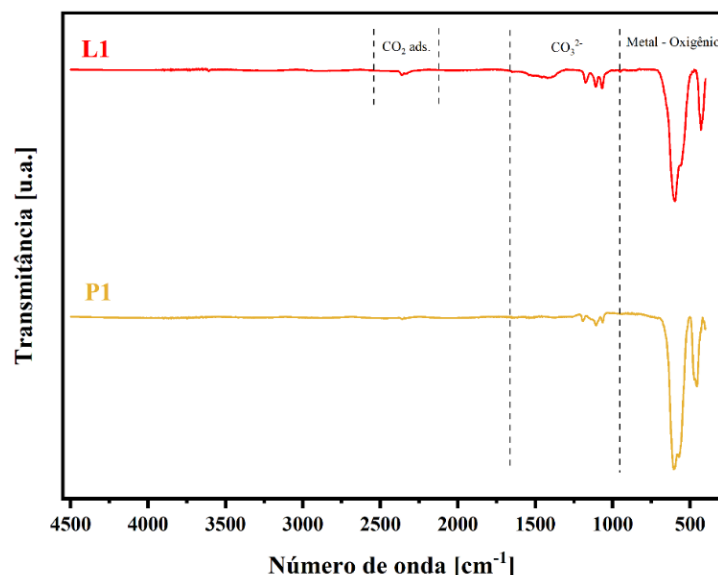
5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras P1 e L1 são ilustrados na Figura 14.

Quanto à amostra L1, observa-se a presença de uma banda em torno de 430 cm⁻¹, a qual pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação La-O. Enquanto, a banda em torno de 598 cm⁻¹ está associada a vibração de estiramento da ligação Co-O do octaedro CoO₆ presente na perovskita LaCoO₃ que compõe essa amostra. Uma banda semelhante a um ombro (em 557 cm⁻¹) indica uma estrutura com menor simetria (estrutura romboédrica,

conforme observado no DRX), devido ao alongamento assimétrico da ligação Co-O nos octaedros CoO_6 da perovskita (Muhumuza et al., 2020).

Figura 14 - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras P1 e L1.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Nota-se ainda a presença de pequenas bandas de absorção na região entre 1000-1100 cm^{-1} , que, conforme reportado por Peng et al. (2016), Muhumuza et al. (2020), e Alharbi et al. (2025), está associada a presença de carbonatos resultantes da facilidade de adsorção de água e CO_2 atmosférico sob condições ambiente para perovskitas a base de metais terras raras, tais como *La* e *Pr*. Além destas, observam-se bandas referentes a adsorção de CO_2 atmosférico (em torno de 1400 cm^{-1} e 2355 cm^{-1}) (Muhumuza et al., 2020)

Os espectros das amostras P1 e L1 se assemelham devido à similaridade estrutural. Portanto, de maneira análoga, na curva da amostra P1, se verificam bandas de absorção relacionadas Co-O em torno de 606 cm^{-1} e a carbonatos superficialmente adsorvidos entre 1000-1100 cm^{-1} . Além destas, tem-se uma banda em torno de 457 cm^{-1} relacionada a ligação Pr-O (Baladi, Dawi e Salavati-Niasari, 2023; Tang et al., 2023).

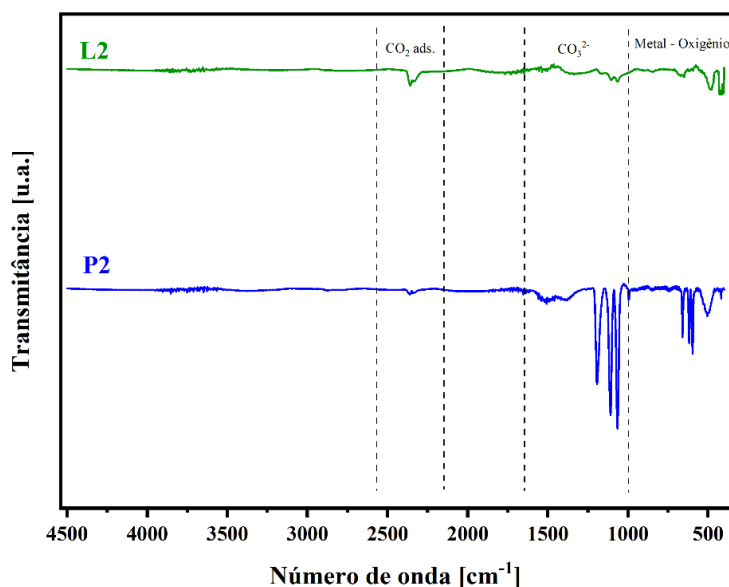
A Figura 15, por sua vez, apresenta os espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras P2 e L2.

Quanto à amostra L2, observa-se a presença de três bandas de absorção na faixa entre 400 e 1000 cm^{-1} , sendo elas: (i) 420 cm^{-1} e 484 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento da

ligação La-O, (ii) 673 cm^{-1} relacionada à ligação Ni-O. Analogamente, o material P2, apresentou bandas de absorção em torno de 500 cm^{-1} que se refere a vibração da ligação Pr-O, bem como picos em 600 cm^{-1} , 620 cm^{-1} e 660 cm^{-1} que se encontram dentro do intervalo de vibrações associadas à ligação Ni-O (Chowdhury et al., 2024; Iqbal et al., 2022).

Além disso, ambas apresentaram bandas de absorção em torno de 2300, as quais estão associadas com a adsorção de CO_2 atmosférico. Bem como bandas na região entre 1000-1600 cm^{-1} que se relaciona com a adsorção de CO_2 e água e a formação de carbonetos adsorvidos superficialmente (Alharbi et al., 2025; Iqbal et al., 2022; Muhumuza et al., 2020; Peng et al., 2016).

Figura 15 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para as amostras P2 e L2.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

E, portanto, a análise de FTIR evidenciou a presença de bandas de absorção das principais ligações metal-oxigênio (Pr-O, La-O, Co-O, Ni-O) presentes nas famílias de perovskitas que estão sendo avaliadas nessa pesquisa.

5.1.3. Espectrofotometria UV-Vis

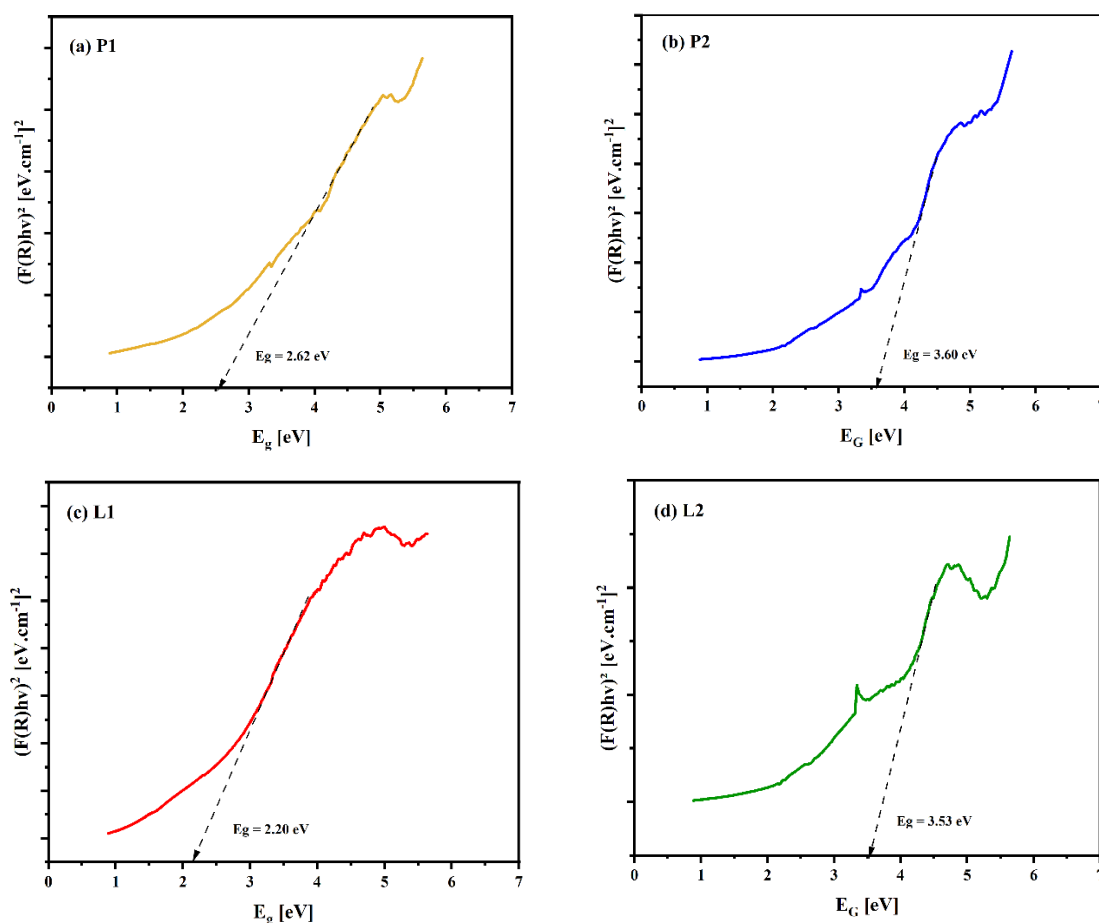
Os materiais avaliados foram submetidos à radiação com comprimento de onda variando entre 220 e 1400 nm com o objetivo de determinar os seus espectros de reflectância difusa e, a partir da equação de Kubelka-Munk e do método de Tauc, os valores de band gap,

considerando a natureza de transição eletrônica direta, que é característica dessas perovskitas, conforme reportado na literatura (Aslam et al., 2024; Chen et al., 2022; Sasikala et al., 2026).

A Figura 16 exibe os perfis de energia de band gap e os valores obtidos foram de aproximadamente:

- *Amostra P1* → 2,62 eV;
- *Amostra P2* → 3,60 eV;
- *Amostra L1* → 2,20 eV;
- *Amostra L2* → 3,53 eV.

Figura 16 - Perfis de energia de band gap dos materiais: (a) P1, (b) P2, (c) L1 e (d) L2.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Tais valores estão em concordância com aqueles encontrados na literatura para perovskitas com a composição investigada neste estudo (Aslam et al., 2024; Chen et al., 2022; Sasikala et al., 2026).

Observando-se os resultados, nota-se a formação de dois grupos distintos com base no metal que ocupa o sítio B das perovskitas. De modo que as amostras com sítio B ocupado por Co (P1 e L1) obtiveram os menores valores de band gap: 2,20 eV (para L1) e 2,62 eV (para P1). Enquanto aquelas com sítio B ocupado por Ni (P2 e L2) apresentaram os maiores valores de band gap: 3,53 eV (para L2) e 3,60 eV (para P2). Tal comportamento deve-se à semelhança estrutural e de bandas eletrônicas entre as amostras que compõem cada um dos grupos.

Além disso, vale salientar que, no caso de P2 e L2, a presença das fases secundárias pode ter influenciado na obtenção de valores mais altos. Notadamente, o óxido de níquel (NiO), que está presente em ambas as amostras, é conhecido por apresentar um elevado band gap, variando entre 3,6 e 4,0 eV, de acordo com Mustafa et al. (2017).

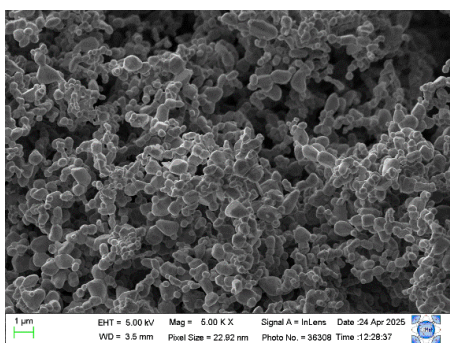
Tratando-se da aplicação em eletrodos de supercapacitores ou eletrocatalisadores para OER, menores valores de band gap sugerem uma maior facilidade de transporte eletrônico, o que tende a favorecer os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Desse modo, os resultados indicam que, entre os materiais investigados, L1 e P1 tendem a apresentar características eletrônicas mais favoráveis para tais aplicações.

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da

Figura 17 a Figura 20 correspondem as amostras P1, P2, L1 e L2, respectivamente, com a mesma magnitude de ampliação (5.000 vezes).

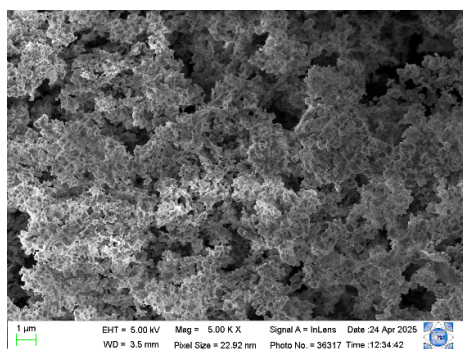
Figura 17 – (a) Micrografia eletrônica de varredura e (b) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para a amostra P1.



Elemento	Composição em massa [%]	Composição atômica [%]
Pr	77,86	38,79
Co	7,51	8,95
O	11,56	50,71

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

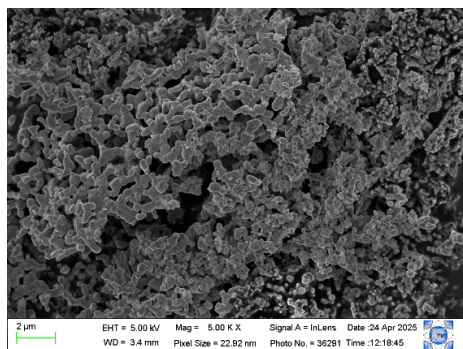
Figura 18 – (a) Micrografia eletrônica de varredura e (b) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para a amostra P2.



Elemento	Composição em massa [%]	Composição atômica [%]
Pr	72,19	31,90
Ni	13,10	13,90
O	13,76	53,54

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

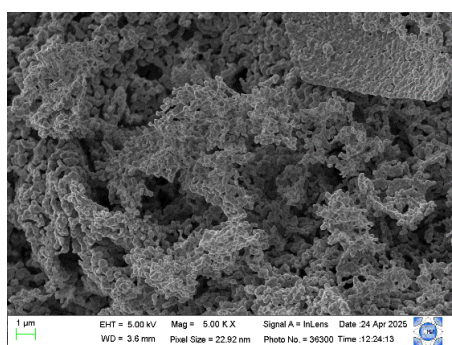
Figura 19 – (a) Micrografia eletrônica de varredura e (b) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para a amostra L1.



Elemento	Composição em massa [%]	Composição atômica [%]
La	78,16	38,46
Co	6,31	7,31
O	12,33	52,68

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 20 – (a) Micrografia eletrônica de varredura e (b) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para a amostra L2.



Elemento	Composição em massa [%]	Composição atômica [%]
La	71,75	29,60
Ni	10,17	9,93
O	16,43	58,87

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

As micrografias revelam um certo grau de porosidade em todas as amostras, o que pode estar associado ao método de síntese. Uma vez que a gelatina contém grande

quantidade de matéria orgânica, a qual, ao ser removida durante o processo de calcinação, deixa espaços vazios, favorecendo a formação de poros (Silva, 2017). Nota-se também uma morfologia composta por partículas de ordem micrométrica, com formação de alguns aglomerados, o que se deve possivelmente à temperatura de calcinação (1.000 °C) que pode ter promovido maior grau de sinterização.

Na micrografia da amostra L2, percebe-se uma morfologia mais heterogênea com a presença de aglomerados de maiores dimensões intercalados com regiões porosas, o que pode ser atribuído à presença de fases cristalinas secundárias (no caso, NiO) que influenciaram no crescimento das partículas. De maneira análoga, para a amostra P2, a presença de fases secundárias (NiO + Pr₆O₁₁) pode ter influenciado na formação de uma microestrutura mais fragmentada.

E, por fim, através da análise qualitativa por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), confirma-se a presença dos elementos de Pr, La, Co, Ni e O, que são constituintes dos pós.

5.2. Caracterização eletroquímica - Supercapacitor

5.2.1. Voltametria Cíclica (CV)

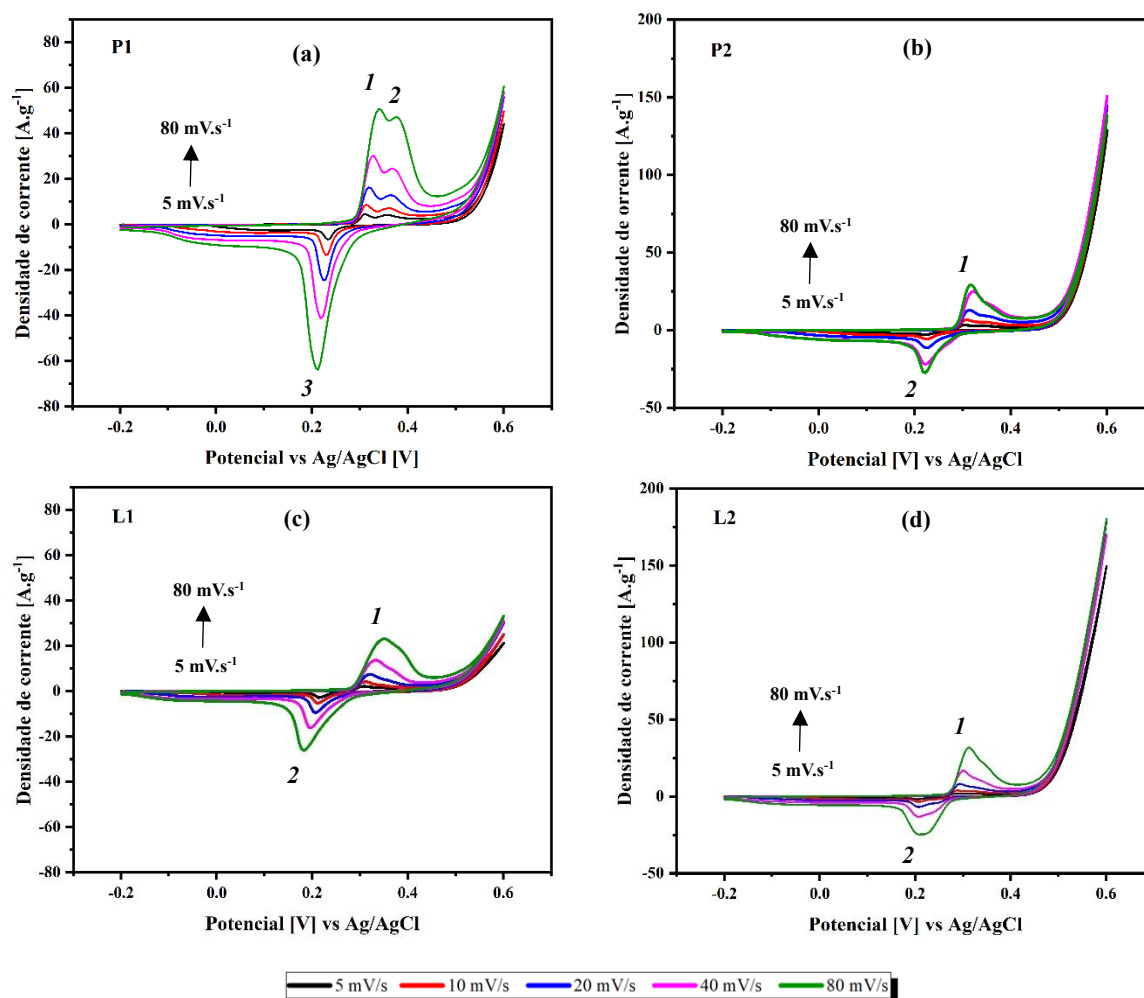
O desempenho eletroquímico das amostras de perovskitas foi, inicialmente, investigado através dos ensaios de voltametria cíclica (CV) na janela de potencial de -0,2 a 0,6 V versus Ag/AgCl. A Figura 21 apresenta as curvas de CV para as amostras: (a) P1, (b) P2 (c) L1 e (d) L2 em diferentes taxas de varredura 5, 10, 20, 40 e 80 mV.s⁻¹ através de uma janela de potencial fixa.

Através das curvas de CV, nota-se que os eletrodos se comportam como pseudocapacitores, uma vez que as curvas apresentam formato não-retangular e existem picos oxidativos e redutivos proeminentes, indicando a ocorrência de reações de oxirredução entre o material ativo na superfície do eletrodo e o eletrólito através de um processo faradaico.

Observa-se que, com o aumento da taxa de varredura, a magnitude da densidade de corrente se eleva, indicando que os materiais têm uma boa resposta corrente-tensão e possível reversibilidade das reações eletroquímicas. Também não há alteração no formato dos voltamogramas, o que demonstra a rápida difusão e migração dos íons eletrolíticos, sendo um indicativo da boa performance capacitiva dos materiais analisados como eletrodos.

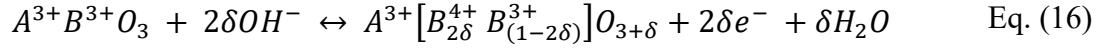
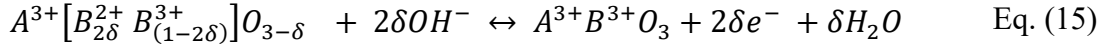
Além disso, à medida que a taxa de varredura cresce, os picos anódicos (oxidação) mudam em direção a potenciais mais positivos, enquanto os picos catódicos (redução) se deslocam para potenciais mais negativos, em virtude do efeito de polarização dos eletrodos.

Figura 21 - Voltanogramas em diferentes taxas de varredura para (a) P1, (b) P2, (c) L1 e (d) L2.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

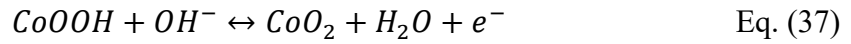
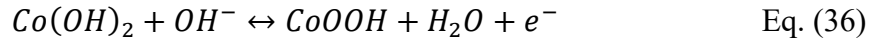
Baseado no que foi descrito previamente por outros autores (Chen et al., 2021; Guo et al., 2020; Mefford et al., 2014; Zhu, L. et al., 2016), o mecanismo de armazenamento de carga para perovskitas em meio alcalino (KOH) é mediado pela intercalação de íons de oxigênio, seguindo as equações 15 e 16 apresentadas na seção 3.3.1.1 desse trabalho. Portanto, os processos de oxirredução observados nos voltamogramas da Figura 21 podem ser explicados conforme segue:



Onde A representa Pr ou La, e B representa Co ou Ni.

Fazendo uma análise mais detalhada, pode-se inferir que:

- Eletrodos P1 → Há a formação de três picos bem definidos, de modo que, à medida que se varia a taxa de varredura, eles podem ser observados em pico 1 (anódico | entre 0,31 V ~ 0,34 V), pico 2 (anódico | entre 0,36 V ~ 0,38 V) e pico 3 (catódico | entre 0,21 V ~ 0,23 V). Esses picos podem ser associados às reações de oxirredução do Co para os pares de oxidação Co^{2+}/Co^{3+} , estando de acordo com o que foi observado por outros autores (Luo et al., 2024; Tripathi et al., 2022). A presença de um segundo pico anódico (pico 2), pode estar associada aos pares de oxidação Co^{3+}/Co^{4+} (conforme equação 4) ou estar associada à formação de óxidos superficiais que podem resultar nas reações descritas nas equações 36 e 37 (Vats et al., 2022):

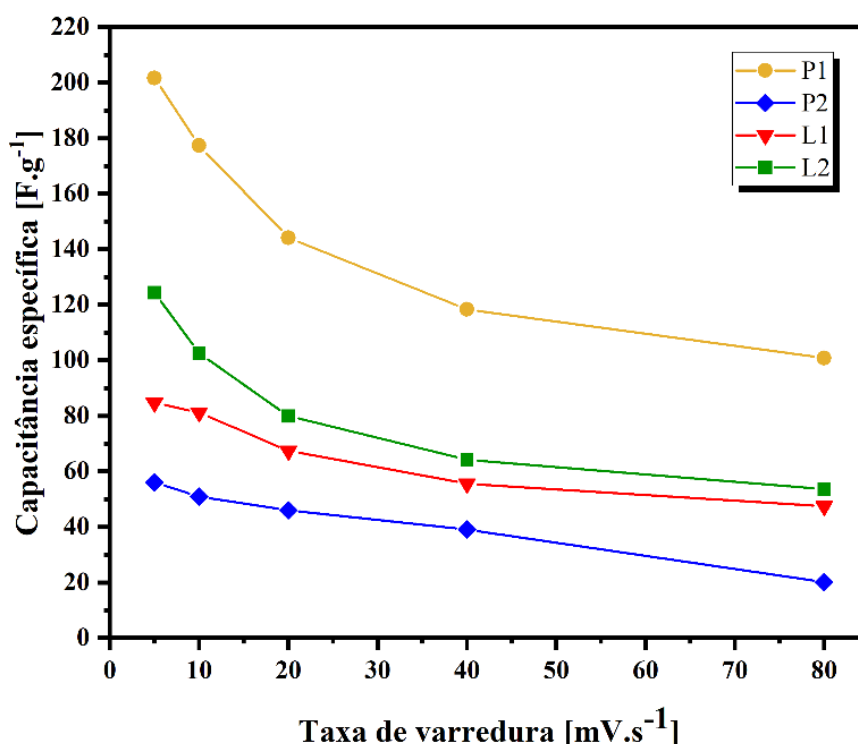


- Eletrodos P2 → Nesse caso, observa-se a formação de dois picos redox bem definidos, os quais podem ser observados entre 0,30 V ~ 0,32 V (pico 1 | anódico) e entre 0,21 V ~ 0,22 V (pico 2 | catódico) conforme a taxa de varredura se altera. Eles correspondem ao processo de oxirredução do Ni com relação aos pares Ni^{2+}/Ni^{3+} .
- Eletrodos L1 → Nesses eletrodos, nota-se a presença de dois picos, que, com a variação da taxa de varredura, podem ser observados nos seguintes intervalos: pico 1 (anódico | entre 0,30 V e 0,35 V) e pico 2 (catódico | entre 0,18 V ~ 0,22 V). Os picos encontrados se relacionam com a oxirredução do Co na forma de Co^{2+}/Co^{3+} , conforme já reportado na literatura (Guo et al., 2020; Vats et al., 2022).
- Eletrodos de L2 → Observa-se a presença de dois picos bem definidos, mesmo com o aumento da taxa de varredura, são eles: pico 1 (anódico | 0,28 V ~ 0,31 V) e pico 2 (catódico | 0,20 V ~ 0,22 V). Esses picos estão associados às reações de oxirredução

do Ni (nos pares $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$), o que corrobora com o que foi discutido por outros autores (Hao et al., 2022; Harikrishnan e Bose, 2019)

As capacitâncias específicas de cada material foram calculadas conforme a equação 27 (descrita na seção 4.4.1.1) a partir dos dados de seus respectivos voltanogramas. A Figura 22 ilustra os valores obtidos por material e por taxa de varredura.

Figura 22 - Capacitância específica dos materiais para as diferentes taxas de varredura.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Evidencia-se que a capacitância específica tende a diminuir com o aumento da taxa de varredura. Isso acontece, pois, em baixas taxas de varredura, há um intervalo de tempo maior para a difusão dos íons do eletrólito através do material ativo, resultando em uma melhor performance em termos de armazenamento de carga. Contudo, ao passo que se eleva a taxa de varredura, o tempo de difusão dos íons do eletrólito e sua interação com o material ativo se tornam limitadas, o que se reflete em menores capacitâncias (Hu et al., 2021; Tripathi et al., 2022).

A Tabela 6, por sua vez, apresenta os valores calculados de capacitância específica para os materiais estudados, em função da taxa de varredura.

Tabela 6 – Valores médios de capacitância específica e seus respectivos desvios padrões para os materiais conforme voltametria cíclica (CV).

Taxa de varredura [mV.s ⁻¹]	Capacitância específica [F.g ⁻¹]			
	P1	P2	L1	L2
5	201,62 ± 2,68	56,00 ± 0,69	84,70 ± 3,16	124,36 ± 11,88
10	177,30 ± 0,72	50,94 ± 0,41	81,16 ± 0,71	102,56 ± 5,80
20	144,13 ± 1,26	46,09 ± 0,25	67,18 ± 0,23	79,91 ± 1,50
40	118,31 ± 1,40	39,01 ± 0,39	58,74 ± 2,26	64,25 ± 0,83
80	100,80 ± 1,46	20,19 ± 0,13	49,24 ± 0,96	53,56 ± 0,97

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Com base nos valores da Tabela 6, calculou-se a retenção de capacitância entre 5 e 80 mV.s⁻¹ conforme a equação 38. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 7.

$$Retenção = \frac{C_e(80 \text{ mV.s}^{-1})}{C_e(5 \text{ mV.s}^{-1})} \cdot 100\% \quad \text{Eq. (38)}$$

Tabela 7 - Retenção de capacitância entre 5 e 80 mV.s⁻¹ para os materiais investigados.

Material	Retenção de capacitância
P1	50,00 %
P2	36,05 %
L1	58,13 %
L2	43,07 %

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

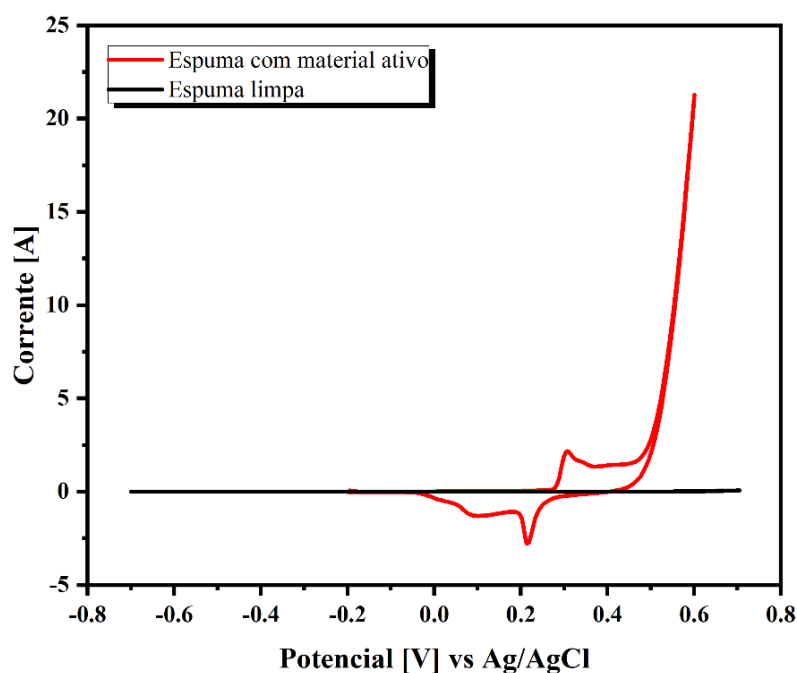
Como pode ser observado, P1 foi o material que apresentou o melhor desempenho em termos de capacitância específica, com pequenos desvios em relação ao valor médio e retenção de capacitância de 50,00% para o intervalo analisado. Enquanto o eletrodo P2 apresentou o desempenho menos satisfatório, estando de 3 a 5 vezes menor que P1, além de apresentar a menor retenção de capacitância (36,05%) dentre todos os materiais. Isso se deve, provavelmente, a presença de múltiplas fases em P2 (perovskita + NiO + Pr₆O₁₁), que

interferem na estabilidade, na condutividade e na disponibilidade de sítios ativos do material, comprometendo suas propriedades eletroquímicas no campo de armazenamento de energia.

Para os materiais que contém as perovskitas com sítio A sendo *La* (L1 e L2), nota-se que o eletrodo L2 obteve uma melhor performance eletroquímica ao longo das taxas de varredura analisadas, apesar de apresentar, de modo geral, os maiores desvios padrões e uma menor retenção de capacitância (43,07%). Nesse material, houve a identificação da fase secundária NiO que pode ter trazido instabilidade estrutural à medida que a velocidade de varredura aumenta, mas que é conhecida por possuir boas propriedades eletroquímicas associadas a disponibilidade dos pares redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, contribuindo, então, em conjunto com a fase perovskita para um melhor armazenamento de carga.

Vale mencionar que, conforme avaliado nesse estudo através do voltamograma apresentado na Figura 23 e corroborado por outros autores (Araújo et al., 2019), a espuma de níquel utilizada na construção dos eletrodos tem contribuição insignificante para os valores calculados de capacitância específica, uma vez que a área sob a curva da espuma de Ni é muito pequena quando comparada ao material ativo.

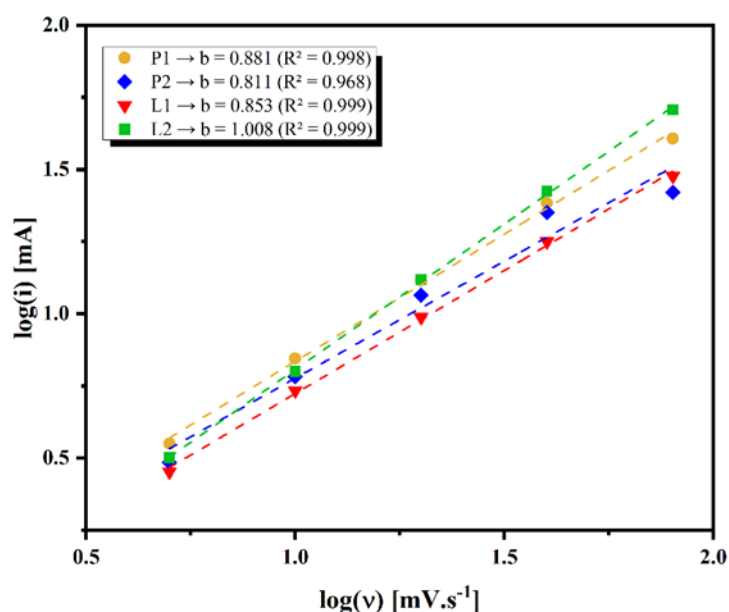
Figura 23 - Comparativo de curvas de voltametria cíclica da espuma de níquel limpa e com material ativo em 5 mV.s^{-1} .



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Considerando os picos anódicos, obteve-se o valor do coeficiente b conforme metodologia descrita na seção 4.4.1.2. Tais valores, junto de seus respectivos ajustes lineares, estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Medidas do coeficiente b para os materiais investigados.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Nota-se que, para todos os materiais investigados, o coeficiente b apresentou valores superiores a 0,8, com os ajustes lineares apresentando coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,96, indicando uma boa confiabilidade estatística. Indicando a presença de um processo combinado, no qual o mecanismo de armazenamento de carga se dá tanto pela adsorção superficial dos íons OH^- presentes no eletrólito (processo capacitivo), quanto pela intercalação dos íons para o interior do eletrodo (processo difusivo)

Por se tratar de valores de b próximos a 1, são um indicativo de que o armazenamento de carga é predominantemente controlado por processos capacitivos e, portanto, superficiais rápidos e com baixa limitação por difusão iônica, um comportamento que confirma o caráter supercapacitivo desses materiais.

Vale ressaltar que os materiais que obtiveram os maiores valores do coeficiente b foram também os que apresentaram as maiores capacitâncias específicas: P1 (201,62 F.g^{-1} em 5 mV/s e $b = 0,881$) e L2 (124,36 F.g^{-1} em 5 mV/s e $b = 1,008$), o que sugere que fato do

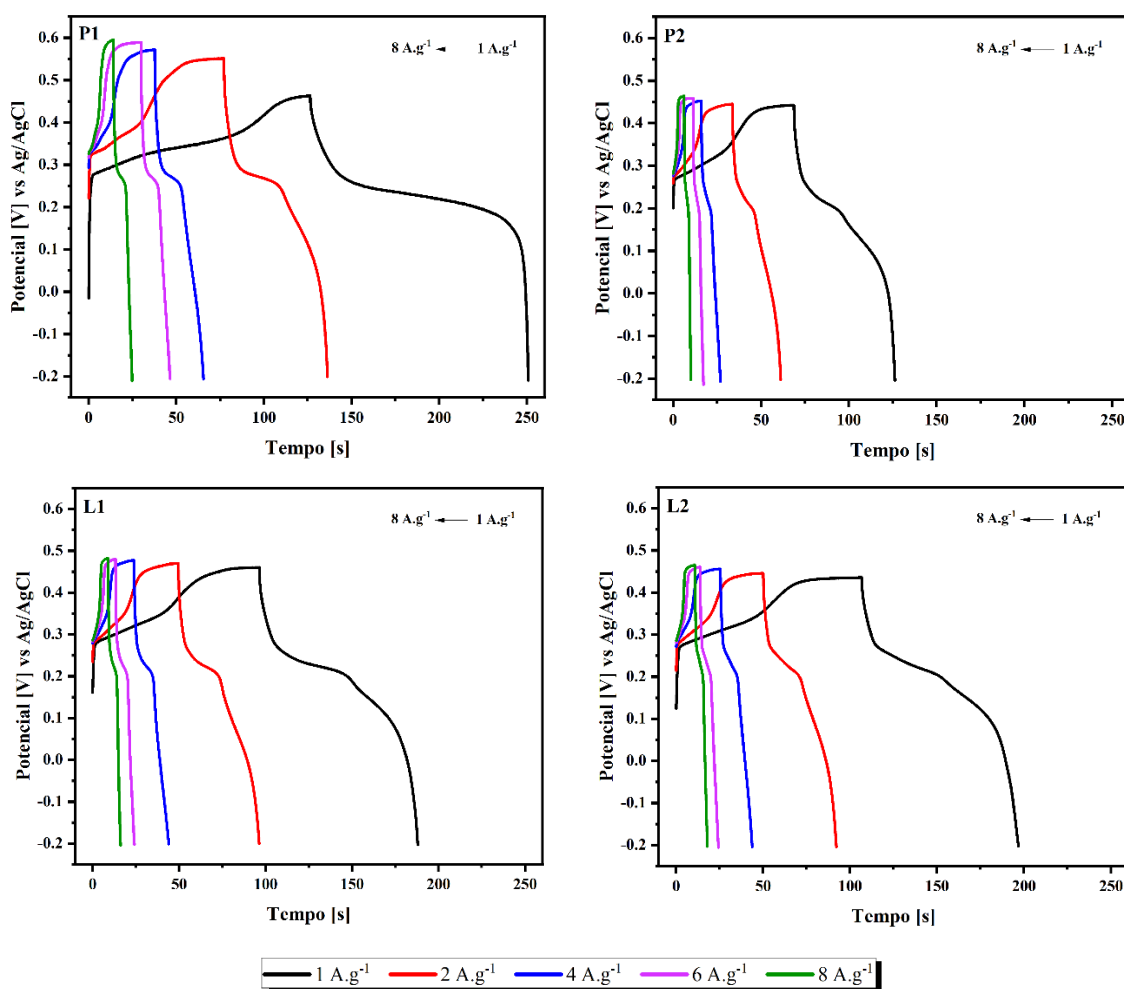
mecanismo predominante ser um processo superficial rápido e não limitado por difusão contribui para uma melhor performance em termos de capacitância.

Além disso, esses resultados sugerem que os materiais possuem boas propriedades eletroquímicas (rápida resposta e boa disponibilidade de sítios ativos) e estruturais (boa distribuição de poros) que são favoráveis para aplicações em eletrodos de supercapacitores.

5.2.2. Carga e Descarga Galvanostática (GCD)

Os materiais também foram investigados através de ensaios de carga e descarga galvanostática no intervalo de potencial compreendido entre -0,20 e 0,60 V versus Ag/AgCl em diferentes densidades de corrente (1, 2, 4, 6 e 8 A.g⁻¹). A Figura 25 apresenta as curvas de GCD para as amostras: (a) P1, (b) P2 (c) L1 e (d) L2.

Figura 25 - Curvas de carga/descarga em diferentes densidades de corrente para: (a) P1, (b) P2, (c) L1 e (d) L2.



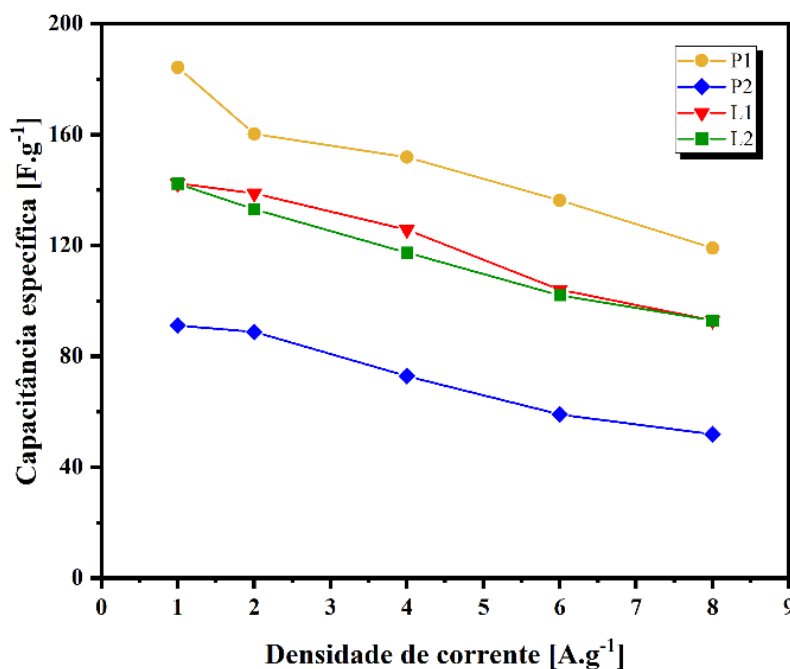
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Observando-se as curvas da Figura 25, nota-se que elas apresentam um perfil não-linear com platôs bem definidos durante as etapas de carga e descarga. Tal comportamento é indicativo do mecanismo de carga do tipo pseudocapacitivo e sugere a ocorrência de processos faradaicos reversíveis associados a reações de oxirredução na superfície e/ou no volume do material ativo.

No caso dos materiais estudados que contém perovskitas com metais de transição capazes de sofrer variações de estado de oxidação, esse comportamento pode estar relacionado às transições envolvendo $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ou $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$.

As capacitâncias específicas dos materiais foram estimadas conforme a equação 32 (descrita na seção 4.4.2) a partir dos dados de suas respectivas curvas de carga/descarga. A Figura 26 ilustra os valores obtidos por material e por densidade de corrente, onde evidencia-se que a máxima capacitância específica está associada a menor densidade de corrente. Isso acontece, pois, em uma menor densidade de corrente, as reações faradaicas e não faradaicas tem tempo para ocorrer e os íons do eletrólito podem, então, interagir com as espécies presentes na interface eletrodo/eletrólito. Isso se reflete também em maiores tempos de descarga, conforme pode ser observado na Figura 25.

Figura 26 - Capacitância específica para diferentes densidades de corrente.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Contudo, à medida que a densidade de corrente aumenta, há uma rápida redução nos tempos de carga/descarga associada a uma diminuição da capacitância específica, o que se deve a uma limitação no mecanismo de difusão de íons e, portanto, uma menor área do eletrodo (e, conseqüentemente, uma menor quantidade de sítios ativos) consegue ser acessada pelos íons OH^- presentes no eletrólito.

A Tabela 8 evidencia os valores numéricos calculados para a capacitância específica dos materiais investigados em diferentes densidades de corrente.

Tabela 8 – Valores médios de capacitância específica e seus respectivos desvios padrões para os materiais conforme carga e descarga galvanostática (GCD).

Densidade de corrente [A.g^{-1}]	Capacitância específica [F.g^{-1}]			
	P1	P2	L1	L2
1	$184,27 \pm 2,94$	$90,75 \pm 1,69$	$142,47 \pm 2,93$	$142,29 \pm 1,51$
2	$160,27 \pm 2,82$	$88,80 \pm 0,70$	$138,85 \pm 2,40$	$133,11 \pm 0,89$
4	$151,85 \pm 1,09$	$72,86 \pm 0,25$	$125,64 \pm 1,81$	$117,37 \pm 0,50$
6	$136,27 \pm 0,54$	$59,02 \pm 0,30$	$104,01 \pm 0,74$	$102,02 \pm 0,25$
8	$119,08 \pm 0,42$	$51,88 \pm 0,33$	$92,90 \pm 0,54$	$92,92 \pm 0,38$

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Com base nos valores da Tabela 8, foi calculada a retenção de capacitância entre 1 e 8 A.g^{-1} conforme a equação 39. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 9.

$$\text{Retenção} = \frac{C_e(8 \text{ A.g}^{-1})}{C_e(1 \text{ A.g}^{-1})} \cdot 100\% \quad \text{Eq. (39)}$$

Tabela 9 - Retenção de capacitância entre 1 e 8 A.g^{-1} para os materiais investigados.

Material	Retenção de capacitância
P1	64,62%
P2	57,17%
L1	65,21%
L2	65,30%

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Fazendo um comparativo das perovskitas com sítio A ocupado por *Pr* (P1 e P2), nota-se que o eletrodo P1 apresentou o melhor desempenho dentre todos os materiais

investigados com pequenos desvios padrões ao longo desse intervalo de densidade de corrente, o que se reflete também aos maiores tempos de descarga que podem ser observados nas curvas da Figura 25.

Enquanto, o eletrodo P2 apresentou o desempenho menos satisfatório dentre os materiais investigados, com capacitância específica na ordem da metade de P1. E com o menor valor de retenção de capacitância (57,17%). Tal comportamento pode ser resultante da complexidade associada à presença de múltiplas fases secundárias no material, as quais podem interferir na estabilidade estrutural e na reversibilidade das reações, afetando, assim, o mecanismo de armazenamento do material e seu desempenho à medida que há um aumento na densidade de corrente.

Por outro lado, as perovskitas com sítio A ocupado por *La* (L1 e L2) demonstraram comportamento muito semelhante entre si ao longo da faixa de densidade de corrente investigada, possuindo também valores muito próximos em termos de capacitância específica, tempo de carga/descarga e retenção de capacitância (ambos na ordem de 65%).

Embora, na amostra L2, tenha se observado a presença de uma fase secundária (NiO), percebe-se que não houve prejuízo quanto ao desempenho eletroquímico. Uma vez que ela pode ter atuado de maneira sinérgica com a perovskita para o mecanismo de armazenamento e, possivelmente, ela se encontra em pequenas proporções, dado que os picos referentes ao NiO nos difratogramas (Figura 13) demonstraram uma intensidade bem reduzida em relação aos picos característicos da estrutura perovskita.

5.2.3. *Comparativo com a literatura*

Para fins comparativos, a Tabela 10 lista o desempenho eletroquímico de alguns eletrodos para supercapacitores constituídos por perovskitas contendo metais terras raras.

Avaliando materiais análogos presentes na literatura, nota-se que os eletrodos produzidos nessa pesquisa apresentam resultados competitivos.

Quanto à família de perovskitas com sítio A ocupado por Pr ($P1 \rightarrow \text{PrCoO}_3$ e $P2 \rightarrow \text{PrNiO}_3/\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{NiO}$), percebe-se que P1 obteve capacitância específica igual a $184,27 \text{ F.g}^{-1}$ (para 1 A.g^{-1}), valor que é superior àquele obtido por Luo et al. (2024) para o mesmo material puro na mesma densidade de corrente. No entanto, esse resultado é ainda inferior ao que foi observado por Tripathi et al. (2022), que obteve um valor excelente de 557 F.g^{-1} (para 1 A.g^{-1}) e 88% de retenção após 10.000 ciclos. Por sua vez, o eletrodo P2 apresentou uma menor performance, na ordem de $90,75 \text{ F.g}^{-1}$ (para 1 A.g^{-1}).

Tabela 10 – Desempenho eletroquímico de eletrodos de perovskitas baseadas em metais terras raras.

Material	Capacitância específica [F.g⁻¹]	Referência
PrCoO ₃	119 F.g ⁻¹ em 1 A.g ⁻¹	Luo et al., 2024
GdCoO ₃	196 F.g ⁻¹ em 1 A.g ⁻¹	Luo et al., 2024
PrCoO ₃	557 F.g ⁻¹ em 1 A.g ⁻¹	Tripathi et al., 2022
LaCoO ₃	225 F.g ⁻¹ em 1,75 A.g ⁻¹	Vats et al., 2022
LaCoO ₃ /rGO	317 F.g ⁻¹ em 1,75 A.g ⁻¹	Vats et al., 2022
LaCoO ₃	95,8 F.g ⁻¹ em 1 A.g ⁻¹	Hu et al., 2021
LaNiO ₃	116,3 F.g ⁻¹ em 1 A.g ⁻¹	Hu et al., 2021
LaNiO ₃	166,5 F.g ⁻¹ em 1 A.g ⁻¹	Hao et al., 2022
LaNiO ₃	47,8 F.g ⁻¹ em 10 mV.s ⁻¹	Qayyum et al., 2023
PrCoO₃	184,27 F.g⁻¹ em 1 A.g⁻¹	Este trabalho
PrNiO₃/Pr₆O₁₁/NiO	90,75 F.g⁻¹ em 1 A.g⁻¹	Este trabalho
LaCoO₃	142,47 F.g⁻¹ em 1 A.g⁻¹	Este trabalho
LaNiO₃/NiO	142,29 F.g⁻¹ em 1 A.g⁻¹	Este trabalho

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Quanto à família de perovskitas com sítio A ocupado por La (L1 → LaCoO₃ e L2 → LaNiO₃/NiO), evidencia-se que L1, cuja capacitância específica foi de 142,47 A.g⁻¹ (para 1 A.g⁻¹), teve uma resposta intermediária àquelas obtidas por Hu et al. (2021) e Vats et al. (2022). O material L2, por outro lado, apresentou capacitância específica igual a 142,29 F.g⁻¹ (para 1 A.g⁻¹), que é superior ao que foi reportado por Hu et al. (2021) e Qayyum et al. (2023) para essa mesma composição. Sendo L2 competitivo com o eletrodo elaborado por Hao et al. (2022), que utilizou como material ativo nanopartículas de LaNiO₃ obtidas através da rota sol-gel.

Além disso, acerca dos materiais investigados nessa pesquisa, destacam-se os seguintes pontos de contribuição científica:

- O emprego de uma rota de síntese mais simples, de menor custo e de baixo impacto, que se utiliza da gelatina (um biopolímero natural e atóxico) como agente complexante e formador de rede para a produção de óxidos tipo perovskita da família de *La* e *Pr* aplicados em supercapacitores. Tendo sido obtidos materiais

que apresentaram um bom desempenho em termos de capacitância específica quando comparados àqueles encontrados na literatura sintetizados por outras rotas convencionais predominantes, tais como sol-gel (Hao et al., 2022), eletrofiação (Hu et al., 2021; Luo et al. 2024), hidrotermal (Tripathi et al., 2022) e solvotermal (Vats et al., 2022);

- A utilização do óxido de grafeno reduzido (rGO) como agente condutor para a preparação da tinta do eletrocalisador, que pode ter impulsionado a condutividade elétrica dos materiais, melhorando, assim, a sua capacitância específica. Efeito semelhante foi observado por Vats et al. (2022), que, ao comparar o material puro (LaCoO_3) com o composto ($\text{LaCoO}_3/\text{rGO}$), obteve uma melhora significativa em termos de capacitância específica;
- A investigação da perovskita do tipo PrNiO_3 como material de eletrodo de supercapacitor, visto que esse é um material pouco explorado na literatura dentro dessa área de aplicação.

5.3. Caracterização eletroquímica - OER

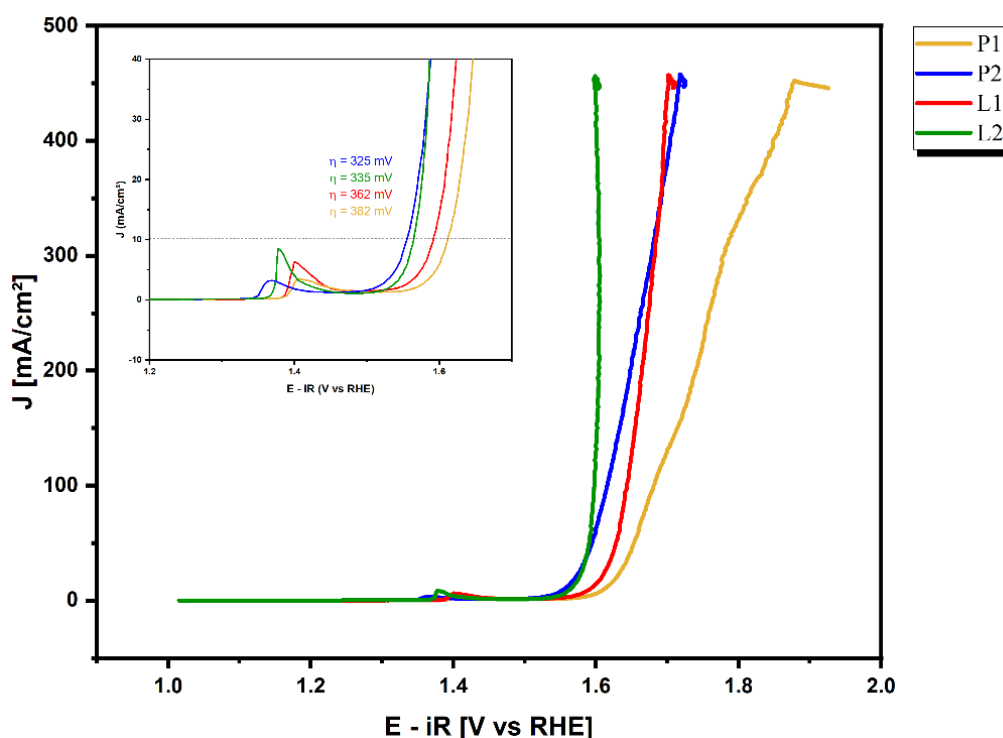
A atividade catalítica dos materiais foi, inicialmente, investigada através dos ensaios de voltametria de varredura linear (LSV) a uma taxa de 5 mV.s^{-1} na janela de potencial compreendida entre 0 e 1,5 V versus Ag/AgCl. As curvas resultantes para os materiais investigados (P1, P2, L1 e L2) são apresentadas na Figura 27.

Para gerar uma densidade de corrente de $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, as amostras atingiram os seguintes valores de sobrepotencial: 382 mV para P1, 325 mV para P2, 362 mV para L1 e 335 mV para L2., o que, de acordo com a literatura (Tahir et al., 2017), são indicativos de valores excelentes para eletrocatalisadores de OER.

Sendo as amostras P2 e L2 as que apresentaram os melhores resultados. Nota-se, portanto, que as famílias de perovskitas com sítio B ocupado por Ni (P2 e L2) se sobressaíram, mesmo apresentando os maiores valores de band gap (o que pode ser interpretado, indiretamente, como um indicativo de menor condutividade). Então, esse melhor desempenho de P2 e L2 se justifica pelo fato de que a presença de Ni e NiO em meio alcalino favorece a formação de espécies NiOOH , que são muito ativas para OER. Além disso, a mudança de fase de NiO para NiOOH , implica em alteração no estado de oxidação do níquel de Ni^{2+} para Ni^{3+} , reduzindo o seu band gap e favorecendo a ocorrência das etapas reacionais que compõem a OER (Fernández et al. 2024).

Portanto, infere-se que a presença de fases secundária, notadamente NiO que é tido como um material com boa atividade eletrocatalítica para OER, não prejudicou o desempenho dos materiais investigados.

Figura 27 – Voltametria de varredura linear (LSV) para os materiais investigados em taxa de 5 mV.s⁻¹.



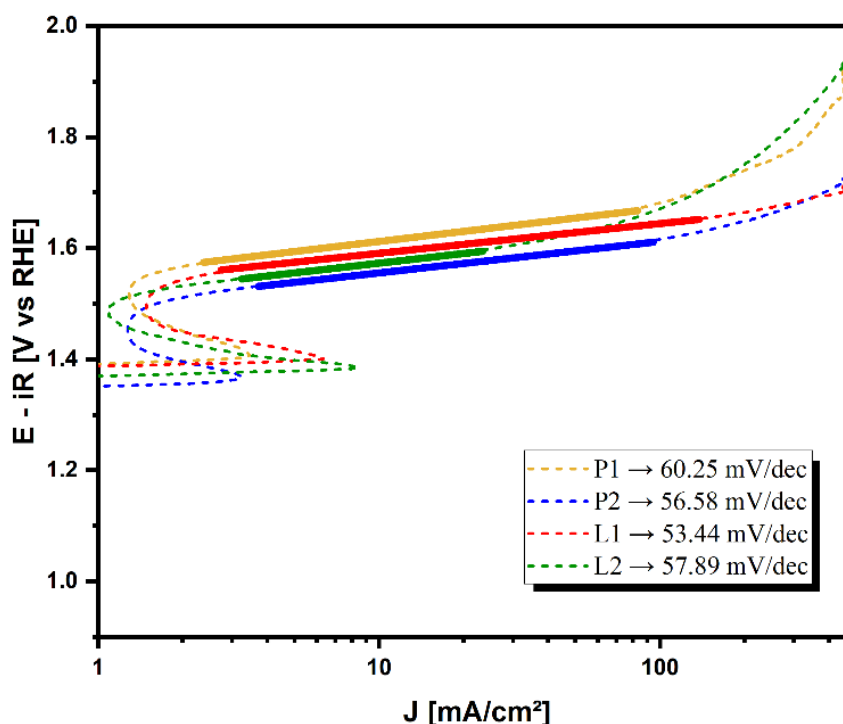
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A partir dos resultados da LSV, é possível analisar as inclinações da curva de Tafel, conforme ilustra a Figura 28. A inclinação da curva de Tafel se relaciona com a eficiência de resposta do eletrodo a variações no potencial aplicado. De modo que, uma menor inclinação indica que o material necessita de um sobrepotencial menor para alcançar maiores valores de densidade de corrente e, portanto, é mais eficiente na reação de evolução de oxigênio.

Por meio das curvas da Figura 28, percebe-se que as amostras apresentam inclinações próximas e, portanto, tem comportamento cinético semelhante. Esses valores (na ordem de 53 a 60 mV.dec⁻¹) são indicativos que o mecanismo determinante para a velocidade das reações está relacionado à transferência de elétrons e formação de intermediários (como:

MO ou MOOH). Ademais, as amostras L1 e P2 apresentaram menores valores de inclinação Tafel e, portanto, tem melhor cinética.

Figura 28 - Inclinações de Tafel para os materiais P1, P2, L1 e L2.



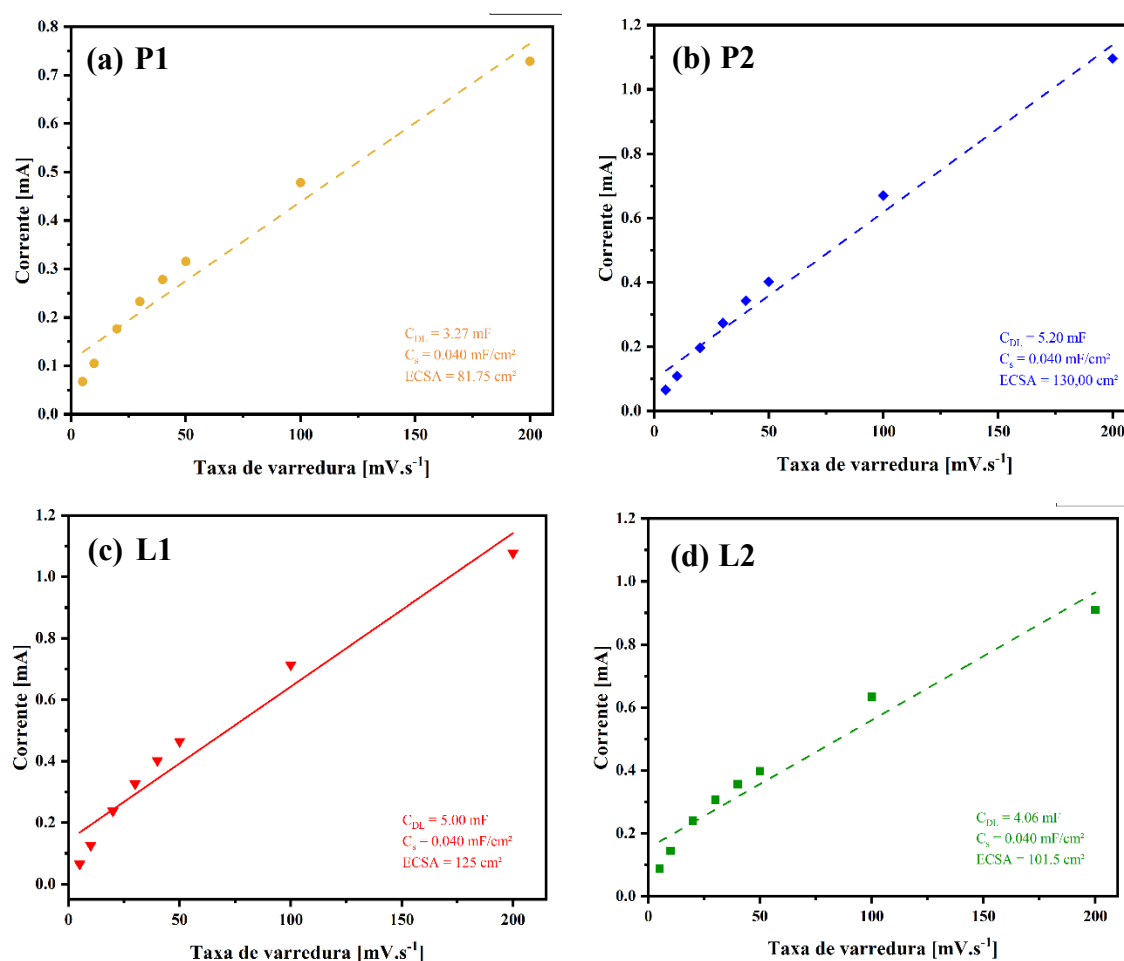
Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL}) foi estimada a partir dos dados de voltametria cíclica com taxas de varredura variando entre 5 e 200 mV.s^{-1} em uma região não faradaica. A Figura 29 apresenta o ajuste linear da curva corrente de pico anódico versus taxa de varredura para os materiais investigados, através do qual se obtém C_{DL} . E a Tabela 11 traz os valores obtidos para C_{DL} e ECSA.

Nota-se que as amostras P2 e L1 apresentam os maiores valores de C_{DL} , e, portanto, possuem maior capacidade de armazenamento de carga através do efeito da dupla camada elétrica. Além disso, elas apresentam as maiores ECSA's, indicando que elas possuem maior disponibilidade de sítios ativos, o que pode contribuir com uma melhor atividade catalítica.

Além disso, percebe-se que P1 foi a amostra que apresentou o maior sobrepotencial, a maior inclinação de Tafel e a menor ECSA. Fatores que, conjuntamente, corroboram para um desempenho menos satisfatório.

Figura 29 – Ajuste linear da curva corrente de pico anódica em função da taxa de varredura para as amostras: (a) P1, (b) P2, (c) L1 e (d) L2.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

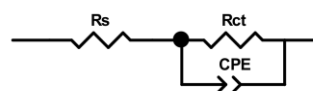
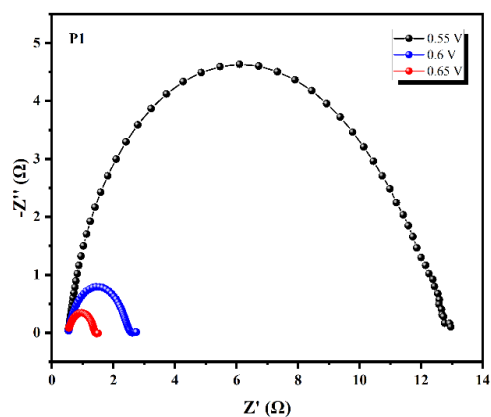
Tabela 11 - Valores de capacitância de dupla camada elétrica (C_{DL}) e área de superfície eletroquímica (ECSA) para os materiais investigados.

Material	C_{DL} [mF]	ECSA [cm ²]
P1	3,27	81,75
P2	5,20	130,00
L1	5,00	125,00
L2	4,06	101,50

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

A Figura 30 até a Figura 33 apresentam os gráficos de Nyquist e os circuitos equivalentes para as amostras P1, P2, L1 e L2, respectivamente.

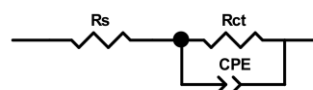
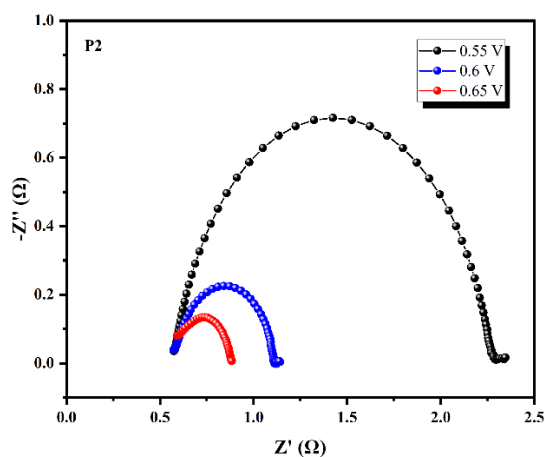
Figura 30 – Gráfico de Nyquist e circuito equivalente para a amostra P1.



Potencial [V]	R_s [Ω]	R_{CT} [Ω]	C_{DL} [mF]
0,55	0,4907	11,81	14,76
0,60	0,5468	1,915	9,17
0,65	0,3985	0,41889	9,86

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

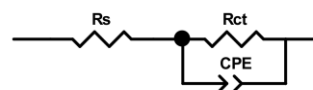
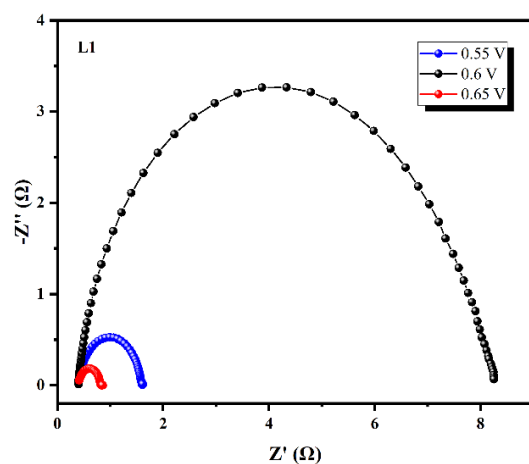
Figura 31 – Gráfico de Nyquist e circuito equivalente para a amostra P2.



Potencial [V]	R_s [Ω]	R_{CT} [Ω]	C_{DL} [mF]
0,55	0,5792	1,689	8,03
0,60	0,5766	0,5344	5,48
0,65	0,5546	0,3310	3,40

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

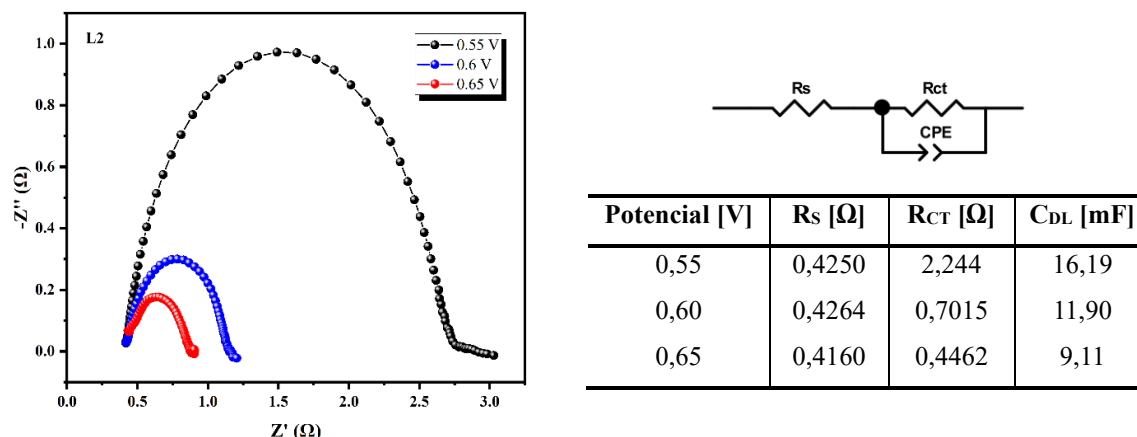
Figura 32 – Gráfico de Nyquist e circuito equivalente para a amostra L1.



Potencial [V]	R_s [Ω]	R_{CT} [Ω]	C_{DL} [mF]
0,55	0,3783	7,777	20,20
0,60	0,4023	1,184	13,51
0,65	0,3983	0,4193	9,85

Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Figura 33 – Gráfico de Nyquist e circuito equivalente para a amostra L2.



Fonte: Elaborado pela autora (2025).

Todos os diagramas de Nyquist apresentaram um único semicírculo na região de alta a média frequência e observa-se também uma redução significativa da resistência de transferência de carga (R_{CT}) à medida que o potencial aplicado aumenta. Tais comportamentos evidenciam que a OER é altamente dependente de processos de transferência de carga, os quais são favorecidos com o aumento do potencial.

Verifica-se também que o termo C_{DL} diminui com o aumento do potencial aplicado. De acordo com a literatura, esse processo ocorre porque, em elevados potenciais, há um aumento da turbulência provocada pela formação de bolhas, o que tende a diminuir temporariamente a área de superfície do eletrocatalisador. E, como o C_{DL} está correlacionado com a ECSA, ele também tende a diminuir.

Dentre as amostras avaliadas, P2 apresentou os menores valores de R_{CT} em todos os potenciais, atingindo $0,3310 \Omega$ em $0,65 \text{ V}$, reforçando o seu melhor desempenho eletrocatalítico.

5.3.1. Comparativo com a literatura

Para fins comparativos, a Tabela 12 lista o desempenho eletroquímico de alguns eletrocatalisadores para OER constituídos por perovskitas com composições semelhantes às investigadas nesse estudo.

Tabela 12 – Atividade catalítica de materiais do tipo perovskita como eletrocatalisadores para reação de evolução de oxigênio (OER).

Material	Eletrólito	Sobrepotencial a 10 mA.cm ⁻² [mV]	Tafel [mV.dec ⁻¹]	Referência
PrCoO ₃	1 M KOH	280	150	Aslam et al. (2024)
Co ₃ O ₄ /Pr ₂ O ₃	1 M KOH	257	78	Saleem et al. (2023)
PrCoO ₃	1 M KOH	406	110	Xie et al. (2021)
La _{0.5} Pr _{0.5} CoO ₃	1 M KOH	312	81	Xie et al. (2021)
LaCoO ₃	1 M KOH	371	97	Xie et al. (2021)
LaCoO ₃	1 M KOH	350	70	Altaf et al. (2023)
LaNiO ₃	1 M KOH	385	78	Kim et al. (2024)
LaNiO ₃	1 M KOH	380	71	Arandiyani et al. (2021)
PrCoO₃	1 M KOH	382	60	Este trabalho
PrNiO₃/Pr₆O₁₁/NiO	1 M KOH	325	57	Este trabalho
LaCoO₃	1 M KOH	362	53	Este trabalho
LaNiO₃/NiO	1 M KOH	335	58	Este trabalho

Fonte: Elaborado pela autora (2025)

Ao comparar o desempenho catalítico dos materiais desenvolvidos nesta pesquisa com resultados de composições semelhantes presentes na literatura, fica evidente que P1, P2, L1 e L2 apresentaram sobrepotenciais competitivos a uma densidade de corrente de 10 mA.cm⁻².

Os destaques foram as amostras pertencentes à família de perovskitas cujo sítio B é ocupado por Ni (P2 → PrNiO₃/Pr₆O₁₁/NiO e L2 → LaNiO₃/NiO). O melhor eletrodo deste trabalho foi P2, que atingiu sobrepotencial equivalente a 325 mV. Ademais, o eletrodo L2, cujo sobrepotencial foi 335 mV, superou aquele apresentado por Kim et al. (2024) (385 mV) e Arandiyani et al. (2021) (380 mV), sugerindo que a presença das fases secundárias pode ter contribuído com a eficácia desses materiais e que a estratégia de síntese foi eficiente na redução da barreira energética para OER em meio alcalino.

Paralelamente, as amostras pertencentes à família de perovskitas cujo sítio B é ocupado por Co (P1 → PrCoO₃ e L1 → LaCoO₃) apresentaram resultados intermediários em relação a literatura. De modo que, o eletrodo P1 (com sobrepotencial de 382 mV) demonstrou ser mais eficiente que o de Xie et al. (2021) (406 mV), porém menos eficiente

que o de Aslam et al. (2024) (280 mV). Já, o material L1 obteve sobrepotencial igual a 362 mV, valor intermediário entre aqueles reportados pelos autores Xie et al. (2024) (371 mV) e Altaf et al. (2021) (350 mV).

Vale destacar que todas as amostras investigadas neste trabalho apresentaram inclinação de Tafel bem inferiores às encontradas nos trabalhos dos autores que compõem a Tabela 12, o que indica superioridade na cinética da reação.

Por fim, vale mencionar pontos que se constituem aspectos de contribuição científica das amostras investigadas neste trabalho:

- A escolha de uma rota de síntese simples e de menor impacto que se utiliza da gelatina (um biopolímero natural e atóxico) como agente complexantes e formador de rede para a produção de óxidos tipo perovskita da família de *La* e *Pr* aplicados em reação de evolução de oxigênio. Tendo sido obtidos materiais que apresentaram atividade catalítica competitiva quando comparados àqueles encontrados na literatura e sintetizados por outras rotas convencionais, tais como sol-gel (Arandiyana et al., 2021; Saleem et al., 2023; Xi et al., 2021), hidrotermal (Altaf et al., 2023; Aslam et al., 2024) e coprecipitação (Kim et al., 2024);
- Diferentemente da abordagem convencional reportada na literatura para preparação de tintas de eletrocatalisadores, que faz uso predominante de Nafion como ligante, este trabalho empregou o Polifluoreto de Vinilideno (PVDF). A escolha do PVDF justifica-se por sua elevada estabilidade térmica e mecânica, associada ao baixo custo. Tal estratégia demonstrou ser eficaz, visto que os materiais obtidos se classificam como excelentes;
- A investigação da perovskita do tipo PrNiO_3 como eletrocatalisador para reação de evolução de oxigênio, visto que há uma escassez de trabalhos na literatura que utilizem esse material para tal aplicação.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho, foi investigada a aplicação de óxidos tipo perovskita do tipo PrMO_3 e LaMO_3 (sendo $M = \text{Co}$ ou Ni) como material de eletrodo para supercapacitores e como eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER). Os materiais investigados foram obtidos através do método da gelatina, que apresenta como principal vantagem a utilização de um agente polimerizante (gelatina comercial) de baixo custo e atóxico.

Os resultados obtidos através da análise de difração de raios-X (DRX) confirmaram a formação da estrutura perovskita em todas as amostras. Salientando que, para a amostra, L2, houve a presença de fase secundária NiO (óxido de níquel) e, para a amostra P2, identificou-se a presença de NiO (óxido de níquel) e Pr_6O_{11} (óxido de praseodímio III, IV).

Em paralelo, a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) evidenciou as bandas de absorção das principais ligações metal-oxigênio presentes nas famílias de perovskitas que estão sendo avaliadas nessa pesquisa.

Além disso, foi mensurado o band gap desses materiais através da Espectrofotometria UV-Vis, sendo ele um indicativo de suas condutividades elétricas. Nesse sentido, os materiais apresentaram valores entre 2,20 eV e 3,60 eV, de modo que os principais fatores que influenciaram essas medidas foram: o metal que ocupava o sítio B e a presença de fases secundárias.

Quanto à morfologia, as amostras apresentaram partículas de ordem submicrométrica com alguns aglomerados, em virtude da temperatura de calcinação, e com certo grau de porosidade, que se deve ao método de síntese empregado (método da gelatina) e pode favorecer o aumento da área superficial, beneficiando o desempenho eletroquímico desses materiais.

Tratando dos resultados eletroquímicos voltados para a aplicação em eletrodos de supercapacitor, os materiais apresentaram caráter pseudocapacitivo, que foi evidenciado pelos seguintes fatores: (i) formato do voltamograma, que possui aspecto não-retangular e a presença de picos oxidativos e redutivos proeminentes, (ii) formato das curvas de carga/descarga, as quais possuem aspecto não-linear com platôs bem definidos e (iii) valores do coeficiente b acima de 0,8, o que indica um comportamento híbrido com forte tendência capacitiva. Dentre os materiais investigados, os eletrodos P1 (média de 201,62 F.g^{-1} para 5 mV.s^{-1} e de 184,27 F.g^{-1} em 1 A.g^{-1}) e L2 (média de 124,36 F.g^{-1} para 5 mV.s^{-1} e de 142,29 F.g^{-1} em 1 A.g^{-1}) foram os que apresentaram os melhores resultados.

Já, do ponto de vista da aplicação como catalisador na OER, os resultados dos ensaios eletroquímicos sugerem que os materiais investigados são classificados como excelentes ($300 \text{ mV} \leq \eta \leq 400 \text{ mV}$). Quanto à atividade catalítica, a melhor amostra foi P2 (que apresentou sobrepotencial de 325 mV, com inclinação de Tafel de 56,58 mV.dec^{-1}), seguida por L2 (que apresentou sobrepotencial de 335 mV, com inclinação de Tafel de 57,89 mV.dec^{-1}). Quanto à avaliação da área de superfície eletroquímica (ECSA), todas as amostras apresentaram ECSA na faixa entre 80 e 130 cm^2 , sendo P2 o material que obteve o

maior valor ($\text{ECSA}_{(\text{P2})} = 130 \text{ cm}^2$). Por fim, ao descrever os circuitos equivalentes para o mecanismo de OER em vários potenciais, observa-se que as amostras P2 e L2 obtiveram as menores resistências de transferência de carga (R_{CT}), o que contribui com os melhores desempenhos desses materiais.

Diante disso, nota-se que, a depender da aplicação, a presença das fases secundárias em P2 e L2 não interferiu de forma negativa em seu desempenho. E, portanto, pode-se inferir que os materiais investigados neste trabalho são promissores para aplicações em armazenamento de energia e em eletrólise da água (notadamente para a OER).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, têm-se os seguintes pontos que podem ser desenvolvidos e elucidados:

- Avaliação de estabilidade eletroquímica após múltiplos ciclos, por meio de ensaios de longa duração, como cronoamperometria ou cronopotenciometria, a fim de verificar a retenção de capacitância (no caso das aplicações voltadas para supercapacitores) ou variações no sobrepotencial (no caso das aplicações voltadas para OER);
- Avaliar o efeito da dopagem no sítio B dos materiais investigados através das seguintes composições: $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ e $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, a fim de investigar o seu efeito sobre a condutividade e a ocorrência de vacâncias de oxigênio, que são fatores de influência na capacitância e na atividade catalítica;
- Sintetizar os materiais investigados por outras rotas de síntese (Pechini, coprecipitação, combustão, hidrotermal, entre outras) e avaliar o efeito sobre a morfologia, as propriedades e o desempenho eletroquímico;
- Avaliar a atividade catalítica dos materiais para a reação de evolução do hidrogênio (HER);
- Desenvolver um protótipo de supercapacitor utilizando os materiais investigados como eletrodos, a fim de avaliar outros parâmetros como densidade de energia e de potência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHANGARI, M.; MAHMOODI, E.; DELIBAŞ, N.; MOSTAFAEI, J.; ASGHARI, E.; NIAEI, A. Application of SrFeO₃ perovskite as electrode material for supercapacitor and investigation of Co-doping effect on the B-site. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 46, n. 5, p. 1723–1732, 2022.

AHMED, A.; CHOI, B. S. Influence of Ni substitution on the magnetic properties of PrCoO₃: A comprehensive study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 307, p. 128232, 1 out. 2023.

ALHARBI, N.; BURMAN, V.; KHAN, M.; ADAM, H.; SRIVASTAVA, M.; HAQUE, S.; BHAGWATH, S. S.; PUNNOOSE, K.; SHARIQ, M. Rhombohedral Fe₂O₃/LaCoO₃ nanomaterials as high-performance electrocatalysts for OER: Synthesis and electrochemical performance. **Molecular Catalysis**, v. 580, p. 115124, 1 jun. 2025.

ALTAF, A.; SOHAIL, M.; ALTAF, M.; NAFADY, A.; SHER, M.; WAHAB, M. A. Enhanced Electrocatalytic Activity of Amorphized LaCoO₃ for Oxygen Evolution Reaction. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 19, n. 16, 19 ago. 2024.

AMICIS, G. DE; TESTOLIN, A.; CAZZANIGA, C.; D'ACAPITO, F.; MINGUZZI, A.; GHIGNA, P.; VERTOVA, A. In-situ surface activation of polycrystalline LaNiO₃ electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 87, p. 890–901, 18 out. 2024.

AQUINO, F. M.; MELO, D. M. A.; PIMENTEL, P. M.; BRAGA, R. M.; MELO, M. A. F.; MARTINELLI, A. E.; COSTA, A. F. Characterization and thermal behavior of PrMO₃ (M = Co or Ni) ceramic materials obtained from gelatin. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 9, p. 2605–2609, 1 set. 2012.

ARANDIYAN, H.; MOFARAH, S. S.; WANG, Y.; CAZORLA, C.; JAMPAIAH, D.; GARBRECHT, M.; WILSON, K.; LEE, A. F.; ZHAO, C.; MASCHMEYER, T. Impact of Surface Defects on LaNiO₃ Perovskite Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Chemistry – A European Journal**, v. 27, n. 58, p. 14418–14426, 19 out. 2021.

ARAÚJO, A. J. M.; SILVA, V. D.; SOUSA, A. R. O.; GRILO, J. P. F.; SIMÕES, T. A.; MACEDO, D. A.; NASCIMENTO, R. M.; PASKOCIMAS, C. A. Battery-like behavior of Ni-ceria based systems: Synthesis, surface defects and electrochemical assessment. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 7157–7165, 15 abr. 2019.

ARPAVATE, W.; ROONGRAUNG, K.; CHUANGCHOTE, S. Photochemical solid-state reactions. *Em: Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 189–203.

ARUNACHALAM, S.; KIRUBASANKAR, B.; PAN, D.; LIU, H.; YAN, C.; GUO, Z.; ANGAI AH, S. Research progress in rare earths and their composites based electrode materials for supercapacitors. **Green Energy & Environment**, v. 5, n. 3, p. 259–273, 1 jul. 2020.

ASLAM, S.; SAFDAR, M.; SALEEM, A.; MIRZA, M. RETRACTED: Nanograin Perovskite-Type Praseodymium Cobaltite as a Bifunctional Photoelectrocatalyst for Efficient pH-Universal Water Splitting and Water Detoxification Application. **ACS Applied Energy Materials**, v. 7, n. 13, p. 5559–5571, 8 jul. 2024.

BALADI, M.; DAWI, E. A.; SALAVATI-NIASARI, M. Preparation of PrCoO₃/CuO nanocomposites on the g-C₃N₄ substrate for performance comparison of hydrogen storage capacity. **Journal of Energy Storage**, v. 63, p. 106999, 1 jul. 2023.

BÉGUIN, F.; FRĄCKOWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems and Applications**. [s.l.] Wiley, 2013.

BHATTACHARJEE, U.; GHOSH, S.; BHAR, M.; MARTHA, S. K. Electrochemical energy storage part I: development, basic principle and conventional systems. *Em: Emerging Trends in Energy Storage Systems and Industrial Applications*. [s.l.] Elsevier, 2023. p. 151–188.

BIBI, N.; HUSSAIN, M. Z.; HUSSAIN, S.; AHMED, S.; AHMAD, I.; ZHANG, S.; IQBAL, A. Excellent electrochemical performance of SrZrO₃ nanorods as supercapacitor electrode in aqueous electrolytes. **Applied Surface Science**, v. 495, p. 143587, 30 nov. 2019.

CASTRO, N. DE; BRAGA, S.; ELIZIÁRIO, S.; MOSZKOWICZ, M.; SERRA, E.; CHAVES, A. C.; BRANQUINHO, A.; PRADELLE, F.; CHANTRE, C.; CAMPELLO, R.; BOTELHO, V. **Perspectivas da Economia do Hidrogênio no Setor Energético Brasileiro**. Rio de Janeiro: [s.n.].

CHEN, C.; BAO, R.; YANG, L.; TAI, S.; ZHAO, Y.; WANG, W.; XIA, J.; LI, H. Application of inorganic perovskite LaNiO₃ partial substituted by Ce and Cu in absorbance and photocatalytic degradation of antibiotics. **Applied Surface Science**, v. 579, p. 152026, 30 mar. 2022.

CHEN, G.; ZHOU, W.; GUAN, D.; SUNARSO, J.; ZHU, Y.; HU, X.; ZHANG, W.; SHAO, Z. Two orders of magnitude enhancement in oxygen evolution reactivity on amorphous Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} nanofilms with tunable oxidation state. **Science Advances**, v. 3, n. 6, 2 jun. 2017.

CHEN, X.; SU, Q.; YU, J.; WEI, M.; GUO, G.; WANG, Y. Experimental study on the degradation mechanism of LaCoO₃-based symmetric supercapacitors. **RSC Advances**, v. 11, n. 41, p. 25170–25178, 7 jul. 2021.

CHENG, X.; FABBRI, E.; NACHTEGAAL, M.; CASTELLI, I. E.; KAZZI, M. EL; HAUMONT, R.; MARZARI, N.; SCHMIDT, T. J. Oxygen Evolution Reaction on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Perovskites: A Combined Experimental and Theoretical Study of Their Structural, Electronic, and Electrochemical Properties. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 22, p. 7662–7672, 24 nov. 2015.

CHOWDHURY, B.; SAHIS, A.; KUIRI, B.; PATRA, A. S.; DHAK, D.; PAL, S. Activated carbon-supported LaNiO₃ perovskite nanocomposite supercapacitor electrode material exhibiting superior power density and life cycle. **Ionics**, v. 30, n. 12, p. 8339–8357, 21 dez. 2024.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1954–1971, jan. 2012.

DU, J.; ZHANG, T.; CHENG, F.; CHU, W.; WU, Z.; CHEN, J. Nonstoichiometric Perovskite CaMnO_{3-δ} for Oxygen Electrocatalysis with High Activity. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 17, p. 9106–9114, 2 set. 2014.

EDITORIAL. The 3rd International Conference on Renewable Energy: Generations and Applications (ICREGA 2014). **Renewable Energy**, v. 82, p. 1-3, 2015

FABBRI, E.; NACHTEGAAL, M.; CHENG, X.; SCHMIDT, T. J. Superior Bifunctional Electrocatalytic Activity of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}/Carbon Composite Electrodes: Insight into the Local Electronic Structure. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 17, set. 2015.

FERNÁNDEZ, H. M.; GALLENBERGER, J.; MEMPIN JR, C.; KHALEK, I.; NEUMANN, M.; LOTFI, S.; KIM, S. M.; LI, M.; TIAN, C.; HOFMANN, J. P. Phase transitions in NiO during the

oxygen evolution reaction assessed via electrochromic phenomena through operando UV–Vis spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 498, p. 144626, 25 jun. 2024.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. **Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento**. 3. ed. São Paulo: EDUSP, 2012.

GUO, G.; OUYANG, K.; YU, J.; LIU, Y.; FENG, S.; WEI, M. Facile Synthesis of LaCoO_3 with a High Oxygen Vacancy Concentration by the Plasma Etching Technique for High-Performance Oxygen Ion Intercalation Pseudocapacitors. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 1, p. 300–308, 27 jan. 2020.

HADJI, F.; OMARI, M.; MEBARKI, M.; GABOUZE, N.; LAYADI, A. Zinc doping effect on the structural and electrochemical properties of LaCoO_3 perovskite as a material for hybrid supercapacitor electrodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 942, p. 169047, 5 maio 2023.

HAN, B.; RISCH, M.; LEE, Y.-L.; LING, C.; JIA, H.; SHAO-HORN, Y. Activity and stability trends of perovskite oxides for oxygen evolution catalysis at neutral pH. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 35, p. 22576–22580, 2015.

HAO, Z.; MENG, Z.; LI, X.; SUN, X.; XU, J.; NAN, H.; SHI, W.; QI, G.; HU, X.; TIAN, H. Two-step fabrication of lanthanum nickelate and nickel oxide core-shell dandelion-like materials for high-performance supercapacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 617, p. 430–441, 1 jul. 2022.

HARIKRISHNAN, M. P.; BOSE, A. C. **LaNiO₃ perovskite oxides by co-precipitation method as electrode for high performance supercapacitor** AIP Conference Proceedings. **Anais...**American Institute of Physics Inc., 11 jul. 2019

HARYŃSKI, Ł.; OLEJNIK, A.; GROCHOWSKA, K.; SIUZDAK, K. A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. **Optical Materials**, v. 127, p. 112205, 1 maio 2022.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e Meio Ambiente**. 5. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

HU, Q.; YUE, B.; SHAO, H.; YANG, F.; WANG, J.; WANG, Y.; LIU, J. Facile syntheses of cerium-based CeMO_3 (M = Co, Ni, Cu) perovskite nanomaterials for high-performance supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 20, p. 8421–8434, 21 jul. 2020.

HU, Q.; YUE, B.; SHAO, H.; YANG, F.; WANG, J.; WANG, Y.; LIU, J. Facile syntheses of perovskite type LaMO_3 (M = Fe, Co, Ni) nanofibers for high performance supercapacitor electrodes and lithium-ion battery anodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 852, p. 157002, 25 jan. 2021.

HU, X.; TIAN, E.; WANG, B.; ZHOU, X.; QIAO, L.; LIU, S.; MENG, Z.; TIAN, H. Redox kinetics promoted by flower-like $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ @ NiCo_2O_4 heterojunctions for high-performance supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 961, p. 171129, 25 out. 2023.

HYDROGEN COUNCIL. Hydrogen Insights 2022 - **An updated perspective on hydrogen market development and actions required to unlock hydrogen at scale**. Disponível em: www.hydrogencouncil.com. Acesso: 15 fev. 2022.

IQBAL, S.; BIBI, I.; MAJID, F.; JILANI, K.; KAMAL, S.; IQBAL, M.; ATA, S.; NAZAR, N.; ALBALAWI, H.; ALWADAI, N. The electrochemical, dielectric, and ferroelectric properties of Gd

and Fe doped LaNiO_3 with an efficient solar-light driven catalytic activity to oxidize malachite green dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 607, p. 568–583, 1 fev. 2022.

IQRA, H.; PINKY, S.; FAISAL, S.; VINAY, G.; GOBIND, D. Perovskite-based electrocatalysts: A new frontier in water splitting for sustainable hydrogen production. **Nano Energy**, v. 149, p. 111721, 1 mar. 2026.

IRENA. **Hydrogen From Renewable Power: Technology outlook for the energy transition**. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2018.

JADHAV, V. V.; MANE, R. S.; SHINDE, P. V. **Bismuth-Ferrite-Based Electrochemical Supercapacitors**. Cham: Springer International Publishing, 2020.

KIM, H. Y.; SHIN, J.; JANG, I. C.; JU, Y. W. Hydrothermal Synthesis of Three-Dimensional Perovskite NiMnO_3 Oxide and Application in Supercapacitor Electrode. **Energies**, v. 13, n. 1, p. 36, 19 dez. 2019.

KIM, N. I.; LEE, J.; JIN, S.; PARK, J.; JEONG, J.; LEE, J.; KIM, Y.; KIM, C.; CHOI, S. M. Synergistic Effects in LaNiO_3 Perovskites between Nickel and Iron Heterostructures for Improving Durability in Oxygen Evolution Reaction for AEMWE. **Small Methods**, v. 8, n. 9, 23 set. 2024.

KIM, Y.; LUO, J.; PARK, S.; AN, S.; YEOM, E.; LI, O. L. Robust Pr_6O_{11} infiltration for $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode performance enhancement on electrolyte supported solid oxide fuel cells. **Current Applied Physics**, v. 59, p. 39–45, 1 mar. 2024.

KOSTOPOULOU, A.; BRINTAKIS, K.; NASIKAS, N. K.; STRATAKIS, E. **Perovskite nanocrystals for energy conversion and storage** *Nanophotonics* De Gruyter, , 1 out. 2019.

KOTHA, V.; KARAJAGI, I.; GHOSH, P. C.; PANCHAKARLA, L. S. Potassium-Substituted LaMnO_3 as a Highly Active and Exceptionally Stable Electrocatalyst toward Bifunctional Oxygen Reduction and Oxygen Evolution Reactions. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 6, p. 7297–7307, 27 jun. 2022.

KRISHNAN, A.; AJAY, R.; ANAKHA, J.; NAMBOOTHIRI, U. S. K. Understanding defect chemistry in TMOS involved electrocatalytic OER; an analysis for advancement. **Surfaces and Interfaces**, v. 30, p. 101942, 1 jun. 2022.

LI, H.; PAN, Q.; LIU, J.; LIU, W.; LI, Q.; WANG, L.; WANG, Z. Synthesis and catalytic properties of praseodymium oxide (Pr_6O_{11}) nanorods for diesel soot oxidation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, p. 109152, 1 fev. 2023.

LI, X.; WANG, H.; CUI, Z.; LI, Y.; XIN, S.; ZHOU, J.; LONG, Y.; JIN, C.; GOODENOUGH, J. B. Exceptional oxygen evolution reactivities on CaCoO_3 and SrCoO_3 . **Science Advances**, v. 5, n. 8, 2 ago. 2019.

LI, Z.; LIU, Y.; HU, J.; LUO, W.; WANG, Y.; XIN, Z.; JIA, Y.; PANG, Y.; ZHANG, H.; ZHAO, Z. L.; LI, Y.; WANG, Q. RuO_2 sub-nanocluster decorated Co_3O_4 as efficient and Ph-universal oxygen evolution electrocatalyst. **InfoMat**, v. 7, n. 5, 11 maio 2025.

LIN, Y.; DONG, Y.; WANG, X.; CHEN, L. Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media. **Advanced Materials**, v. 35, n. 22, 4 jun. 2023.

LIU, L.-B.; YI, C.; MI, H.-C.; ZHANG, S. L.; FU, X.-Z.; LUO, J.-L.; LIU, S. Perovskite Oxides Toward Oxygen Evolution Reaction: Intellectual Design Strategies, Properties and Perspectives. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 7, n. 1, p. 14, 4 dez. 2024.

LUO, H.; HU, Q.; YUE, B.; DU, S. Perovskite-type RCoO_3 ($\text{R} = \text{Pr, Eu, Gd}$) nanofibers for supercapacitor electrodes and antiferromagnet. **Journal of Materials Science**, v. 59, n. 6, p. 2258–2272, 1 fev. 2024.

MACHADO, S.; SILVA, A. L.; SOUZA, A. P. DE; SÁNCHEZ, D.; ALZAMORA, M.; GOIS, J. DE; CARVALHO, N. Electrocatalysis of Oxygen Evolution Reaction by Iron Oxide Nanomaterials Synthesized with Camellia sinensis Extract. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2024.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.

MARTINS, V. L.; NEVES, H. R.; MONJE, I. E.; LEITE, M. M.; OLIVEIRA, P. F. M.; ANTONIASSI, R. M.; CHAUQUE, S.; MORAIS, W. G.; MELO, E. C.; OBANA, T. T.; SOUZA, B. L.; TORRESI, E. M. An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries – Part I. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 92, n. 2, 2020.

MATSUMOTO, Y.; KURIMOTO, J.; SATO, E. Oxygen evolution on SrFeO_3 electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 102, n. 1, p. 77–83, 10 set. 1979.

MEFFORD, J. T.; HARDIN, W. G.; DAI, S.; JOHNSTON, K. P.; STEVENSON, K. J. Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO_3 perovskite pseudocapacitor electrodes. **Nature Materials**, v. 13, n. 7, p. 726–732, 1 jul. 2014.

MOORTHY, K.; SIVAKUMAR, B.; CHOKKIAH, B.; VALDES, H.; MOHAN, S. Morphological Impact of Perovskite-Structured Lanthanum Cobalt Oxide (LaCoO_3) Nanoflakes Toward Supercapacitor Applications. **ACS Applied Nano Materials**, 28 fev. 2024.

MUHAMMED SHAFI, P. Perovskite Oxides as Advanced Energy Materials for Solid Oxide Fuel Cell and Supercapacitor Applications. *Em: Advances in Material Research and Technology*, Springer Nature, p. 181–204, 2020.

MUHUMUZA, E.; WU, P.; NAN, T.; ZHAO, L.; BAI, P.; MINTOVA, S.; YAN, Z. Perovskite-Type LaCoO_3 as an Efficient and Green Catalyst for Sustainable Partial Oxidation of Cyclohexane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 49, p. 21322–21332, 9 dez. 2020.

MUSTAFA, F.; ASLAM, S.; JAMIL, A.; AHMAD, M. A. Synthesis and characterization of wide band gap nickel oxide (NiO) powder via a facile route. **Optik**, v. 140, p. 38–44, jul. 2017.

NAN, H. SHAN; HU, X. YING; TIAN, H. WEI. Recent advances in perovskite oxides for anion-intercalation supercapacitor: A review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 1 maio 2019.

PAGANO, G.; PANUNZI, A. P.; GOBBO, S. DEL; LISI, N.; GUGLIELMOTTI, V.; BARTOLOMEO, E. DI; DURANTI, L. Boosting oxygen evolution reaction activity descriptors in LaNiO_3 perovskite oxide via one-pot synthesis for alkaline electrolysis. **Journal of Power Sources**, v. 663, p. 238820, 30 jan. 2026.

PALHARES, D. D. de F. **PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA E ENERGIA SOLAR**. 2016. Mestrado - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

PANFILOV, A. S.; GRECHNEV, G. E.; LYOGENKAYA, A. A.; PASHCHENKO, V. A.; ZHURAVLEVA, I. P.; VASYLECHKO, L. O.; HREB, V. M.; TURCHENKO, V. A.; NOVOSELOV, D. Magnetic properties of RCoO_3 cobaltites ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$). Effects of hydrostatic and chemical pressure. **Physica B: Condensed Matter**, v. 553, p. 80–87, 15 jan. 2019.

PANFILOV, A. S.; LYOGENKAYA, A. A.; GRECHNEV, G. E.; PASHCHENKO, V. A.; VASYLECHKO, L. O.; HREB, V. M.; KOVALEVSKY, A. V. Effects of Temperature and Pressure on the Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_3$. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 257, n. 9, 1 set. 2020.

PENG, K.; FU, L.; YANG, H.; OUYANG, J. Perovskite LaFeO_3 /montmorillonite nanocomposites: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 19723, 18 jan. 2016.

PHILIPPI JR, A.; REIS, L. B. **Energia e Sustentabilidade**. 1. ed. Barueri: Editora Manole, 2016. v. 19

POMPELLI, M. F.; OROZCO, A. DE J. J.; OLIVIERA, M. T. DE; RODRIGUES, B. R. M.; BARBOSA, M. O.; SANTOS, M. G.; OLIVEIRA, A. F. M. DE; ALMEIDA-CORTEZ, J. S. DE. Crise energética mundial e o papel do Brasil na problemática de biocombustíveis Global energy crisis and the Brazilian role in the bio-fuels issue. **Agronomía Colombiana**, v. 29, n. 2, p. 231–240, 2011.

QAYYUM, A.; REHMAN, M. O. UR; AHMAD, F.; KHAN, M. A.; RAMAY, S. M.; ATIQ, S. Performance optimization of Nd-doped LaNiO_3 as an electrode material in supercapacitors. **Solid State Ionics**, v. 395, p. 116227, jul. 2023.

QIAN, Y.; RUAN, Q.; XUE, M.; CHEN, L. Emerging perovskite materials for supercapacitors: Structure, synthesis, modification, advanced characterization, theoretical calculation and electrochemical performance. **Journal of Energy Chemistry**, 1 fev. 2024.

RAFIQUE, M.; HAJRA, S.; IQBAL, M. Z.; NABI, G.; GILLANI, S. S. A.; BILAL TAHIR, M. Fabrication of novel perovskite oxide $\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ electrode for supercapacitors. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 3, p. 4145–4154, 10 mar. 2021.

REHMAN, Z. U.; RAZA, M. A.; TARIQ, A.; CHISHTI, U. N.; MAQSOOD, M. F.; LEE, N.; AWAIS, M. H.; MEHDI, S. M. Z.; INAM, A. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite developed for supercapacitor applications. **Journal of Energy Storage**, v. 32, 1 dez. 2020.

RONG, C.; DASTAFKAN, K.; WANG, Y.; ZHAO, C. Breaking the Activity and Stability Bottlenecks of Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reactions in Acids. **Advanced Materials**, v. 35, n. 49, 29 dez. 2023.

ROY, A.; CANCINO-GORDILLO, F. E.; SAHA, S.; PAL, U.; DAS, S. Performance of asymmetric supercapacitor fabricated with perovskite-type Sr_2 -incorporated LaMnO_3 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) nanostructures in neutral 1M Na_2SO_4 aqueous electrolyte. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 9, p. 14021–14033, 8 jul. 2021.

SADABADI, H.; ALLAHKARAM, S. R.; KORDIJAZI, A.; AKBARZADEH, O.; ROHATGI, P. K. Structural characterization of LaCoO_3 perovskite nanoparticles synthesized by sol–gel autocombustion method. **Engineering Reports**, v. 3, n. 6, 1 jun. 2021.

SALEEM, M. K.; JABBOUR, K.; NIAZ, N. A.; MANZOOR, S.; ASHIQ, M. N.; HAMEED, A.; SHAKOOR, A.; FAWY, K. F.; KHAN, M. S. Facile engineering of Co₃O₄/Pr₂O₃ nanostructure for boosted oxygen evolution reaction. **Applied Physics A**, v. 129, n. 12, p. 833, 10 dez. 2023.

SASIKALA, T.; RAINA, O.; SWATHI, T.; MARNADU, R.; SHKIR, M.; BENGHANEM, M.; MINNAM REDDY, V. R.; KIM, W. K. Dynamic spin-state reprogramming in Mn-doped in Co site of LaCoO₃ for sustainable photocatalytic water treatment. **Optical Materials**, v. 173, p. 117793, 1 maio 2026.

SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. **Materials for Supercapacitor Applications**. [s.l.] Elsevier, 2020.

SHEN, T.-H.; SPILLANE, L.; VAVRA, J.; PHAM, T. H. M.; PENG, J.; SHAO-HORN, Y.; TILELI, V. Oxygen Evolution Reaction in Ba_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-δ} Aided by Intrinsic Co/Fe Spinel-Like Surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 37, p. 15876–15883, 16 set. 2020.

SHIN, B.; CHOI, S.; TAK, Y. Electrocatalytic Activity of Co-based Perovskite Oxides for Oxygen Reduction and Evolution Reactions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 7, p. 5900–5908, 1 jul. 2016.

SHIVA KUMAR, S.; HIMABINDU, V. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 3, p. 442–454, dez. 2019.

SHU, K.; WANG, C. H.; CHEN, G. T.; JI, Z. L.; YAN, W. X.; LUO, F. Crystal structure and electrical properties of LnCoO₃ (Ln=La, Pr, Tb) perovskite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 35, n. 33, 1 nov. 2024.

SILVA, F. E. F. da. **Estudo da Cinética de Decomposição Térmica das Sínteses pelos Métodos Pechini e Gelatina dos Óxidos Cerâmicos LaNiO₃ e o LaNi_{0.8}Co_{0.2}O₃**. Dissertação (Pós Graduação em Energias Renováveis). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SILVA, I. B. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos de LaCoO₃, LaNiO₃ e seus compostos para SOFCs**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Energias Renováveis). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

SUNARSO, J.; HASHIM, S. S.; ZHU, N.; ZHOU, W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 57–77, 1 jul. 2017.

SUNTIVICH, J.; MAY, K. J.; GASTEIGER, H. A.; GOODENOUGH, J. B.; SHAO-HORN, Y. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. **Science**, v. 334, n. 6061, p. 1383–1385, 9 dez. 2011.

TAHIR, M.; PAN, L.; IDREES, F.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J. J.; WANG, Z. L. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, v. 37, p. 136–157, 1 jul. 2017.

TANG, P.; LU, X.; WEI, X.; ZHANG, J.; WEN, S.; XU, H.; YONG, W.; HOU, R.; CHEN, H. Preparation of PrCoO₃ by sol-gel method and its photocatalytic properties under ultraviolet light irradiation. **Ferroelectrics**, v. 608, n. 1, p. 171–178, 19 maio 2023.

TOMAR, A. K.; SINGH, G.; SHARMA, R. K. Charge storage characteristics of mesoporous strontium titanate perovskite aqueous as well as flexible solid-state supercapacitor cell. **Journal of Power Sources**, v. 426, p. 223–232, 30 jun. 2019.

TRIPATHI, H. S.; KARMAKAR, R.; BHOWMIK, T. K.; HALDER, S.; DUTTA, A.; SINHA, T. P. RCoO_3 {R=Pr, Nd and Sm} electrode-based for efficient solid-state symmetric supercapacitor. **Solid State Sciences**, v. 134, p. 107065, dez. 2022.

UECKERDT, F.; BRECHA, R.; LUDERER, G. Analyzing major challenges of wind and solar variability in power systems. **Renewable Energy**, v. 81, p. 1–10, set. 2015.

USINAINFO. **Capacitor**. Disponível em: <https://www.usinainfo.com.br/capacitor-445>. Acesso em: 18 abr. 2024.

VATS, A. K.; KUMAR, ASHOK; RAJPUT, P.; KUMAR, ASHAVANI. Engineered perovskite $\text{LaCoO}_3/\text{rGO}$ nanocomposites for asymmetrical electrochemical supercapacitor application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 5, p. 2590–2606, 1 fev. 2022.

VAZHAYIL, A.; VAZHAYAL, L.; THOMAS, J.; ASHOK C, S.; THOMAS, N. A comprehensive review on the recent developments in transition metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction. **Applied Surface Science Advances**, v. 6, p. 100184, 1 dez. 2021.

VISWANATH, N. V.; YESURAJ, J.; RAMESH, M.; KIM, K.; BISWAS, K. Fundamental aspects of perovskite oxides as an emerging material for supercapacitor applications and its anion intercalation mechanism – Review. **Journal of Energy Storage**, 1 fev. 2024.

VOINOV, A.; ARODUDU, O.; DUREN, I. VAN; MORALES, J.; QIN, L. Estimating the potential of roadside vegetation for bioenergy production. **Journal of Cleaner Production**, v. 102, p. 213–225, set. 2015.

XIE, R.; NIE, Z.; HU, X.; YU, Y.; ARUTA, C.; YANG, N. Pr-Doped LaCoO_3 toward Stable and Efficient Oxygen Evolution Reaction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 9, p. 9057–9065, 27 set. 2021.

XU, J.; CHEN, C.; HAN, Z.; YANG, Y.; LI, J.; DENG, Q. Recent Advances in Oxygen Electrocatalysts Based on Perovskite Oxides. **Nanomaterials**, v. 9, n. 8, p. 1161, 14 ago. 2019.

YAO, X.; ZHANG, X.; LIU, R.; PEI, C.; ZHAO, Z. J.; GONG, J. Oxygen activity regulation over LaNiO_3 perovskites by Ti substitution for chemical looping partial oxidation of methane. **Chemical Engineering Science**, v. 278, p. 118911, 15 ago. 2023.

YU, M.; BUDIYANTO, E.; TÜYSÜZ, H. Principles of Water Electrolysis and Recent Progress in Cobalt-, Nickel-, and Iron-Based Oxides for the Oxygen Evolution Reaction. **Angewandte Chemie**, v. 134, n. 1, 3 jan. 2022.

ZHANG, Y.; DING, J.; XU, W.; WANG, M.; SHAO, R.; SUN, Y.; LIN, B. Mesoporous LaFeO_3 perovskite derived from MOF gel for all-solid-state symmetric supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 386, p. 124030, abr. 2020.

ZHU, L.; LIU, Y.; SU, C.; ZHOU, W.; LIU, M.; SHAO, Z. Perovskite $\text{SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as an Anion-Intercalated Electrode Material for Supercapacitors with Ultrahigh Volumetric Energy Density. **Angewandte Chemie**, v. 128, n. 33, p. 9728–9731, 8 ago. 2016.

ZHU, Y.; ZHOU, W.; SUNARSO, J.; ZHONG, Y.; SHAO, Z. Phosphorus-Doped Perovskite Oxide as Highly Efficient Water Oxidation Electrocatalyst in Alkaline Solution. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 32, p. 5862–5872, 9 ago. 2016.