

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

MAGNO DA CUNHA NASCIMENTO

**ESTUDOS DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO DE FILMES MnO_2
APLICADO A SUPERCAPACITORES**

MANAUS-AM

2019

MAGNO DA CUNHA NASCIMENTO

**ESTUDOS DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO DE FILMES MnO_2
APLICADO A SUPERCAPACITORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. LEANDRO APARECIDO POCRIFKA

MANAUS-AM

2019

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

N244e Nascimento, Magno da Cunha
Estudos das variáveis de preparação de filmes MnO₂ aplicado a supercapacitores / Magno da Cunha Nascimento. 2019
83 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Eletrodeposição. 2. Dióxido Manganês. 3. Estudo. 4.
Supercapacitores. I. Pocrifka, Leandro Aparecido II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título

Ata de Defesa Pública da dissertação de Mestrado do discente **MAGNO DA CUNHA NASCIMENTO**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 23 de outubro de 2019.

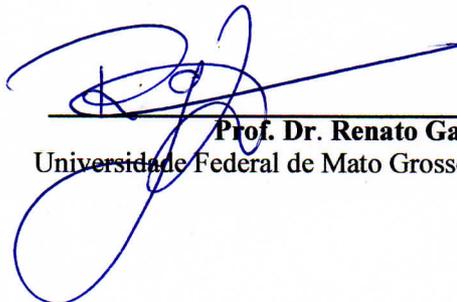
Às 10:00h do dia 23 de outubro de 2019 no Auditório do GEOTEC, no Setor Norte do Campus Universitário da Universidade Federal do Amazonas, foi realizado a defesa de dissertação de Mestrado do discente **MAGNO DA CUNHA NASCIMENTO**, intitulado *“Estudo das variáveis de preparação de filmes MnO_2 aplicado a supercapacitores”*, como parte final de seu trabalho para obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (Orientador e Presidente – PPGCEM), e Profa. Dra. Lianete Aguilera Dominguez (UFAM) e Prof. Dr. Renato Garcia Freitas (UFMT). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pelo aluno. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito APROVADO (aprovado/não-aprovado). Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 23 de outubro de 2019.



Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM/UFAM)



Profa. Dra. Lianete Aguilera Dominguez
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)



Prof. Dr. Renato Garcia Freitas
Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT-Membro Externo)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dr. Leandro A. Pocrifka, pela oportunidade e ensinamentos ao longo desta caminhada;

Ao Professor Dr Raimundo R. Passos pela aceitação de compor esse seleto grupo Gemata, Departamento de Química/ICE contato e experiências compartilhadas;

Aos Professores da Pós-Graduação que participaram de uma forma ou de outra para o meu aprendizado;

Aos colegas de laboratório que convivi e troquei experiências;

À Universidade Federal do Amazonas, pela oportunidade dada.

Ao laboratório de técnicas mineralógicas, do Departamento de Geologia Universidade Federal do Amazonas e ao laboratório temático de microscopia óptica do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia.

DEDICATÓRIA

Dedico essa Dissertação à minha linda esposa Rejane de Araújo Nascimento, de quem sempre recebi apoio, compreensão e amor;

Aos meus lindos filhos, Murilo e Monalisa, que permitem a compreensão do amor incondicional e pureza dos sentimentos;

Aos meus pais Raimundo e Margarida (em memória), que foram zelosos em minha criação, sempre “regada” com amor, educação e respeito;

Ao todos meus irmãos queridos, mesmo que muitas vezes distantes por questões geográficas.

RESUMO

A utilização mais ampla de fontes renováveis acarretou em uma nova geração de dispositivos eletroquímicos com alto desempenho em armazenamento e conversão de energia como supercapacitores eletroquímicos, células a combustível e pilhas portáteis. Os óxidos metálicos de baixo custo, como NiO, CoO₂, Ni(OH)₂, MnO₂, bem como polímeros condutores como polianilina, são estudados como materiais de eletrodo para capacitores eletroquímicos com intuito de superar o alto custo associado aos demais materiais. Para esta finalidade, o dióxido de manganês é um material atrativo para estudos científicos devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade, menor agressividade ao meio ambiental e por apresentar boa capacitância teórica. No presente trabalho o MnO₂ foi eletrodepositado utilizando a técnica de voltametria cíclica aplicando uma faixa de potencial anódico de 0 a 1,5 V e como substrato foram usadas placas titânio eletropolidas. Além de eletrodepositar o material, esta técnica foi utilizada para estudar o eletrodo obtido na faixa de potencial de 0 a 0,8 V. Essa técnica é extremamente importante por fornecer informações sobre a natureza eletroquímica das espécies analisadas, tais como, processos redox, capacitância, ciclabilidade etc. O processo de eletropolimento do substrato foi analisado usando a técnica de microscopia de força atômica a partir da qual constatou-se o melhor substrato para receber a camada de filme do óxido. A análise por microscopia eletrônica de varredura, possibilitou observar alterações na morfologia dos materiais à medida que havia mudanças na concentração e composição das soluções precursoras, sendo que os filmes dos eletrodos que não continha o eletrólito suporte apresentaram maior uniformidade. A análise por difração de raios x, mostrou a fase cristalina do MnO₂, bem como, a distância interplanar dos picos observados. Os estudos eletroquímicos foram realizados pela técnica de voltametria cíclica, a qual mostrou os perfis capacitivos do eletrodo investigado e por meio de carga-descarga galvanostática, foi possível calcular a capacitância específica que atingiu níveis de 375 F.g⁻¹. A espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu estudar as propriedades elétricas do material, assim como a estabilidade cíclica do material. Contudo, os resultados obtidos indicam a importância do estudo de parâmetros como a variação da concentração da solução precursora e do eletrólito suporte, permitindo obter resultados de capacitância específica do filme eletrodepositado de MnO₂, cujo valores superam o reportado em algumas literaturas.

Palavras-chave: Eletrodeposição, Estudo, Dióxido de Manganês, Supercapacitores.

ABSTRACT

The wider use of renewable sources has led to a new generation of high performance electrochemical storage and conversion devices such as electrochemical supercapacitors, fuel cells and portable batteries. Low cost metal oxides such as NiO, CoO₂, Ni (OH)₂, MnO₂ as well as conductive polymers such as polyaniline are studied as electrode materials for electrochemical capacitors in order to overcome the high cost associated with other materials. For this purpose, manganese dioxide is attractive for scientific studies due to its low cost, low toxicity, lower environmental aggressiveness and good theoretical capacitance. MnO₂ was electrodeposited using the cyclic voltammetry technique applying an anode potential range from 0 to 1.5 V and as a substrate electropolished titanium plates. In addition to electrodepositing the material, this technique was used to study the electrode obtained in the potential range from 0 to 0.8 V. This technique is extremely important because it provides information about the electrochemical nature that happens in the analyzed species, such as redox processes, capacitance, cycling etc. The electropolishing process of the substrate was analyzed by the atomic force microscopy technique which found the best substrate to receive the oxide film layer. The analysis by scanning electron microscopy made it possible to observe changes in the structure of the materials as there were changes in the concentration and composition of the precursor solutions, and the electrode films that did not contain the supporting electrolyte showed greater uniformity. X-ray diffraction analysis showed the crystalline phase of MnO₂, as well as the interplanar distance of the observed peaks. The electrochemical studies were performed by cyclic voltammetry that demonstrated the capacitive profiles of the investigated electrode and by galvanostatic charge-discharge, it was possible to calculate the specific capacitance that reached 375 F.g⁻¹ levels. Electrochemical impedance spectroscopy showed its electrical properties and the considerable resistivity in charge transfer and cyclic stability made it possible to measure the cyclability of the material. However, the results indicate that the study of the variation of the concentration of the precursor solution and the supporting electrolyte improved the specific capacitance results of the MnO₂ electrodeposited film, whose values exceed those reported in some literature.

Keywords: Electrodeposition, Estudy, Manganese Dioxide, Supercapacitor.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Consumos de energia	15
2.2 Dispositivos de armazenamento de energia.....	17
2.3 Capacitor	18
2.4 Supercapacitores	20
2.5 Classificação dos Capacitores Eletroquímicos.....	21
2.5.1 Capacitores Eletroquímico de Dupla Camada.....	22
2.5.2 Pseudocapacitores	23
2.5.3 Capacitores Eletroquímicos Híbridos.	24
2.5.4 Mecanismo de reação	24
2.6 Óxidos metálicos	26
2.7 Óxido de manganês	27
2.8 Estudos de Óxido de Manganês para dispositivo de armazenamento de energia	30
2.9 Técnica de Voltametria Cíclica	33
3. OBJETIVOS	36
3.1 Objetivo Geral	36
3.2 Objetivos Específicos	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Lista de reagentes.....	37
4.2 Preparação do eletrodo de trabalho	39
4.3 Célula Eletroquímica	40
4.4 Síntese	40
4.5 Difração de Raio X (DRX).	41
4.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)	42
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
4.8 Caracterizações por Voltametria Cíclica (VC)	46
4.9 Carga-Descarga Galvanostática (CDG).....	46
4.10 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	48
4.11 Teste de Estabilidade	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52

5.1 Eletropolimento do eletrodo de trabalho.....	52
5.2 Eletrodeposição de MnO ₂ por Voltametria Cíclica.....	57
5.3 Caracterização Morfológica e Estrutural.....	59
5.3.1 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)	59
5.3.2 Difração de raio X.....	61
5.4 Estudos Eletroquímicos.....	63
5.4.1 Voltametria cíclica	63
5.4.2 Carga-Descarga Galvanostática (CDG).	68
5.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	72
5.4.4 Estabilidade.....	75
6. CONCLUSÃO.....	78
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de Ragone.....	17
Figura 2. Diagrama de um capacitor convencional.....	18
Figura 3. Tipos de capacitores eletroquímicos.....	21
Figura 4. Demonstração de diferentes mecanismos de armazenamento de energia capacitiva: dupla camada elétrica em a) partículas de carbono e b) carbono poroso; c) pseudocapacitor; d) baterias; e) e h) distinção entre os materiais de capacitor e baterias; f) picos redox faradaicos; g) comportamento de descarga galvanostática para um pseudocapacitor de MnO ₂	26
Figura 5. Polimorfismo do MnO ₂ . a) α-MnO ₂ (Hollandite). b) λ-MnO ₂ (Spinel). c) β-MnO ₂ (Pyrolusite). d) γ-MnO ₂ (Ramsdellite).....	28
Figura 6. Diagrama de Frost do manganês.....	29
Figura 7. A forma de onda do potencial aplicado durante uma voltametria cíclica típica experimental.....	34
Figura 8. Voltamograma cíclico produzido pela aplicação de um potencial.....	35
Figura 9. Esquema do processo de limpeza e eletropolimento do substrato de titânio.....	39
Figura 20. Imagens dos eletrodos de MnO ₂ a 0,05 M + Na ₂ SO ₄ a 0,05 M: a) antes do eletropolimento; b) eletropolido e c) superfície depositada.....	54
Figura 21. Imagens dos eletrodos de MnO ₂ a 0,05M: a) antes do polimento; b) após o polimento e c) superfície depositada.....	55
Figura 22. Imagens dos eletrodos de MnO ₂ + Na ₂ SO ₄ a 0,5M: a) antes do polimento; b) após o polimento e c) superfície depositada.....	56
Figura 23. Imagens dos eletrodos de MnO ₂ a 0,5M: a) antes do polimento; b) após o polimento e c) superfície depositada.....	56
Figura 24. Voltamogramas dos primeiros ciclos da eletrodeposição de: a) MnSO ₄ a 0,05 M + Na ₂ SO ₄ a 0,05 M; b) MnSO ₄ a 0,5 M + Na ₂ SO ₄ a 0,05 M; c) MnSO ₄ a 0,05 M e d) MnSO ₄ a 0,5 M.....	58
Figura 25. Micrografias dos eletrodos sintetizados: a) MnO ₂ a 0,05 M Na ₂ SO ₄ a 0,05 M; b) MnO ₂ a 0,5 M + Na ₂ SO ₄ a 0,05 M; c) MnO ₂ a 0,05 M e d) MnO ₂ a 0,5 M.....	60
Figura 26. Micrografias do corte da seção transversal dos eletrodos: a) MnO ₂ a 0,05 M + Na ₂ SO ₄ a 0,05 M; b) MnO ₂ a 0,5 M + Na ₂ SO ₄ a 0,05 M; c) MnO ₂ a 0,05M e d) MnO ₂ a 0,5M.....	61
Figura 27. Difractogramas dos materiais sintetizados em diferentes condições: (▲) ε-MnO ₂ compreende a fase Akhtenskite do MnO ₂ e (◆) Titânio.....	62
Figura 28. Voltamogramas dos filmes sintetizados em diferentes velocidades e curvas de cargas anódicas e catódicas pelo quadrado da velocidade de varredura. a) MnO ₂ 0,5 M + Na ₂ SO ₄ a 0,05 M e c) MnO ₂ 0,05 M + Na ₂ SO ₄ a 0,05 M.....	64
Figura 34. Diagrama de Nyquist e Bode: a) e b) MnO ₂ a 0,5 M e c) e d) MnO ₂ a 0,05 M.....	74
Figura 35. Gráfico de Estabilidade para os diversos eletrodos.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Consumo de energia, referente ao ano base 2018.	16
Tabela 2. Tipos de energia utilizada no Brasil, referente ao ano base 2018.	16
Tabela 3. Descrição dos reagentes.	37
Tabela 4. Descrição da solução precursora e as utilizadas no eletropolimento.	37
Tabela 5. Valores de rugosidades (Ra) dos substratos após deposição.	57
Tabela 6. Posições dos picos de difração dos filmes sintetizados em função do ângulo de Bragg.	63
Tabela 7. Capacitância em diferentes velocidades dos eletrodos sintetizados em mV.s^{-1}	67
Tabela 8. Valores de capacitância por carga-descarga, densidade de energia e potência dos eletrodos sintetizados.	71
Tabela 9. Evolução da capacitância de retenção (%), após sucessivos ciclos.	75

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
BEN	Balanço Energético Nacional.
CEDC	Capacitor Elétrico de Dupla Camada
CE	Capacitor eletroquímico
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EP	Eletropolimento
ESR	Resistência Equivalente em Série
F	Faraday
ITO	Óxido de estanho dopado com índio.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
MVS	Microscopia de Varredura de Sonda
NTC	Nanotubo de Carbono
OG	Óxido de grafeno
PC	Pseudocapacitor
REDOX	Redução e Oxidação
rGO	Oxido de Grafeno reduzido

1. INTRODUÇÃO

Alguns dos fatores relacionados ao aumento, consumo e a dependência de combustíveis fósseis da sociedade moderna podem ser atribuídos ao crescimento populacional, aumento na demanda de energia mundial, custo crescente de preços, e conseqüentemente, o agravamento de fatores socioambientais como a crescente emissão de gases poluentes, aquecimento global, preocupações geopolíticas e a industrialização de novas tecnologias, Dupont et al. (2015).

Tais fatos direcionaram pesquisas para a utilização mais ampla de fontes renováveis de energia e uma nova geração de dispositivos eletroquímicos com alto desempenho em armazenamento e conversão de energia, como supercapacitores eletroquímicos, células a combustível e pilhas portáteis, González et al. (2016). Os materiais para armazenamento e conversão de energia são materiais em grande ascensão no campo da ciência e engenharia de materiais nas últimas décadas, (Karazhanov, 2018).

Os requisitos energéticos para inúmeros dispositivos eletrônicos portáteis aumentaram acentuadamente e excederam a capacidade de baterias convencionais a tal ponto que grande atenção está focada em supercapacitores eletroquímicos como sistema de armazenamento de energia, Arbizzani et al. (2001) e Raza, (2018). Estes, que também são geralmente expressos como capacitores eletroquímicos (CE's), têm chamado à atenção a comunidade científica, devido sua alta densidade de potencia, capacidade de carga e descarga rápida e longo ciclo de vida. Os CE's podem ser divididos em dois tipos, capacitores eletroquímicos de dupla camada (CEDC) e pseudocapacitores (PC), Eles diferem de acordo com seus mecanismos de armazenamento de carga, onde nos capacitores de dupla camada ocorrem reações não faradaicas e para pseudocapacitores que ocorre reações faradaicas com transferência de cargas, Chandra (2012) e Liao, (2019). Os PCs tem se aproximado altos valores de densidade energia e de potência por apresentar diferentes estados de oxidação para as reações redox, com transferência de carga. Dessa forma, os materiais a base de óxidos de metais de transição com comportamento pseudocapacitivo, na preparação de dispositivos de armazenamento de energia. Os materiais carbonáceos exibem capacitância a partir da dupla camada elétrica e as cargas são armazenadas nos materiais ativos com alta área de superfície, resultando em alta capacitância interfacial, Xu; Bao (2011). No entanto,

estes materiais carbonosos proporcionam baixa densidade de energia específica e este problema pode ser superado empregando materiais pseudocapacitivos.

Os óxidos de metal/hidróxido e polímeros condutores exibem pseudocapacitância, que é um processo pelo qual as cargas são armazenadas na superfície dos materiais por reações redox rápidas e reversíveis. O óxido de rutênio (RuO_2) é o óxido de metal mais intensamente investigado para aplicações supercapacitivas, pois fornece capacitância específica de até $788 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ em uma ampla faixa de potencial de 1,4 V, mas sua aplicação comercial é limitada devido ao alto custo e alta toxicidade, Li et al. (2018). Alternativamente, óxidos metálicos de baixo custo, como óxido de níquel (NiO), dióxido de cobalto (CoO_2), hidróxido de níquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e dióxido de manganês (MnO_2), foram investigados como materiais de eletrodo para CE's, Lokhande et al. (2016). Dentre eles, o MnO_2 possui baixo custo, baixa toxicidade, porém, em alguns casos, apresenta valores de capacitância muito abaixo do valor teórico de $370 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, como é o caso do trabalho de Fang et al. (2010) que obteve valores de capacitância entre 100 e $300 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Várias pesquisas foram realizadas, com o propósito de investigar e melhorar as suas características supercapacitivas, como a aplicação de nanomateriais. As propriedades capacitivas do MnO_2 , bem como, a de outros óxidos de metais, são dependentes da sua estrutura e do seu modo de preparação e diversos estudos apresentam resultados utilizando MnO_2 como material para pseudocapacitor, Relekar et al. (2018).

Alguns métodos são adotados para sintetizar o MnO_2 . Por exemplo, Wanchaem et al. (2017), usaram a técnica de eletrodeposição galvanostática, para sintetizar o MnO_2 em substrato de nanotubos de carbonos/aço inox 304, utilizando MnSO_4 a 0,1 M como solução precursora. Este método foi empregado também utilizando voltametria cíclica com solução precursora de MnSO_4 a 20 mM e Na_2SO_4 a 0,5 M, em substrato de níquel, Li et al. (2014). No trabalho realizado por Nguyen et al. (2015), por meio da eletrodeposição catódica, foram sintetizados filmes de MnO_2 a partir de eletrólitos à base de nitrato, para pseudocapacitores trabalhando em meio alcalino, obtendo uma capacitância de $416 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

E de fato a eletrodeposição apresenta vantagens na confecção de filmes uniformes. E ela será utilizada neste trabalho para a síntese de filmes de MnO_2 em substrato de titânio eletropolido para aplicação como material supercapacitor.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Consumos de energia

A sociedade moderna tem demonstrado grande necessidade de se criar cada vez mais fontes de energia limpa e alternativas sustentáveis no contexto científico do desenvolvimento atual, por consequência de vários problemas dentre os quais se destaca os problemas ambientais e preocupações geopolíticas, González et al. (2016); Li et al. (2018).

No Brasil, o Ministério de Minas e Energia é a instituição responsável por formular os princípios básicos e definir as diretrizes da política energética nacional. Como subsídio, o ministério de minas e energia, estabelece diversos estudos e análise, direcionadas para o planejamento do setor energético, por meio de seus órgãos e empresas vinculadas. Na sequência das mudanças institucionais ocorridas no setor energético ao longo dos últimos 15 anos, a Empresa de Pesquisa Energética – EPE que é vinculada ao ministério de minas e energia, foi instituída nos termos da Lei nº 10.847, de 15 de março de 2004, e do Decreto nº 5.184, de 16 de agosto de 2004 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019).

A EPE é uma empresa pública, com finalidade de prestar serviços na área de estudos e pesquisas com propósito de subsidiar o planejamento do setor energético, tais como: energia elétrica, petróleo e gás natural e seus derivados, carvão mineral, fontes energéticas renováveis, assim como, elaborar e publicar o balanço energético nacional (BEN), (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019).

Anualmente, o balanço divulga uma extensa pesquisa e contabilidades relativas à oferta e consumo de energia no Brasil. Atividades desde a extração de recursos energéticos primários e sua conversão em formas secundárias à importação e exportação, distribuição e o uso final da energia, estão apresentadas na Tabela 1, onde mostra que os serviços apresentaram maior consumo energético no ano de 2017 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2018).

Tabela 1. Consumo de energia, referente ao ano base 2018.

Seguimento	Percentual
Agropecuária	4,1%
Indústrias	31,7%
Residências	9,9%
Setor Energético	11,2%
Serviços	4,9%
Transporte	32,7%
Uso não energético	5,5%

Fonte: EMPRESA DE PESQUISA ENÉRGICA, 2019.

Na Tabela 2, estão dispostos os dados pertinentes aos tipos de energia (renováveis e não renováveis) utilizadas no Brasil.

Tabela 2. Tipos de energia utilizada no Brasil, referente ao ano base 2018.

Renováveis	Percentual	Não renováveis	Percentual
Biomassa de cana-de-açúcar	17,4%	Petróleo/derivados	34,4%
Hidráulica	12,6%	Gás natural	12,5%
Lenha de carvão vegetal	8,4%	Carvão mineral	5,8%
Lixívia e outras renováveis	6,9%	Urânio (U ₃ O ₈)	1,4%
		Outras não renováveis	0,6%
Total	45,3%	Total	54,7%

Fonte: EMPRESA DE PESQUISA ENÉRGICA, 2019.

Os dados apresentados nas Tabelas 1 e 2 mostram que o consumo de energia não renovável, tende a ter um crescimento exponencial nos próximos anos e

por isso há necessidade de implementar novas alternativas de armazenamento de energia e por isso a grande relevância desse trabalho.

2.2 Dispositivos de armazenamento de energia

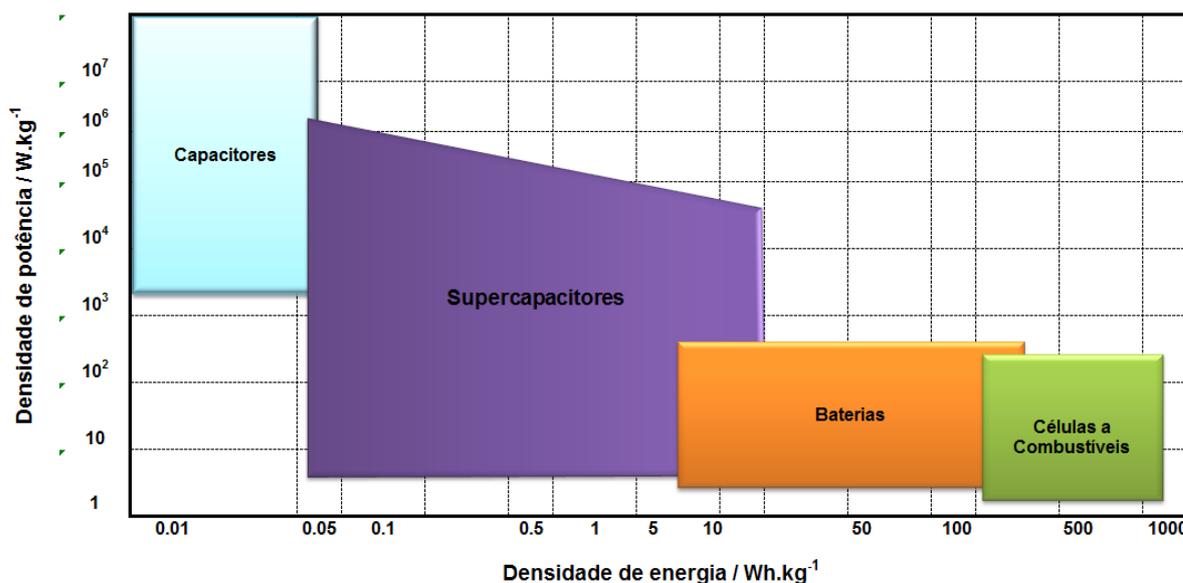
Os dispositivos de armazenamento de energia são materiais capazes de armazenar carga elétrica para uma aplicação posterior. Alguns exemplos atuais de aplicação dessas tecnologias de armazenamento de energia é na indústria automobilística com a fabricação de veículos híbridos (gasolina/bateria recarregável), dispositivos portáteis como celulares, tablete, *smartphone* e etc.

Esses dispositivos com essas características serão explanados posteriormente.

O diagrama de Ragone (Figura 1) exhibe os dispositivos de armazenamento de energia, mostrando os valores de densidade de potência versus densidade de energia, os quais permitem a comparação dos principais dispositivos de armazenamento de carga, de acordo com os requisitos de aplicações.

Para que haja uma melhor compreensão sobre o diagrama de Ragone, algumas definições importantes estão descritas abaixo:

Figura 1. Gráfico de Ragone



Fonte: Christen; Carlen (2000), com adaptações.

Densidade de Energia: A quantidade de energia armazenada por massa é chamada energia específica, e às vezes referida como densidade de energia gravimétrica (Watt-hora/quilograma, Wh/Kg) e densidade de energia volumétrica (Watt-hora/litro, Wh/L). A principal desvantagem dos capacitores eletroquímicos em comparação às baterias é a sua baixa densidade de energia. **Densidade de Potência:** é a quantidade de energia que pode ser liberada por unidade de tempo e indica a velocidade com que o dispositivo pode carregar e descarregar, o poder da densidade de potência dos CE é significativamente maior do que a de uma bateria.

As propriedades descritas acima são parâmetros mensuráveis, predeterminantes para identificar os materiais com boas propriedades, que podem ser aplicáveis a capacitor, supercapacitores e outros dispositivos de armazenamento de energia.

2.3 Capacitor

Um dos tipos de dispositivo de armazenamento de energia é o capacitor de placa paralela e ele consiste de duas placas (ou eletrodos), que estão conectados a uma fonte de tensão e separados por um material dielétrico de espessura d , conforme mostra a Figura 2. A energia que pode ser armazenada no capacitor depende da capacitância e do quadrado da diferença de tensão, conforme mostra a Equação (1), Huber et al. (2009):

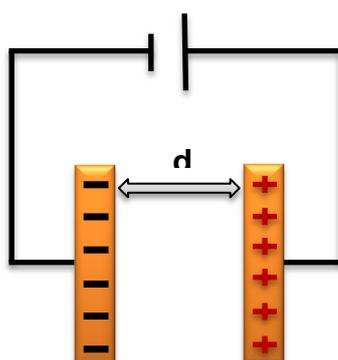
$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1)$$

E , energia que pode ser armazenada no capacitor (J);

C , capacitância (F);

V^2 , diferença de tensão (V).

Figura 2. Diagrama de um capacitor convencional.



Fonte: Huber et al. (2009), com adaptações.

A capacitância é dependente da área de superfície das placas e da constante dielétrica do material, e por sua vez é inversamente proporcional à distância entre as placas (espessura do material dielétrico) d , conforme mostra a Equação (2):

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (2)$$

C , capacitância (F);

ε , constante dielétrica (u.a.);

A , área superficial (m^2);

d , distância entre as placas (espessura material dielétrico) (m).

Pelo Sistema Internacional de Unidades (SI), um capacitor tem a capacitância de um farad (F) quando um coulomb de carga causa uma diferença de potencial de um volt (V) entre as placas. O farad é uma unidade de medida considerada muito grande para circuitos práticos, por isso, são utilizados valores de capacitâncias expressos em microfarads (μF), nanofarads (nF) ou picofarads (pF).

Já os supercapacitores são dispositivos capazes de armazenar grandes quantidades de energia e exibem capacitâncias bem superiores aos capacitores convencionais em varias ordem de magnitude e grandes taxas de potência, porém, não conseguem ter o mesmo desempenho no armazenamento de carga em comparação às baterias, é o que veremos no próximo tópico.

Nos últimos anos, o campo de armazenamento de energia teve uma expansão intensiva na pesquisa direcionada a materiais que podem combinar a alta densidade de energia das baterias com o longo ciclo de vida e os tempos de carregamento curtos de supercapacitores. No entanto, o embasamento dessas duas abordagens eletroquímicas pode causar confusão e levar a alegações indevidas, a menos que seja dada atenção especial às características fundamentais de desempenho, Simon et al. (2014). A seguir será abordado com maiores detalhes, tanto a classificação quanto, o mecanismo de armazenamento de energia por esses dispositivos.

2.4 Supercapacitores

Os supercapacitores (SC's) são conhecidos também como capacitores eletroquímicos que são uma classe de dispositivo de armazenamento de energia que armazenam energia elétrica por adsorção iônica por meio de duplo processo eletroquímico, sendo um capacitivo de dupla camada e outro abrangendo processos de reações rápidas de oxidação e redução na superfície do eletrodo (material), denominada de pseudocapacitância.

Capacitores eletroquímicos ou supercapacitores preenchem a lacuna de desempenho entre as baterias que possuem alta densidade de energia e capacitores eletrostáticos que são dotados de alta densidade de potência, sendo as duas principais tecnologias em dispositivos de armazenamento de energia elétrica, conforme mostrado anteriormente na Figura 1.

Outra tecnologia importante no campo de dispositivo de armazenamento de energia são as baterias, especialmente as não aquosas de íons lítio, que tem sido usadas com sucesso em várias aplicações principalmente em aparelhos eletrônicos e veículos híbridos. Por outro lado, a tecnologia de armazenamento capacitivo oferece uma série de propriedades desejáveis, dificilmente encontradas em baterias, incluindo o carregamento e o processo de descarga rápido, normalmente alcançado em segundos, longo ciclo de vida (maior que 10⁶ ciclos) e desempenho de alta potência (capaz de fornecer pelo menos 10 vezes mais energia que as baterias). Jiang; Liu (2019)

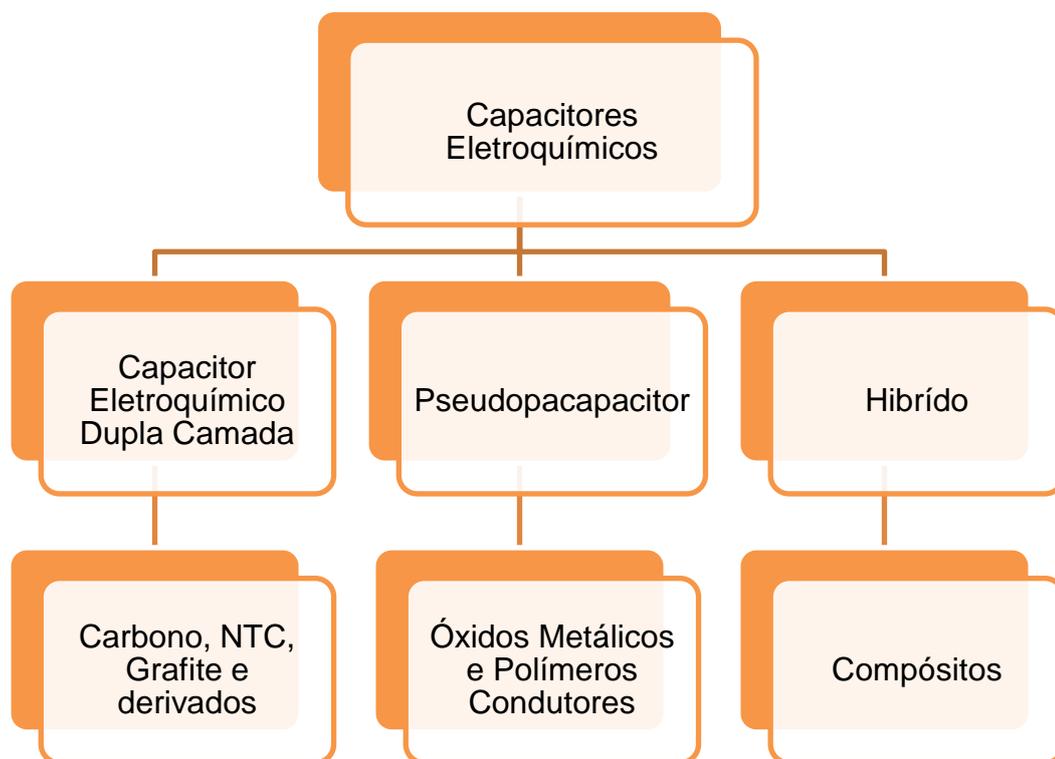
A tecnologia de armazenamento capacitivo é muito importante para aplicações em que uma grande quantidade de energia precisa ser armazenada ou utilizada rapidamente, incluindo conversões repetitivas entre energia cinética e energia elétrica (por exemplo, frenagem regenerativa e empilhadeira), aplicação de potencia de pulso para laser ou radar, condicionamento na rede elétrica para suavizar a saída de um retificador de onda completa ou meia onda. É notável que as tecnologias de armazenamento capacitivo e de bateria tenham aplicações notáveis promissoras em armazenamento estacionário. Fontes renováveis de energia solar e eólica geralmente têm pico e variações de carga fora do pico. Para acelerar a adoção de fontes de geração de energia renovável, armazenamento de energia química (por exemplo, baterias) e armazenamento de energia capacitiva (por exemplo, capacitores). Assim a eletricidade gerada fora do horário de pico pode ser

armazenada de forma eficiente e economicamente viável para uso durante a demanda de pico. Fenghua Guo (2018) e Jiang; Liu (2019).

2.5 Classificação dos Capacitores Eletroquímicos

Capacitores eletroquímicos (CE) são dispositivos elétricos que armazenam grande quantidade de carga e tem uma Resistência Equivalente em Série (RES) muito baixa. Os supercapacitores são geralmente referidos como capacitores eletroquímicos de dupla camada (CEDC), que se nomeia pela presença de dupla camada elétrica, Lokhande et al. (2016). No entanto, essa não é a única maneira que os supercapacitores armazenam carga, e portanto são classificados em três tipos, sendo estes denominados de acordo com o mecanismo de armazenamento de carga - Figura 3, Lokhande et al. (2016).

Figura 3. Tipos de capacitores eletroquímicos.



Fonte: Lokhande et al. (2016), com adaptações.

A capacitância dos CEs é afetada pelo material do eletrodo e o eletrólito usado, Lokhande et al. (2016). Portanto, a classificação dos tipos de capacitores

eletroquímicos baseia-se também no material utilizado nos eletrodos e será explanada a seguir.

2.5.1 Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada

O capacitor eletrostático armazena carga na dupla camada elétrica (camada de Helmholtz) na interface eletrodo-eletrólito. A dupla camada consiste de duas camadas mono carregadas e quando a carga é aplicada nos eletrodos, os íons do eletrólito são adsorvidos na superfície dos respectivos eletrodos. A atração eletrostática entre os íons e o eletrodo leva à formação de camadas separadoras de carga e, portanto, a energia é armazenada no campo elétrico emergente. A camada formada consiste em íons carregados separados por moléculas de solvente. A carga armazenada em um capacitor é proporcional à diferença de potencial entre os dois eletrodos, Brett; Brett (1965); Lokhande et al. (2016).

Em capacitores eletrostáticos, a capacitância consiste na combinação de séries de capacitor de dupla camada do ânodo e capacitor de dupla camada do cátodo. A capacitância em tais capacitores de dupla camada é dada pela Equação (3).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C1} + \frac{1}{C2} \tag{3}$$

C, é a capacitância total da célula (F),

C1 e C2, capacitância anódica e catódica respectivamente (F).

Os materiais de carbono, nanotubos de carbono, carbono aerogel, grafeno e seus derivados, são uma excelente escolha para serem utilizados como materiais de eletrodos em capacitores eletrostáticos. A natureza porosa desses materiais fornece uma maior área superficial (podendo atingir até 2000 m²), locais elétricos para armazenamento de carga, além de exibirem boa condutividade.

2.5.2 Pseudocapacitores

A pseudocapacitância surge devido a rápidas reações redox que ocorrem na superfície dos eletrodos e a carga é acumulada de maneira que haja contrabalanceamento de íons ou cargas, Lokhande et al. (2016).

A capacitância de dupla camada é o resultado de armazenamento de carga eletrostática (não faradaica) na interface eletrólito-eletrólito, enquanto que a pseudocapacitância ocorre através da reação faradaica reversível e envolve transferência de carga entre o eletrólito e material do eletrodo ativo, como óxido metálico ou polímeros condutores.

A pseudocapacitância é essencialmente faradaica, envolvendo a passagem de corrente através da dupla camada, mas a sua capacitância é originada devido a razões termodinâmicas entre a extensão do armazenamento de carga e a mudança de potencial, Conway (1999).

A extensão de uma reação (q), que origina os processos de transferência de carga faradaica, é uma função contínua de potencial aplicado (V), de modo que surge uma derivada, dq/dV , a qual é equivalente à capacitância. A capacitância pode assim ser descrita na equação (4):

$$C = \frac{dq}{dV} \quad (4)$$

C , capacitância (F)

q , carga (C);

V , potencial aplicado (V).

Quando comparados com materiais CEDC, os materiais pseudocapacitivos geralmente possuem maior capacitância, devido as reações redox rápidas e reversíveis, que não são limitadas por difusão do estado sólido. As capacitâncias específicas de RuO_2 e MnO_2 estão na faixa de $270\text{-}350 \text{ Fg}^{-1}$, muito maior do que a do carvão ativado capacitivo comercial ($\sim 150 \text{ Fg}^{-1}$), Jiang; Liu (2019).

2.5.3 Capacitores Eletroquímicos Híbridos.

Os materiais utilizados como eletrodo em capacitores de dupla camada elétrica, pseudocapacitores e baterias, podem ser usados juntos para um novo tipo de dispositivo de armazenamento de energia. Tais capacitores são chamados de capacitores híbridos, E. Frackowiak (2001) e Raza et al. (2018).

A maior densidade de potência dos capacitores eletroquímicos de dupla camada (CEDC) e a maior capacitância com densidade de energia dos pseudocapacitores são combinados para a obtenção dos supercapacitores do tipo híbridos. No entanto, a sua vida útil é substancialmente reduzida e por este motivo podem ser adaptados de acordo com a necessidade e com a nanoestruturação do eletrodo, sendo possível usar sinergicamente diferentes materiais de eletrodo com o intuito de melhorar o seu desempenho capacitivo, Lokhande et al. (2016).

Os supercapacitores híbridos podem ser ainda classificados como simétricos composto, assimétrico e do tipo bateria. Esta classe de supercapacitor faz uso de vários tipos de materiais de eletrodo, o dispositivo ou material diferente em um eletrodo. O do tipo simétrico composto tem dois eletrodos semelhantes no dispositivo, sendo estes compostos de diferentes materiais, Lokhande et al. (2016)

O capacitor eletroquímico híbrido do tipo assimétrico usa diferentes combinações de eletrodos com o objetivo de ampliar a janela de potencial do próprio dispositivo. Enquanto o capacitor eletroquímico do tipo bateria contém íons de lítio na parte anódica que podem ser inseridos ou retirados, enquanto no material catódico é composto por carbono ou grafite.

2.5.4 Mecanismo de reação

Baterias e supercapacitores dependem de processos eletroquímicos, embora mecanismos eletroquímicos separados determinem sua energia relativa e densidade de potência. Durante os últimos 5 a 7 anos, o campo de armazenamento de energia, tem passado por uma expansão notória na pesquisa direcionada a materiais que podem combinar a alta densidade de energia das baterias com o ciclo de vida longo e os tempos de carregamento curtos de supercapacitores. No entanto, o embasamento dessas duas abordagens eletroquímicas pode causar confusão e

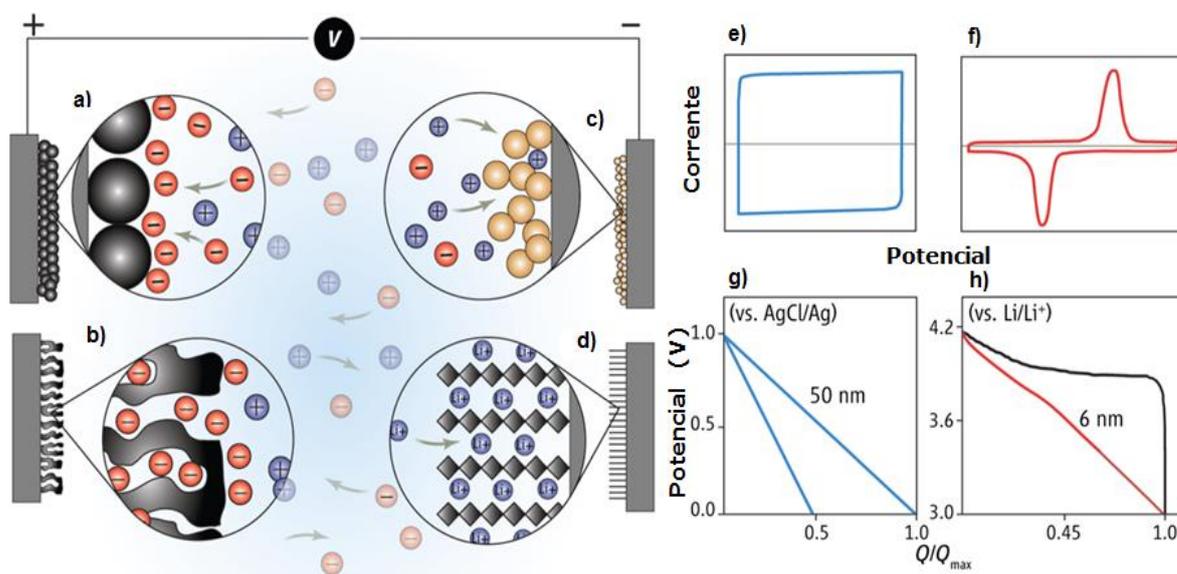
levar a alegações indevidas, a menos que seja dada atenção especial às características fundamentais de desempenho.

As Figuras 4a e 4b, ilustram o mecanismo de armazenamento dos dispositivos supercapacitores de dupla camada elétrica, que como já mencionado, armazenam a carga por adsorção de íons eletrolíticos na superfície do material de eletrodo. Neste tipo de dispositivo não acontecem reações redox, isto implica que a resposta a mudanças no potencial, sem limitações de difusão, é rápida e leva a altos valores de potência. No entanto, a carga é confinada à superfície, tornando a densidade de energia dos CEDC menor que das baterias, Kaufman et al. (2014). Os processos eletroquímicos que ocorrem em baterias e supercapacitores dão origem a suas diferentes propriedades de armazenamento de carga. Os diferentes mecanismos de armazenamento de energia capacitiva são ilustrados na Figura 4, onde há a comparação entre capacitores de dupla camada elétrica, pseudocapacitores e baterias.

A capacitância de dupla camada em eletrodos com partículas de carbono e carbono poroso, Figura 4a-b. A dupla camada é relacionada com a adsorção na superfície do eletrodo, carregado positivamente, de íons negativos presente no eletrólito. Os mecanismos pseudocapacitivos incluem o do tipo de reações redox, como ocorre na pseudocapacitância de intercalação como no MnO_2 (Figura 4c), Kaufman et al. (2014). Nas das baterias de íons de lítio (Li^+), (Figura 4d), a inserção de Li^+ permite reações redox em materiais de eletrodos, no seio da solução que é controlada por difusão e pode ocorrer de forma lenta.

As Figuras 4a) e 4d) ilustram os diferentes mecanismos de armazenamento de energia capacitiva, sendo o primeiro relacionado a material de capacitor de dupla camada e o segundo a material de baterias.

Figura 4. Demonstração de diferentes mecanismos de armazenamento de energia capacitiva: dupla camada elétrica em a) partículas de carbono e b) carbono poroso; c) pseudocapacitor; d) baterias; e) e h) distinção entre os materiais de capacitor e baterias; f) picos redox faradaicos; g) comportamento de descarga galvanostática para um pseudocapacitor de MnO_2 .



Fonte: Kaufman et al. (2014), com adaptações.

As características eletroquímicas nos possibilita distinguir os materiais do capacitor e da bateria (Figuras 4e até 4h). Por intermédio de voltamogramas cíclicos distingue-se um material de capacitor, onde a resposta a uma mudança linear no potencial é uma corrente constante (Figura 3e), quando comparada a um material de bateria, que exhibe picos redox faradaicos (Figura 4f). Pode-se observar comportamento de descarga Galvanostática linear (onde Q é a carga) para um pseudocapacitor de MnO_2 tanto para o material (bulk) como em nano escala (Figura 4g), mas um material de nano escala de LiCoO_2 exhibe uma resposta linear enquanto o material (bulk) mostra um platô de tensão (Figura 4h). Kaufman et al. (2014) e Jiang; Liu (2019).

Portanto, por meio da análise de seus mecanismos de reação é possível distinguir os capacitores eletroquímicos de dupla camada, pseudocapacitores e baterias.

2.6 Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos têm sido empregados há muitos anos durante o desenvolvimento da humanidade embora ainda não tivesse tanto reconhecimento como no princípio de sua utilização. Por exemplo, a China é famosa há muitos anos

por dominar a produção de cerâmica. Mais tarde com o desenvolvimento da química moderna, provenientes dos países ocidentais, os óxidos metálicos tornam-se um assunto altamente atrativo. Os seus componentes, estruturas e métodos de preparação, caracterização entre outros, foram bem investigados. Em quanto isso, a demanda por energia tornou-se um problema devido ao rápido desenvolvimento econômico. Novas tecnologias energéticas tornaram-se importantes no desenvolvimento humano sustentável, neste sentido óxidos metálico, materiais carbonáceos e polímeros, desempenham um papel dominante. Wu; Van Ree (2018).

O carbono em comparação aos óxidos metálicos tem melhor desempenho sob maiores velocidades de varredura ou densidade de corrente implicando assim uma melhor capacitância. Entretanto, alguns óxidos metálicos de transição mostraram melhores densidades de energia e capacitância específica que o carbono e seus derivados, Vangari et al. (2012) e Lokhande et al. (2016). Em relação aos eletrodos poliméricos também fornecem séries equivalentes mais baixas resistência, maior densidade de energia e potência. Mas uma das principais desvantagens desses materiais de eletrodo é a baixa taxa de carga-descarga devido à lenta difusão de íons na maior parte do material.

Muitos óxidos metálicos têm sido empregados como material de eletrodo para capacitores eletroquímicos, tais como, RuO_2 , MnO_2 , NiO , In_2O_3 , Co_3O_4 , V_2O_5 , Fe_3O_4 , Bi_2O_3 , IrO_2 , entre outros, Zhang et al. (2009), Davoglio et al. (2018). Alguns óxidos ternários envolvendo níquel, cobalto, ferro, manganês também estão sendo pesquisados como eletrodo de capacitores eletroquímicos.

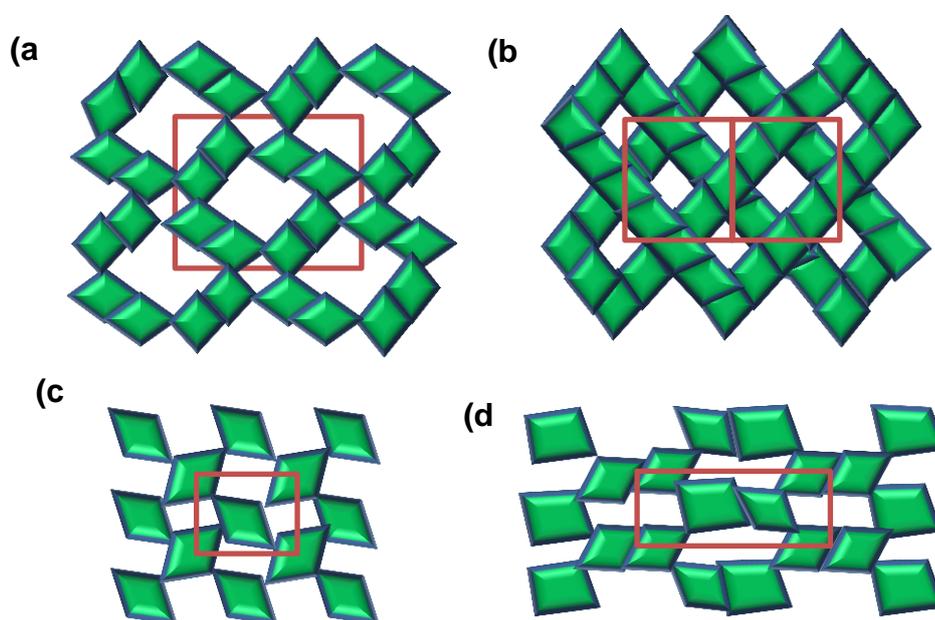
Os óxidos metálicos tem uma gama de aplicação e podem ser preparados por uma variedade de métodos, dentre eles: I – Método de alta temperatura em estado sólido (cerâmica); II – Método hidrotermal; III – Método de modelagem; IV – Método sol-gel; V – Deposição de vapor químico e VI – Eletrodeposição.

Os óxidos metálicos destacam-se por armazenar energia através de reações redox reversíveis de superfícies (faradaico). Dentre os vários óxidos metálicos citados anteriormente e utilizados amplamente, por possuírem características atrativas que despertou grande interesse de vários pesquisadores, o MnO_2 parece mais promissor devido ao seu menor custo e entre outras excelentes propriedades.

2.7 Óxido de manganês

O óxido de manganês apresenta estruturas em forma de túnel e camadas, e possuem estruturas espaciais octaédricas, Figura 5. Uma das suas principais características é a multivalência nos diferentes estados de oxidação Mn (2^+ , 3^+ , 4^+). Essas propriedades vêm despertando interesse de pesquisadores, principalmente da área de ciências de materiais em busca de novas estruturas e propriedades estruturais, Figueira et al. (2008).

Figura 5. Polimorfismo do MnO_2 . a) α - MnO_2 (Hollandite). b) λ - MnO_2 (Spinel). c) β - MnO_2 (Pyrolusite). d) γ - MnO_2 (Ramsdellite).



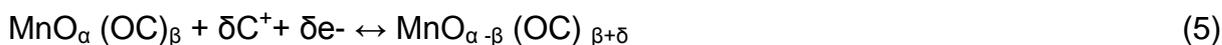
Fonte: Lokhande et al. (2016), com adaptações.

O dióxido de manganês (MnO_2) é uma alternativa ao RuO_2 , por ser mais barato possuir baixa toxicidade e menor agressividade ao meio ambiental, e por apresentar capacitância teórica de até 1100 a 1300 $F \cdot g^{-1}$, González et al. (2016).

Devido às suas propriedades relacionadas ao seu comportamento pseudocapacitivo, incluindo grande janela de potencial e alta densidade de energia, o MnO_2 é um candidato promissor para eletrodo positivo em capacitor eletroquímico aquoso assimétrico, usando eletrólitos aquosos inertes como KCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 e $LiNO_3$, Gambou-Bosca; Bélanger (2016).

Um dos principais problemas relacionadas à perda pseudocapacitiva deste material são as distribuições reversíveis de oxigênio envolvendo a troca de prótons ou as transições eletrônicas entre diferentes estados de oxidação, Mn (III)/Mn (II),

Mn (IV)/Mn (III) e Mn (VI)/Mn (IV), González et al. (2016). Este processo está demonstrado na Equação (5):

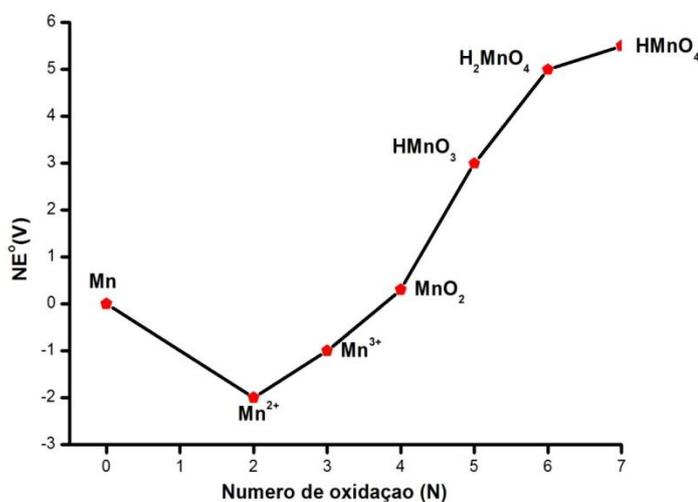


em que C^+ , representa os prótons e cátions de metais alcalinos (Li^+ Na^+ K^+) presentes no eletrólito. $\text{MnO}_\alpha (\text{OC})_\beta$ e o $\text{MnO}_{\alpha-\beta} (\text{OC})_{\beta+\delta}$, são os $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em estados de oxidação lenta e baixa, respectivamente.

Apesar de suas características promissoras, a sua aplicabilidade tem sido muito limitada. As duas principais questões limitantes são os métodos de síntese de tempo longo e irreversibilidade eletroquímica após poucos ciclos. A síntese de birnessite foi inicialmente estudado por geólogos para entender a transformação de fase de MnO_2 em solos. Mais tarde, outros métodos de síntese foram relatados, como: reação hidrotermal, reações sol-gel, síntese em estado sólido, combinação de procedimentos de liofilização e oxidação, etc. Yadav et al. (2017).

Há diversos resumos diagramáticos representativos pertinentes a estabilidade termodinâmica relativa de uma série de espécies, onde um elemento existe com uma gama de números de oxidação. Diagrama de Frost, Figura 6, é útil para uma representação da estabilidade relativa dos estados de oxidação. Ele também pode ser considerado como um gráfico de energia de Gibbs padrão da reação em função do número de oxidação, Shriver et al. (2003).

Figura 6. Diagrama de Frost do manganês.



Fonte: Shriver et al. (2003), com adaptações.

Portanto, a espécie química mais estável de um elemento em um meio se encontrará no ponto mais baixo do diagrama. A inclinação de uma reta que une dois pontos quaisquer de um diagrama de Frost é igual ao potencial padrão do par formado pelas duas espécies que os pontos representam. Considerando dois pontos quaisquer em um Diagrama de Frost, tem-se que a inclinação da reta que une os dois pontos é dada pela Equação (6):

$$E^0 = \frac{N' E'^0 - N'' E''^0}{N' - N''} \quad (6)$$

Onde, N , é o número de oxidação das espécies químicas e E^0 , é o potencial padrão da reação.

Esta expressão permite concluir que a inclinação da reta é igual ao potencial padrão da reação do par unido pela reta, logo, quanto mais íngreme for à reta que une um par de pontos, maior é seu potencial padrão de reação. O reagente oxidante no par de inclinação mais positiva (E^0 "mais alto") estará sujeito a sofrer uma reação de redução, ao passo que o reagente redutor no par de menor inclinação (E^0 "mais baixo") estará sujeito a sofrer uma reação de oxidação. Valores de E^0 podem assumir valores acima e abaixo de zero. Shriver et al. (2003).

2.8 Estudos de Óxido de Manganês para dispositivo de armazenamento de energia

Óxidos de manganês são materiais de grande importância para dispositivos de armazenamento de energia, desde sua utilização nas baterias alcalinas até nas baterias de íons Li, e mais recentemente em pseudocapacitores.

O dióxido de manganês é um dos óxidos metálicos, considerado como material adequado para a geração de supercapacitores, devido suas qualidades já mencionadas, que o diferencia de outros materiais, além de possuir alta densidade de energia, desempenho ideal para supercapacitor.

A eletrodeposição ou deposição eletroquímica é um dos métodos mais utilizados para preparar o óxido de manganês, na forma de filmes, onde é possível a obtenção de um filme uniforme, também permite controlar a espessura do filme e ajustar a carga elétrica durante a eletrólise. Há diferentes modos de aplicação de tensão ou corrente na deposição anódica e pode ser classificada em: galvanostática,

corrente pulsada, potencial pulsado e voltametria cíclica, entre as quais a voltametria cíclica é a técnica comumente usada na síntese de filme nanoestruturado.

Serão apresentados a seguir, alguns trabalhos reportados na literatura em que o dióxido de manganês foi utilizado para aplicação em dispositivo de armazenamento de energia.

Chou et al. (2008) utilizaram papel com nanotubos de carbonos (NTC) preparado por um método simples de filtração, como matriz eletrodepositada de nanofios de MnO_2 sobre o papel com NTC, através da técnica de voltametria cíclica com uma faixa de potencial de 0,3 a 0,6 V, a uma velocidade de varredura de $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Obtiveram alta capacitância de $167,5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ e um eletrodo totalmente flexível e mecanicamente resistente, além de longa vida útil para aplicação em supercapacitores.

Pelo método potencioestático, Hu et al. (2013) obteve filmes finos de MnO_2 eletrodepositados usando solução aquosa de $\text{AgC}_2\text{H}_5\text{OOH}$ a 1.6% e KMnSO_4 a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em substrato de vidro condutor. Após a síntese, realizaram estudos de caracterização estrutural e de suas propriedades elétricas.

No estudo feito por Rios et al. (2011), foram analisadas as propriedades capacitivas de MnO_2 , por eletrodeposição potenciodinâmica a uma velocidade de varredura a $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Utilizou-se substrato de titânio e solução precursora de MnSO_4 a $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com potencial aplicado de 0 a 1,5 V. Na caracterização eletroquímica, o eletrólito utilizado foi Na_2SO_4 a $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, atingindo a capacitância de até $199 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ por voltametria cíclica a $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

A deposição eletroquímica é um dos métodos mais baratos para obter filmes finos de óxidos de manganês e foi sintetizado MnO_2 por meio da solução de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})$ a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e de Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, utilizados como eletrólito durante a voltametria cíclica. Aplicou-se uma potência de 0,1 a 0,8 V, e obteve-se uma capacitância específica de aproximadamente $213 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, Xia et al. (2011).

O óxido de manganês nanoestruturado foi sintetizado pela técnica de deposição por voltametria cíclica com potencial aplicado de -0,7 e -1,0 V a $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. A eletrossíntese, foi realizada por meio da solução composta por KMnO_4 a $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e KSO_4 a $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, obtendo capacitância específica de $233,4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ com velocidade de $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em solução eletrolítica de Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Asghari; Badakhshan (2014).

Filmes nanoporosos de MnO_2 , foram produzidos por eletrodeposição catódica em substrato de aço inoxidável. Os eletrólitos utilizados foram MnSO_4 a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O potencial aplicado durante a síntese por voltametria cíclica foi de 0,0 a 1,5 V e o desempenho eletroquímico determinado por voltametria cíclica em eletrólito de Na_2SO_4 a 1 mol.L^{-1} usou potencial de 0,0 a 0,8 V. Obteve-se uma capacitância de 305 F.g^{-1} e uma densidade de corrente de 1 A.g^{-1} , Nguyen et al. (2016).

Foram realizados estudos detalhados do mecanismo de crescimento de nanoestruturas de óxidos de manganês, crescidos em filmes nanoporoso de ouro, por deposição anódica. Utilizou-se uma solução de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ em filmes de tereftalato de polietileno para obter supercapacitores flexíveis. O desempenho eletroquímico foi mensurados por voltametria cíclica com potencial aplicado de 0,0 a 0,8 V e diferentes velocidades de varredura entre 2 a 100 mV.s^{-1} e também carga e descarga galvanostática. O eletrólito utilizado foi Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e a capacitância específica máxima alcançada foi de 432 F.g^{-1} com uma densidade de corrente de 1 A.g^{-1} . Shi et al. (2017).

Filmes do compósito $\text{MnO}_2/\text{NiO}_2$, foram preparados em diferentes temperaturas usando a técnica de cronopotenciometria em substrato de aço inoxidável. O eletrólito de deposição continha as soluções de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, H_2SO_4 a $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ e Na_2SO_4 a 1 mol.L^{-1} . O potencial aplicado durante a voltametria cíclica foi de 0,0 a 0,8 V e a capacitância específica mais alta foi de 670 F.g^{-1} , a uma temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma densidade de corrente de 1 a 5 A.g^{-1} . Chan; Majid (2018).

Ali et al. (2018), em seus estudos apresentaram uma abordagem eletroquímica de um pulso para gerar nanocompósito de MnO_2/rGO , a partir de uma mistura de $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{GO}$. As nanopartículas de MnO_2 foram distribuídas uniformemente nas folhas de rGO e atuaram como espaçadores para evitar recombinação do óxido de grafeno (OG), a estrutura única fornece grande área de superfície eletroativa que melhora a difusão dos íons dentro da estrutura de MnO_2/rGO , proporcionando assim, maior condutividade e excelente potencial de ciclagem e estabilidade. Para a síntese foi utilizado solução de Na_2CO_3 a $0,07 \text{ g.mL}^{-1}$ em meio aquoso, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em solução alcoólica a $0,022 \text{ g.L}^{-1}$. O material foi depositado em substrato de esponja de níquel pela técnica de voltametria cíclica com janela de potencial de -1,2 a 1,0 V, velocidade de 50 mV.s^{-1} . Para caracterização eletroquímica de voltametria cíclica, o

eletrólito utilizado foi Na_2SO_4 a 1 mol.L^{-1} , com um potencial aplicado de 0,0 a 1,0 V, em diferentes velocidades de varredura de 2 a 100 mV.s^{-1} , obtendo uma capacitância específica de 473 F.g^{-1} a uma densidade de corrente de $0,25 \text{ A.g}^{-1}$.

Eletrodeposição anódica de MnO_2 na superfície de aço inox, foi realizada pelo processo de voltametria cíclica em um intervalo de potencial entre 0,0 a 0,7 V e velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , a partir de solução eletrolítica de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e H_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. As medidas voltamétricas foram realizadas em diferentes potenciais de 0,0 a 1,20 V, 0,0, a 1,30 V e 0,0 a 1,35 V, obtendo capacitância específica de 127, 129 e 103 F.g^{-1} . Relekar et al. (2018).

Os procedimentos adotados para o estudo das sínteses do MnO_2 , foram baseados nas literaturas referenciadas acima, tendo como processo para a eletrossíntese a técnica de voltametria cíclica. Escolheu-se um potencial para deposição de 0,0 a 1,5 V em uma solução aquosa de MnSO_4 em diferentes concentrações de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ composta com Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e outras soluções com as mesmas variações de concentração, porém, sem o respectivo sal.

2.9 Técnica de Voltametria Cíclica

A eficácia da técnica de voltametria cíclica levou ao seu extenso estudo e vários critérios simples que são utilizados para a análise imediata de sistemas eletroquímicos a partir da forma, posição, tempo e comportamento dos voltamogramas. Por exemplo, em uma rápida análise dos voltamogramas cíclicos é possível obter informações sobre a natureza difusora ou adsortiva do processo de eletrodo, sua cinética e parâmetros termodinâmicos, bem como a existência e características de reações químicas homogêneas acopladas.

Este método eletroquímico também é muito útil para a avaliação da magnitude de efeitos indesejáveis, tais como aqueles derivados de queda ôhmica ou capacitância da dupla camada. Adequadamente, a voltametria cíclica é frequentemente usada para a análise de espécies e superfícies eletroativas, e para a determinação de mecanismos de reação e constantes de velocidade, Compton et al. (2013) e Faulkner (2000).

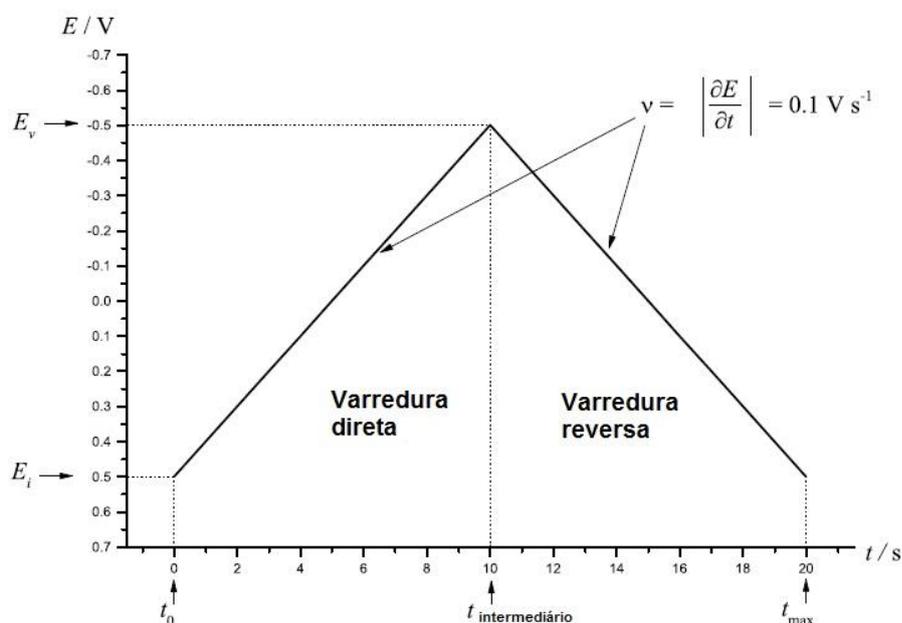
Podemos representar um processo de redução geral no eletrodo, de acordo com a equação representativa (7):



Em um experimento típico de voltametria cíclica, o potencial é varrido linearmente com o tempo a partir de um potencial inicial (E_i) onde a espécie A é estável (isto é, não eletroreduzido), para algum outro potencial mais negativo, E_v , em que, transferência de elétrons entre a espécie A e o eletrodo é rápida, e espécie B é formada.

O potencial é então varrido de volta para o potencial inicial (E_i), ocasionando transferência de elétron na direção oposta e na formação de A, Compton et al. (2013); Douglas A. Skoog, Donald M. West (2011). Este potencial A em forma de onda, potencial inicial (E_i), é de 0,5 V, e o potencial do vértice (E_v), é 0,1 V.s⁻¹, como é mostrado na Figura 7.

Figura 7. A forma de onda do potencial aplicado durante uma voltametria cíclica típica experimental.

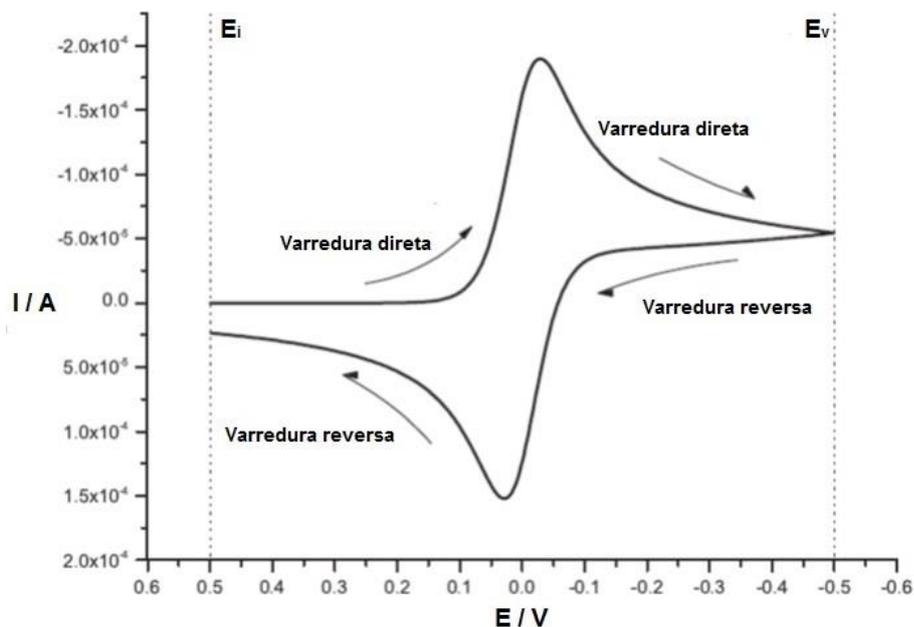


Fonte: Compton et al. (2013).

Ao longo deste processo a corrente I , (proporcional à taxa de transferência de elétrons), é registrada, traçando a corrente contra o potencial, no que resulta em um

voltamograma cíclico característico do material de eletrodo utilizado, como mostra a Figura 8.

Figura 8. Voltamograma cíclico produzido pela aplicação de um potencial.



Fonte: Compton et al. (2013).

Esta técnica é extremamente útil experimentalmente, pois o sinal resultante em forma de picos fornece informações importantes relacionados aos processos de redução e oxidação, cujo pico catódico ocorre em $-0,5\text{ V}$ e o pico anódico em $+0,5\text{ V}$. A análise da posição e forma dos picos pode fornecer informações importantes sobre a natureza do processo eletroquímico que está ocorrendo e sobre as próprias espécies químicas. A velocidade de varredura, em $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, é a velocidade constante na qual a tensão varre do potencial inicial, E_i , para o potencial do vértice, E_v , e vice-versa, Compton et al. (2013).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar filmes de dióxido de manganês por eletrodeposição e estudar suas características quanto ao efeito do eletrólito suporte e a concentração, seus aspectos morfológicos, estruturais e eletroquímicos para posterior aplicação como material de eletrodo em supercapacitor.

3.2 Objetivos Específicos

- Obter filmes pelo método de eletrodeposição por voltametria cíclica, a partir de uma determinada solução precursora.
- Analisar o efeito do eletrólito suporte e da concentração da solução precursora nas sínteses de óxido de manganês.
- Analisar os filmes obtidos utilizando as técnicas de Microscopia de Força Atômica para verificar a evolução da topografia das sínteses, Microscopia Eletrônica de Varredura no intuito de estudar a morfologia do material e Difração de Raio X para a caracterização estrutural.
- Utilizar os métodos de estudos eletroquímicos, tais como: Voltametria Cíclica; Carga-Descarga Galvanostática, para estudo comportamento pseudocapacitivo, reversibilidade, capacitância e densidade de energia e potência.
- Analisar por meio de testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, as características elétricas do material na interface eletrodo/solução.
- Teste de Estabilidade que apresenta estudos sobre o ciclo de vida do material.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Lista de reagentes

Na Tabela 3, estão descritos os reagentes que foram utilizados no presente trabalho, para sintetizar os eletrodos.

Tabela 3. Descrição dos reagentes.

Reagentes	Formula Molecular	Fabricante	Grau de pureza %
Sulfato de Manganês	$\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,9
Sulfato de sódio anidro	Na_2SO_4	Dinâmica	99,0

Fonte: Próprio autor.

Inicialmente foi preparado solução de sulfato de manganês e sulfato de sódio para a realização das sínteses, sendo que algumas soluções houve variação em sua concentração com intuito de analisar sua atividade no material, conforme Tabela 4, abaixo:

Tabela 4. Descrição da solução precursora e as utilizadas no eletropolimento.

Reagente	Formula Molecular	Concentração
Sulfato de Manganês	$\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,05 M
Sulfato de Manganês	$\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,50 M
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	0,05 M
Ácido Acético	CH_3COOH	P.A.

Ácido Nítrico	HNO ₃	P.A.
---------------	------------------	------

Fonte: Próprio autor

Antes de realizar a eletrodeposição, foi mensurado o pH da solução precursora utilizando o pHmetro da QUIMIS, todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e apresentaram os seguintes resultados:

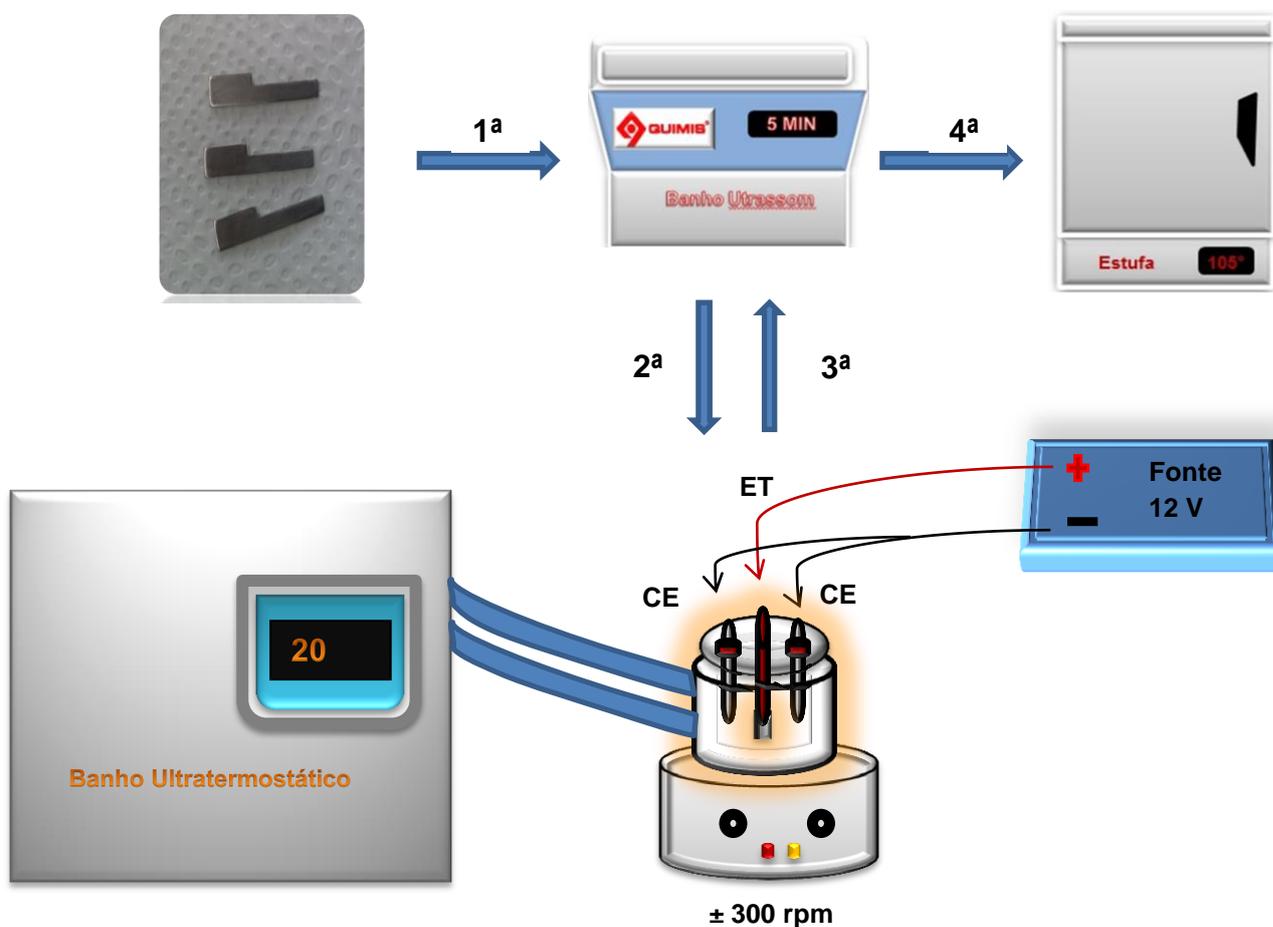
- MnSO₄ a 0,05 M + Na₂SO₄ a 0,05M, pH 5,57;
- MnSO₄ a 0,5 M + Na₂SO₄ a 0,05M, pH 4,27;
- MnSO₄ a 0,05 M, pH 4,74;
- MnSO₄ a 0,5 M, pH 5,10;

O eletropolimento, foi conduzido na presença das soluções de Ácido Acético P.A e Ácido Nítrico P.A na proporção de 9:1 v/v, respectivamente, reagentes também relacionados na Tabela 4.

4.2 Preparação do eletrodo de trabalho

Esta parte do trabalho é de extrema importância, pois pode influenciar diretamente nos resultados eletroquímicos, por se tratar de propriedades como, a estrutura, superfície e rugosidade do eletrodo, Conway (1999). Por isso a importância do eletropolimento na preparação dos eletrodos. Para preparação dos eletrodos foram adotados os seguintes procedimentos descritos conforme a Figura 9.

Figura 9. Esquema do processo de limpeza e eletropolimento do substrato de titânio.



Fonte: próprio autor.

Foram utilizados como substratos placas de Titânio (Ti Brasil 99,7%) com uma área de $0,5 \text{ cm}^2$ e 1 mm de espessura. As placas foram lixadas (lixa 400) e sua limpeza consistiu na imersão em álcool isopropílico durante cinco minutos em banho ultrassônico e posterior lavagem com água mili-Q e secagem a temperatura ambiente. Depois foi eletropolido conforme esquema da Figura 9, onde foi conduzido utilizando uma solução eletrolítica contendo ácido acético P.A. (CH_3COOH a 10%) e ácido nítrico P.A. (HNO_3 a 65%) na proporção de 9:1 (v/v) respectivamente, em uma

célula eletroquímica com configuração de três eletrodos, um eletrodo de titânio e dois eletrodos de platina.

O substrato de titânio foi utilizado como eletrodo de trabalho (ET) e os dois eletrodos de platina contra circuitado como contra eletrodo (CE). O eletropolimento foi executado em uma tensão 12 V, utilizando-se uma fonte de alimentação (DS-120-12), banho termostatzado (QUIMIS) com temperatura controlada a 20°C e agitação constante ± 300 rpm, durante 3, 5 e 10 minutos para cada eletrodo eletropolido, conforme esquema da Figura 9. Após o eletropolimento, as placas foram limpas conforme descrito anteriormente e secas a temperatura de 105°C em estufa por 12 horas.

4.3 Célula Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando equipamento AUTOLAB POTENCIOSTAT/GALVANOSTAT N302, alocado no Laboratório de Eletroquímica e Energia da Universidade Federal do Amazonas.

A célula eletroquímica para a eletrodeposição dos filmes de MnO_2 , foi composta com a configuração de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl com KCl a 3 mol.L^{-1} e o contra eletrodo composto por dois eletrodos de placas de platina em um única conexão, com a finalidade de direcionar melhor, os íons de Mn^{+} na área superficial do eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho utilizado foi de placa de titânio (Ti Brasil 99,7%), preparado conforme a seção 4.2.

4.4 Síntese

Uma solução de $MnSO_4 \cdot 6H_2O$ a 0,5 M e 0,05 M e outras duas também de $MnSO_4 \cdot 6H_2O$ a 0,5 M e 0,05 M, foram preparadas com água ultrapura (mili-Q), sendo que essas duas ultima continha Na_2SO_4 a 0,05 M, os reagentes foram utilizados como reagentes de partida e todos solúveis em água em um frasco reacional de borosilicato com capacidade de 250 mL à temperatura ambiente, que foram utilizadas como precursor de manganês e eletrólito suporte respectivamente.

O Dióxido de manganês foi eletrodepositado em substrato de titânio, previamente preparado, de acordo com o descrito na seção 4.2, por voltametria cíclica. Na eletrodeposição dos filmes foram adotadas as seguintes condições: potencial de 1,5 V e velocidade de varredura de 200 mV.s^{-1} durante 300 ciclos, um procedimento similar ao que Rios et al. (2011) utilizou. A janela de potencial escolhida foi 0,0 a 1,5 V para fornecer o máximo de cargas faradaicas, visto que potenciais mais altos, podem levar a uma evolução do oxigênio. A célula eletroquímica utilizada foi constituída de três eletrodos, em conformidade com o descrito na seção 4.3.

4.5 Difração de Raio X (DRX).

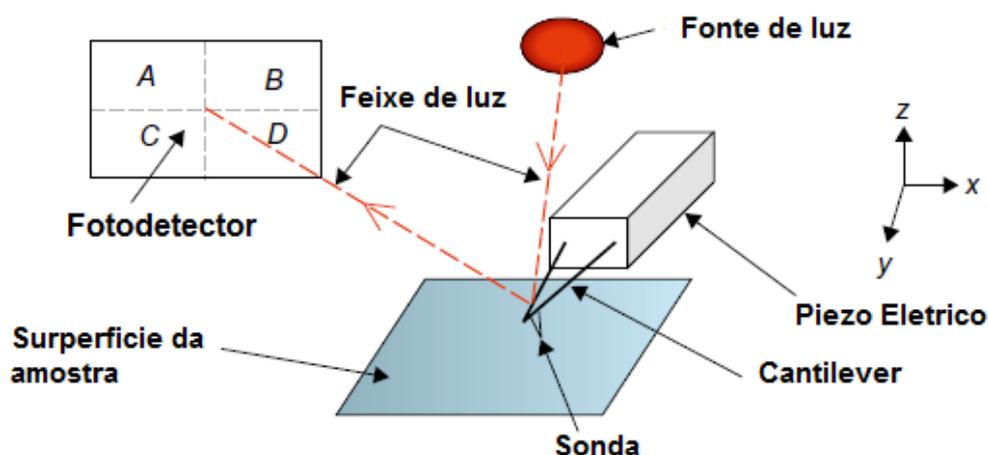
Os raios-X, geralmente são gerados usando dois métodos ou fontes diferentes. O primeiro é um dispositivo, que é chamado de um tubo de raios-X, onde são geradas ondas eletromagnéticas dos impactos de elétrons de alta energia com um alvo de metal. Estes são os mais simples e as fontes mais utilizadas de raios X que estão disponíveis em um laboratório de qualquer porte e, portanto, um tubo de raio-X é conhecido como uma fonte raio-X convencional. Lifshin (1999), Vitalij K. Pecharsky, Peter Y. Zavalij (2005) e Callister, (2016).

Amostras dos materiais sintetizados foram analisadas por difratometria de raios X, a fim de se obter informações sobre o composto formado e de sua fase (estrutura cristalina). Para esta análise utilizou-se um difratômetro Labx XRD-600, 40,0 kV de voltagem e 30,0 mA de corrente, com radiação do tipo Cu K α com comprimento de onda de 1,5418 Å. A velocidade de varredura foi de $0,02 \text{ min.}^{-1}$, passo de amostragem de 0,02 (deg) em um intervalo de 2θ (10° a 90°) para análises. O equipamento descrito acima encontra-se alocado no Laboratório de Técnicas mineralógicas do Departamento de Geologia/Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas.

4.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Por meio desta técnica é possível verificar a melhor condição do substrato eletropolido, a natureza estrutural do material, aglomeração assim como a rugosidade, observação da superfície dos metais eletropolidos. Foi investigada a superfície dos substratos de titânio antes e depois do eletropolimento, variando o tempo de eletropolimento. Foi utilizado o microscópio de força atômica Shimadzu SPM 9700, do Laboratório de Eletroquímica e Energia do Departamento de Química/Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, cujo esquema de funcionamento esta descrito na Figura 10.

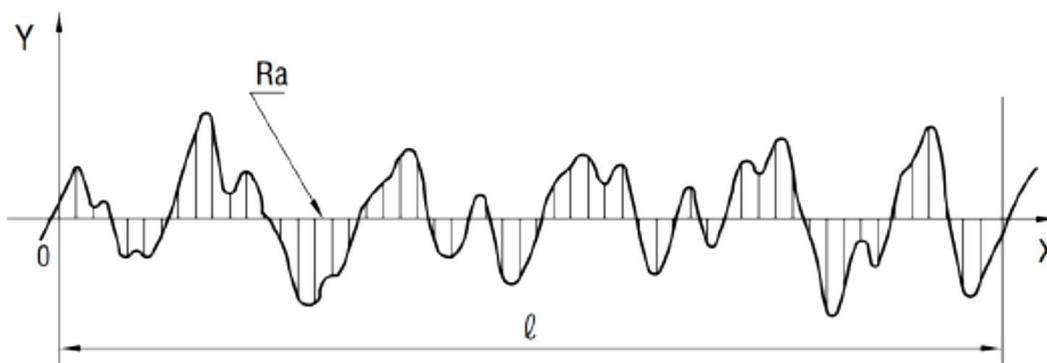
Figura 10. Esquema representativo de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica.



Fonte: Hilal (2009), com adaptações.

O microscópio avalia a rugosidade da superfície usando 6 propriedades aritméticas de cálculo entre os picos (pontos altos) e os vales (pontos baixos) presentes nas amostras que serão avaliadas. Essas propriedades são descritas a seguir. Rugosidade Aritmética (R_a): É a média aritmética das diferenças verticais em linha da avaliação microscópica, funciona como forma de avaliação média geral da superfície.

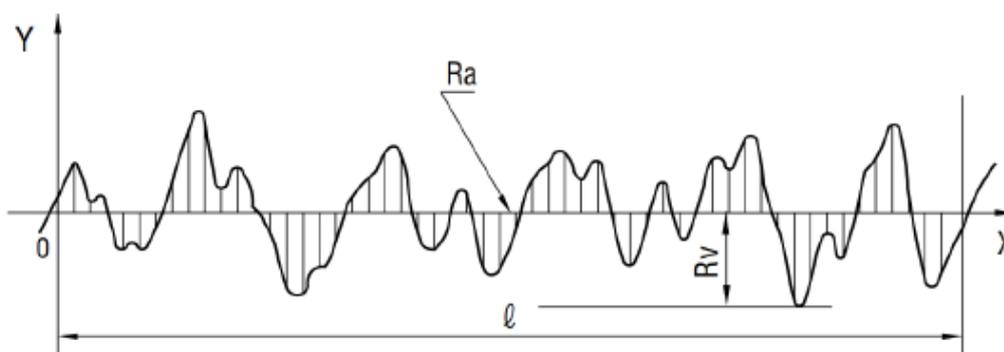
Figura 11. Representação da Rugosidade Aritmética em perfil lateral.



Fonte: Manual do AFM.

Máxima Diferença Vertical (R_z): É a diferença vertical entre o maior pico e o maior vale, assumido em linha de avaliação microscópica, funciona como forma de avaliar quão irregular a superfície pode assumir em seu valor máximo. Este parâmetro é a soma de R_p (máximo pico) e R_v (máximo vale), Figura 13.

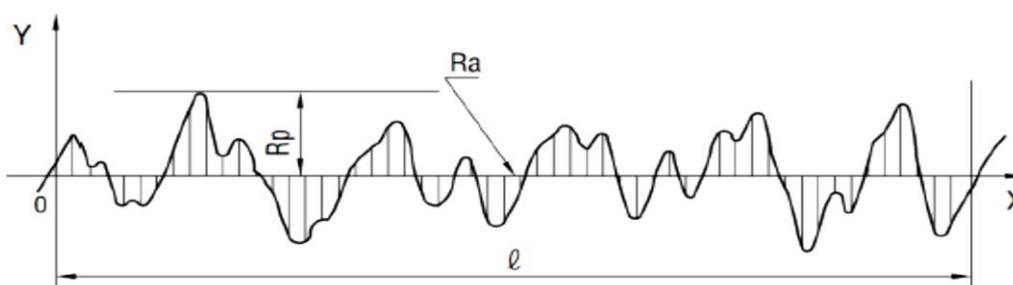
Figura 12. Representação da Máxima Diferença Vertical.



Fonte: Manual do AFM.

Máximo Pico (R_p): É o maior pico presente em uma avaliação linear da superfície.

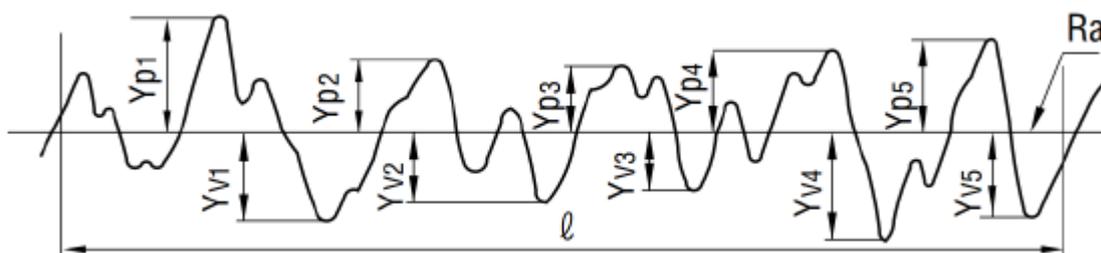
Figura 13. Representação do Máximo Pico em perfil lateral.



Fonte: Manual do AFM.

Máxima Diferença em 10 pontos (Rz_{jis}): É a diferença vertical entre os 5 maiores picos e vales presentes em linha de avaliação microscópica, em uma avaliação quadrática, considerando os 10 valores mais significativos de toda a superfície em perfil lateral, com isto pode-se avaliar o quão irregular a superfície pode assumir em valores.

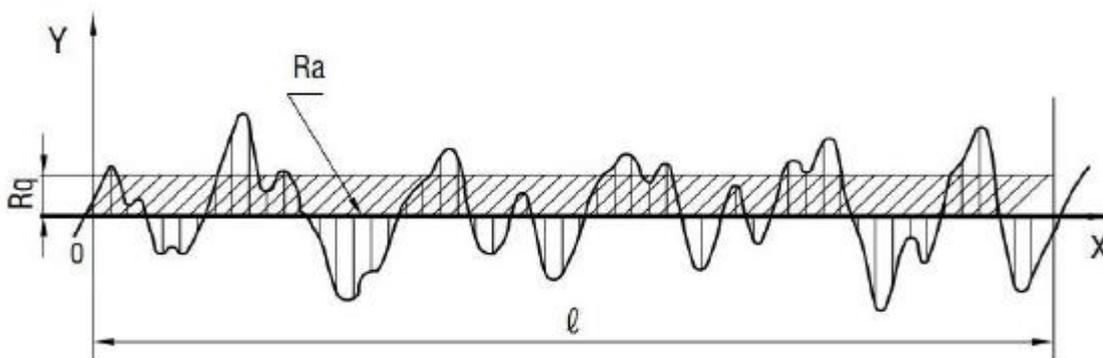
Figura 14. Representação da Máxima Diferença (Rz_{jis}) em relação à Rugosidade Aritmética.



Fonte: Manual do AFM.

Rugosidade Quadrática (Rq): É a média quadrática dos desvios padrões verticais, analisados em referência a rugosidade média aritmética.

Figura 15. Representação de parâmetro de rugosidade Rq e Ra .



Fonte: Manual AFM.

Os parâmetros utilizados para as análise do material foram, a partir da dimensão da área total estudada, que foi definida como $3025 \mu\text{m}^2$, imagens de $55 \times 55 \mu\text{m}$, e pelo modo off-line do software do microscópio, o qual possui a máxima capacidade de leitura de fornecimento de dados de 512×512 pixels.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o estudo da morfologia e espessura dos filmes de dióxido de manganês, os eletrodos foram submetidos à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipamento da marca e modelo TESCAN-VEGA3, pertencente ao laboratório temático de microscopia óptica e eletrônica do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) e MEV QUANTA 250 FEI COMPANY, alocado no Departamento de geologia – Laboratório de técnicas mineralógicas – Universidade Federal do Amazonas. Com propósito de obter informações das micrografias que serão obtidas das amostras, as referidas amostras passaram por recobrimento por deposição de íons (*sputtering*) metálicos de ouro (Au), devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra e também para melhorar o nível de emissão de elétrons. Após a metalização, os eletrodos foram fixados nos stubs (suporte de alumínio para amostras) com fita de carbono, onde se procedeu-se as análises que foram submetidas a uma energia de 20 kV e magnitude de 28 kx.

Os microscópios ópticos convencionais utilizam a luz transmitida ou refletida pela amostra para que esta seja visualizada, possuem um limite máximo de resolução devido ao comprimento de onda da radiação incidente, limitando-se a um aumento máximo de aproximadamente 2000 vezes. Porém, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons, solucionando dessa maneira o problema de resolução imposto pela fonte de luz branca e proporciona imagens de alta a ultra alta resolução, permitindo aumentos de 300.000 vezes ou mais.

Logo, o princípio de funcionamento consiste em utilizar um feixe de elétrons gerados normalmente por um filamento de tungstênio de emissão termiônica, acelerando-o por meio de diferença de potencial entre o filamento e o ânodo, onde os elétrons atinge energias de 1,0 KeV a 30 eV. O feixe de elétrons passa por duas ou três lentes condensadoras para que o feixe de elétrons segue focalizado sobre amostra com um diâmetro apenas 2,0 a 10 nm. A imagem é formada após uma varredura linha a linha sobre a superfície do material. Quando um feixe primário de elétrons atinge o material os elétrons perdem energia devido ao espalhamento e absorção que ocorre no volume do material Dupont; Donne (2014)

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados.

4.8 Caracterizações por Voltametria Cíclica (VC)

É uma técnica eletroanalítica de grande relevância para análises eletroquímicas de eletrodos. Utilizando-se da técnica é possível investigar a cinética das reações de oxidação e redução e reversibilidade dos processos.

Para o procedimento de caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC) foi aplicada a configuração conforme a descrição acima da eletrodeposição (subtópico 4.3), sendo que, o eletrodo de trabalho utilizado foi o filme sintetizados no substrato de titânio previamente preparados e a solução eletrolítica utilizada foi Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na faixa de potencial de 0,0 a 0,8 V. A capacitância por voltametria cíclica foi calculada pela equação abaixo:

$$C_s = \frac{Q}{\Delta E.m} \quad (8)$$

Onde C_s , é a capacitância dada em F.g^{-1} , Q , é a carga voltamétrica (C) e ΔE é a janela do potencial em (V).

4.9 Carga-Descarga Galvanostática (CDG).

Os eletrodos sintetizados foram analisados também por testes de carga-descarga a corrente constante, conhecido também, como curvas galvanostáticas ou cronopotenciometrias de carga-descarga. Esta técnica é a que se assemelha das condições de uso dos dispositivos de armazenamento de energia como baterias e supercapacitores. As curvas galvanostáticas mostram o transiente de potencial (variação do potencial vs tempo) enquanto uma corrente constante é imposta ao sistema. O valor em módulo da corrente permanece inalterado na carga-descarga, no entanto os sinais são contrários, invertendo o sentido da reação em cada etapa. O indicativo de que as mudanças estão ocorrendo na interface eletrodo/eletrolito devido ao descarregamento da dupla camada elétrica ou das reações redox dos materiais ativos é devido à variação do potencial. As curvas de carga-descarga a corrente constante são vantajosas, pois permitem uma comparação direta entre os tempos de carregamento e descarregamento, permitindo a extração de dados que

possam ser utilizados como parâmetros para atestar que o material possua boas qualidades eletroquímicas para aplicação em supercapacitor, que são: capacitância específica (C_s), energia específica (E_e), potência específica (P_e) e eficiência coulômbica (η) do processo, conforme as Equações:

Pode-se calcular a capacitância específica (C_s) por carga-descarga aplicando a Equação (9):

$$C_s = \frac{i \cdot \Delta t_d}{\Delta V \cdot m} \quad (9)$$

Onde, i é a corrente aplicada durante o registro das curvas (A), Δt_d , é o tempo de duração do processo de descarga em (s),

ΔV é a janela do potencial (V) e m , massa do eletrodo em (g), Nguyen et al. (2015) e Xia et al. (2019).

As densidades de energia e a densidade de potência de um supercapacitor podem ser calculadas em conformidade com as equações (10) e (11), Laheäär et al. (2015):

$$E_e = \frac{i \cdot \Delta V \cdot t_d}{2 \cdot m} \quad (10)$$

Onde, E_e é a energia específica (Wh/kg), i é novamente a corrente de descarga (A), ΔV , é a janela do potencial durante a descarga (V), m corresponde ao peso total do eletrodo (kg), e Δt_d , o tempo de descarga (s).

$$P_e = \frac{E_e}{t_d} \quad (11)$$

Onde, P_e é a potência específica (W/kg), E_e é a energia específica (Wh/kg), e t_d , o tempo de descarga (h).

As medidas de carga e descarga foram realizadas em temperatura ambiente na solução aquosa de Na_2SO_4 a 0,5 mol.L⁻¹, e densidade de corrente a 0,5, 1, 3, 5 e 7 mA.cm⁻², na faixa de potencial análogo ao da voltametria cíclica.

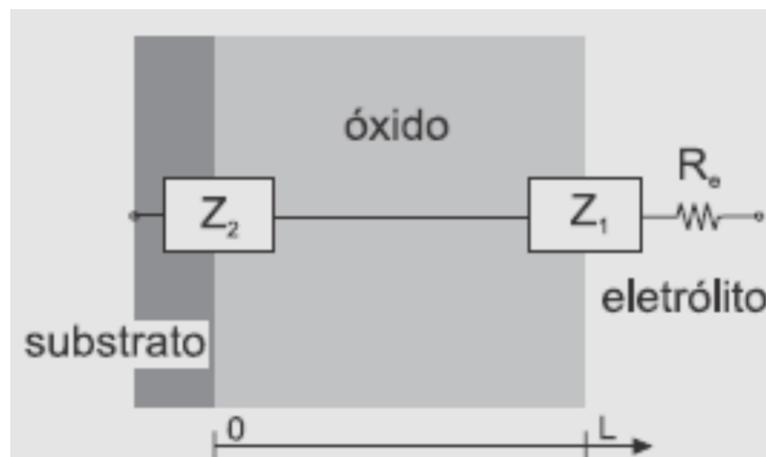
4.10 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscópica de Impedância Eletroquímica é uma técnica utilizada para caracterização elétrica de um sistema e é empregada amplamente. É uma excelente técnica e já bem consolidada para caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram no tempo, pelo menos naquele necessário para que a medida seja realizada, ou seja, é uma técnica de estado estacionário, pois fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução de um determinado sistema, fornecendo parâmetros como a capacitância de dupla camada ou pseudocapacitância de uma interface eletrodo/eletrólito a resistência à transferência de carga de um eletrodo. Sendo estas informações de grande relevância para na eletroquímica. Carvalho et al. (2006), Huang (2018). Refere-se a uma técnica não-destrutiva, onde uma mesma amostra pode ser analisada inúmeras vezes; com parâmetros controláveis; rápida e de resultados quantitativos precisos.

Os modelos podem ser expressos em termos de análogos de circuito elétrico, neste caso, a cada frequência, um circuito equivalente fornece uma representação total da distribuição de potencial elétrico no sistema e cabe ao analista relacionar qual é o modelo físico que está por trás do circuito elétrico proposto. Um modelo em série simples que descreve uma célula eletroquímica pode ser representado pela resistência do eletrólito R_e , uma impedância Z_1 que contém vários sub-elementos que levam em consideração os efeitos na interface eletrólito/filme, tais como camadas de reações intermediárias, transferência de carga, polarização interfacial, etc. Por fim, uma impedância Z_c deve ser adicionada no circuito equivalente (também em série), Figura 16, e esta descreve o transporte de elétrons através do contato filme/coletor de corrente e os efeitos da dupla camada.

A resposta do sistema será controlada pela etapa mais lenta, que controla a dinâmica do sistema e, portanto, apresenta maior interesse.

Figura 16. Modelo em série simples e descreve uma célula eletroquímica, formada por uma resistência R_e , uma impedância Z_1 e Z_2 , que contem vários subelementos.

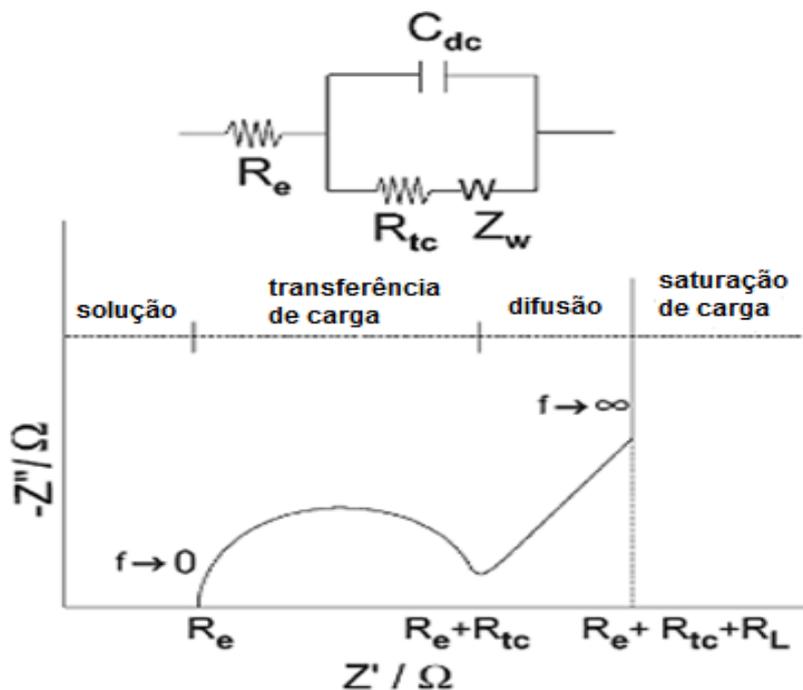


Fonte: (Lasia, 1999).

De acordo com o que foi apresentado acima pode-se analisar reações de eletrodos utilizando circuitos elétricos equivalentes, os quais representam os processos relacionados às impedâncias Z_1 e Z_2 (Figura 16). O circuito da Figura 17, é conhecido como circuito de Randles e será utilizado aqui como um exemplo para a aplicação da EIE. O circuito de Randles engloba além dos processos descritos na Figura 17, a impedância de Warburg (Z_w). Este modelo prevê que a corrente faradaica resultante das transferências eletrônicas na interface está sempre associada ao componente capacitivo. Os componentes do circuito e as diferentes regiões de resposta em frequência representam o processo eletroquímico global.

A região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica, R_e . A região de frequências intermediárias está associada com a transferência de carga na interface, R_{tc} . O efeito de relaxação correspondente é apresentado no plano complexo ($jZ'' - Z'$) com um semicírculo, cuja constante de tempo é dada pelo produto $R_{tc} C_{dc}$.

Figura 17. Circuito do tipo *Randles* (no topo) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa.



Fonte: (Lasia, 1999).

Dois parâmetros são obtidos da análise do semi-círculo: R_{tc} que é a medida do diâmetro e a frequência de relaxação característica, f_c , obtida no valor máximo do semi-círculo. Em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. Duas regiões podem ser identificadas no plano de impedância complexa: uma região linear com ângulo de fase $\pi/4$, correspondendo à difusão semi-infinita e representada pela impedância de Warburg, Z_w , e uma segunda região linear ainda em baixas frequências com um ângulo de fase de $\pi/2$, associada com uma resposta puramente capacitiva.

O circuito de *Randles* descreve adequadamente os processos que ocorrem na região de altas frequências. Contudo, na região de baixa frequência, para eletrodos porosos, a análise é complexa e a interpretação física da capacitância (C_L) não pode ser descrita como uma capacitância pura, sendo representada por um elemento de fase constante (EFC).

O diagrama de Nyquist dos eletrodos MnO_2 , serão analisados a uma faixa de frequência de 0,01-100 kHz (Ag/AgCl) e regime de potencial de circuito aberto de 600 segundos, de pré-tratamento para estabilização do sistema com 5 mV de amplitude.

4.11 Teste de Estabilidade

A verificação da estabilidade dos eletrodos de MnO_2 foram feitos testes de ciclabilidade por voltametria cíclica, foram realizados 5000 ciclos da seguinte forma, a cada ciclo foram realizados 100 ciclos de voltametria cíclica no intervalo de potencial de 0 a 0,8 V, com uma velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} . Essa configuração foi repetida por 50 vezes até que se completasse 5000 de ciclos de voltametria cíclica, e dessa forma foi avaliado a perda de capacitância com a ciclagem. Com o respectivo teste se obtém a retenção da capacitância (C/C_0) com o numero de ciclos, indicando quão estável é o sistema, onde C_0 é a capacitância do primeiro ciclo de varredura para cada eletrodo.

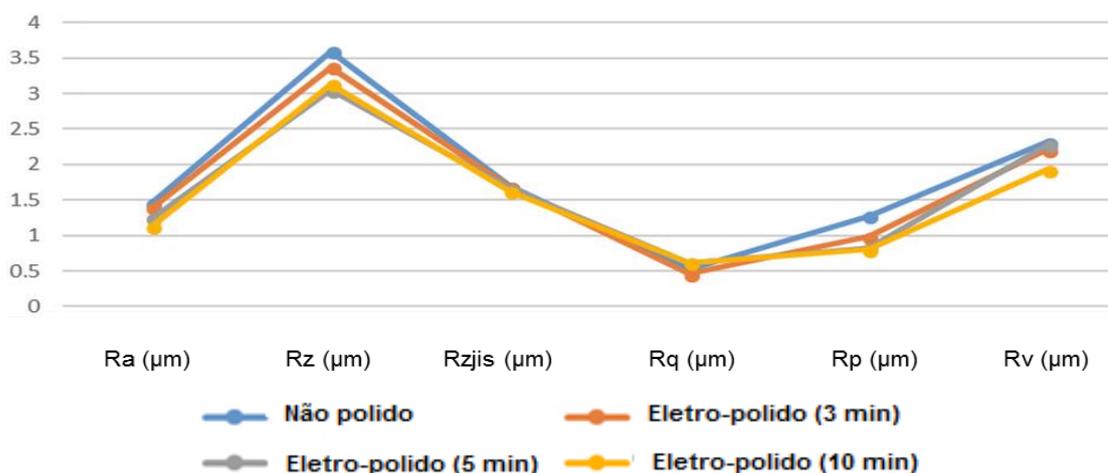
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Eletropolimento do eletrodo de trabalho

Esta é uma etapa muito importante, pois promove a regularidade da superfície e conseqüentemente a influencia sobre a morfologia superficial do substrato de titânio quando sintetizado o MnO_2 , superfícies com grande rugosidade comprometem propriedades morfológicas importantes, tais como, filmes pouco definido de MnO_2 , grande heterogeneidade nos filmes depositadas com irregulares na superfície e etc.

Nesta pesquisa foi analisado também o efeito do tempo de eletropolimento. Todas as imagens das superfícies das placas de titânio eletropolidas em tempos de 3, 5 e 10 minutos, exibidas na Figura 18, foram obtidas pela técnica já mencionada na seção 4.2, com o propósito de avaliar e parametrizar a importância do eletropolimento antes da eletrodeposição.

Figura 18. Gráfico de eletropolimento do eletrodo de titânio com diferentes tempos.



Ra: Rugosidade aritmética; Rz: É a diferença vertical entre o maior pico e o maior vale; Rzjis: diferença vertical entre os 5 maiores picos e vales; Rq: média quadráticas dos desvios padrões verticais, em referência a rugosidade média aritmética e Rp: maior pico presente. Rv: máximo vale.

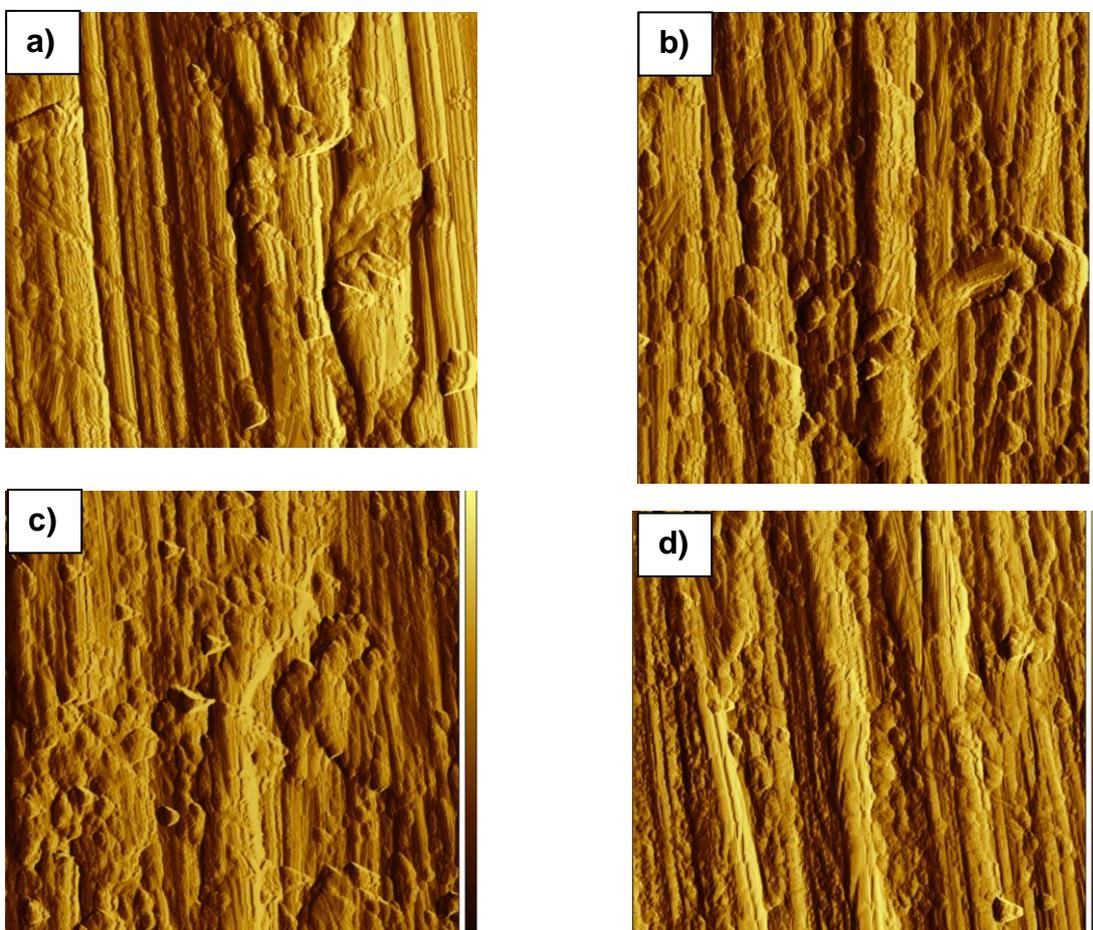
Fonte: Próprio autor.

Na análise realizada, pode-se observar que, a superfície da placa de titânio antes da deposição dos filmes de MnO_2 , apresentou rugosidade aritmética (Ra) reduzida de acordo com a progressão do tempo de eletropolimento, evidenciando que o eletropolimento é extremamente importante na homogeneização topográfica da superfície em relação a pré-deposição, Xing et al. (2014). Outro fator de grande

importância analisado foi em relação aos eletrodos eletropolidos com tempos de 5 e 10 minutos. Observando a Figura 18, é notório que o eletrodo eletropolido com 5 minutos possui maior vale máximo (R_v) presente na avaliação linear da superfície do material, tornando mais apropriado para deposição, por oferecer melhor topografia superficial para sítios ativos.

Por motivos de parametrização, foi definido que as análises fossem feitas utilizando o Modo de Contato (*Observation Mode: Contact*) em função de tratar-se de superfícies metálicas que apresentariam bruscas mudanças em seus valores de rugosidade, viabilizando uma segurança maior na obtenção dos perfis laterais, em vista deste modo de análise apresentar um risco de falha por fratura do cantilever equivalente às demais sob essas circunstâncias de análise, usando-o juntamente com o detector (*Scanner*) de 30 μm , por possuir maior alcance. A Figura 19 apresenta as imagens obtidas.

Figura 19. Micrografias, avaliando a rugosidade em função do tempo de eletropolimento: a) eletrodo não polido, b) eletrodo eletropolido 3 minutos, c) eletrodo eletropolido 5 minutos e d) eletrodo eletropolido 10 minutos.

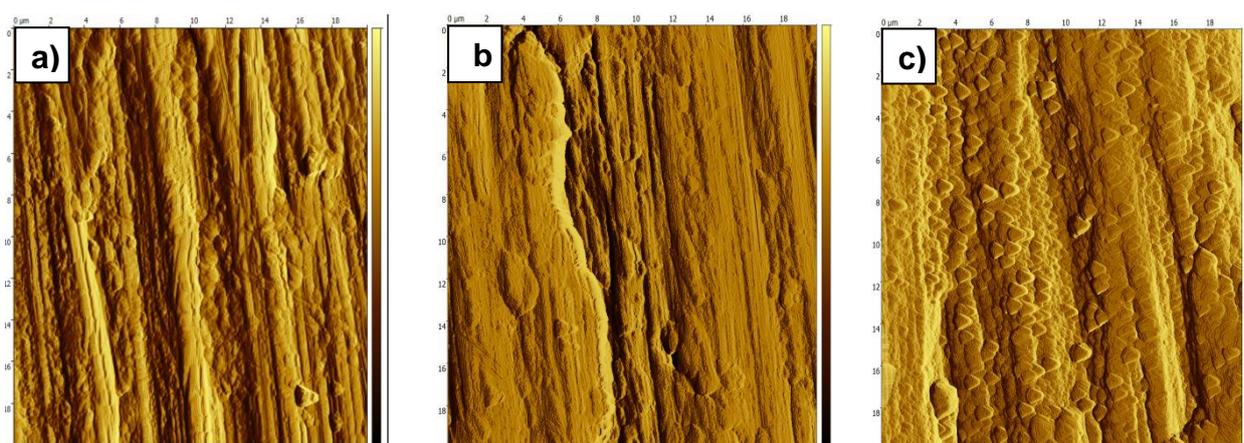


Fonte: Próprio autor.

O eletropolimento é um método já consolidado entre os diversos métodos de polimento, ocasionando melhores resultados com rugosidades muito pequenas, Xing et al. (2014). A Figura 24, mostra que após 3 minutos de eletropolimento, o substrato de titânio foi reduzido a $5,41 \mu\text{m}$, deixando a superfície mais homogênea. Ocorreu de maneira similar progressiva para os substratos com tempos de 5 e 10 minutos, onde obteve-se os valores de $3,94$ e $3,65 \mu\text{m}$, respectivamente. A diferença nas superfícies dos eletrodos eletropolidos por 5 e 10 minutos, é notavelmente de $0,29 \mu\text{m}$, evidenciando dessa forma a eficiência do eletropolimento, onde os menores declives de rugosidade na superfície obtidos, foram dos eletrodos de 5 e 10 minutos. Os eletrodos com eletropolimento de 5 e 10 minutos apresentaram regularidade/homogeneidade superficial similares, porém o eletropolimento de 5 minutos obteve vale máximo (R_v) maior, tornando-o, mais promissor para eletrodeposição. Assim, essas condições experimentais foram fixadas durante a etapa de eletropolimento.

A morfologia do MnO_2 é de suma importância para aplicação posterior do material, principalmente no que desrespeita ao transporte de carga por se tratar de parâmetros que influenciam propriedades eletrônicas, Gambou-Bosca; Bélanger (2016).

Figura 20. Imagens dos eletrodos de MnO_2 a $0,05 \text{ M}$ + Na_2SO_4 a $0,05 \text{ M}$: a) antes do eletropolimento; b) eletropolido e c) superfície depositada.

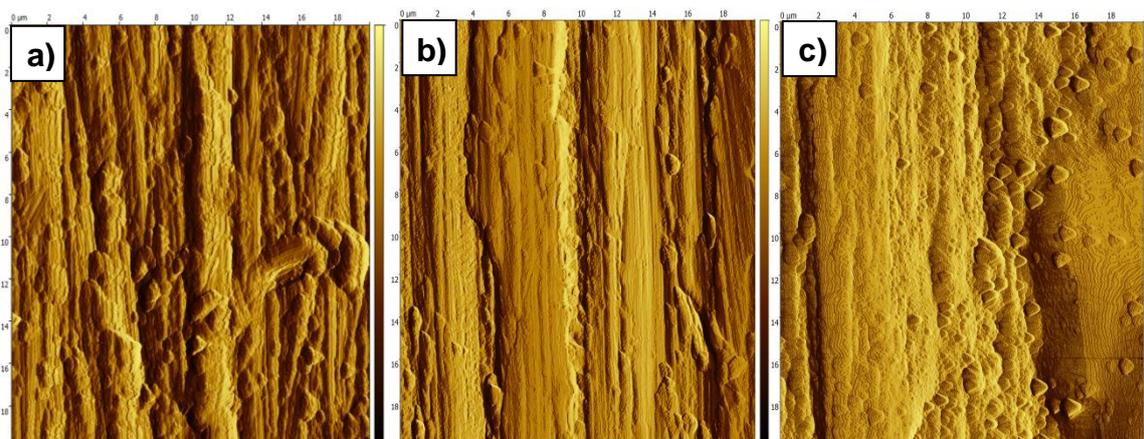


Fonte: Próprio autor.

Baseado nos resultados de rugosidade obtidos, representados pelas micrografias das imagens da Figura 19a), b) e c): $138,25 - 77,86$ e $66,07 \text{ nm}$,

respectivamente, de acordo com as imagens, pode-se observar nos eletrodos acima mencionados, houve uma diminuição acentuada na rugosidade, nos remetendo a dizer que houve uma evolução considerável, da deposição durante a síntese, e ainda interferiu diretamente na diminuição da rugosidade, que o difere entre os eletrodos da Figura 20c, 21c e 22c.

Figura 21. Imagens dos eletrodos de MnO_2 a 0,05M: a) antes do polimento; b) após o polimento e c) superfície depositada.

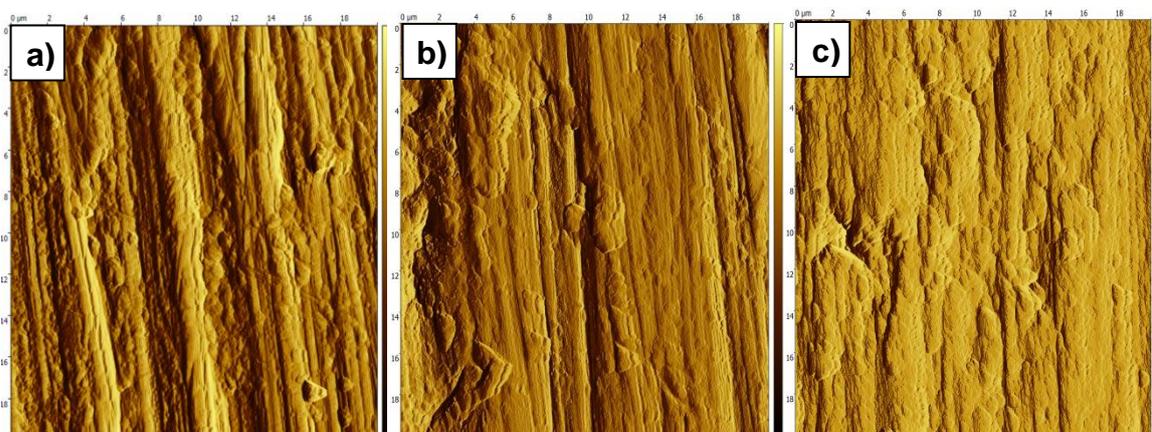


Fonte: Próprio autor.

As micrografias obtidas pela AFM mostraram uma evolução considerável desde o início da limpeza do substrato, eletropolimento e até a deposição, conforme valores da rugosidade de 173,45 – 128,01 e 70,61 nm, respectivamente para os eletrodos. Sendo uma diferença de 9,82 nm, entre o substrato eletropolido (Figura 20b) e o eletrodo de MnO_2 sintetizado (Figura 20c).

Para os eletrodos de $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,5M as micrografias seguem abaixo discriminadas, conforme a evolução de seu tratamento.

Figura 22. Imagens dos eletrodos de MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05M: a) antes do polimento; b) após o polimento e c) superfície depositada.

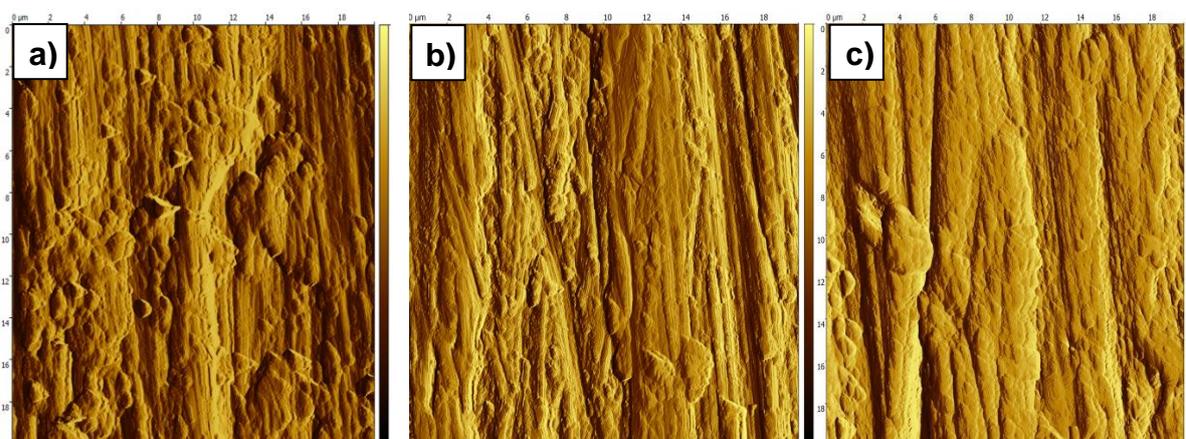


Fonte: Próprio autor.

Os eletrodos sintetizados com eletrólito de Na_2SO_4 a 0,05M e concentração de 0,5 M para o MnO_2 , tiveram os seguintes resultados de rugosidade: 173,45 – 128,01 e 70,61 nm, para ambos os eletrodos nesta mesma ordem, com uma diferença de rugosidade de 50 nm entre o eletrodo da Figura 19b.

Para os eletrodos de MnO_2 com a concentração de 0,5 M sem associação do eletrólito suporte foi obtido imagens conforme figura abaixo:

Figura 23. Imagens dos eletrodos de MnO_2 a 0,5M: a) antes do polimento; b) após o polimento e c) superfície depositada.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados de rugosidade dos eletrodos, para a síntese do filme de MnO_2 a 0,5 M, foi de 130,33 - 80,43 e 69,60 nm. Sendo uma diferença de 10,83 nm entre os dois eletrodos da Figura 22b e 22c.

Conforme os resultados analisados e extraídos das micrografias de AFM, da rugosidade dos eletrodos, nas quatro condições sintetizadas, pode-se verificar que houve alteração na rugosidade do substrato em todas as sínteses realizadas, conforme demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de rugosidades (Ra) dos substratos após deposição

Eletrodos	Ra
MnO_2 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M (A)	11,79 nm
MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M (B)	59,32 nm
MnO_2 a 0,05 M (C)	9,82 nm
MnO_2 a 0,5 M (D)	10,83 nm

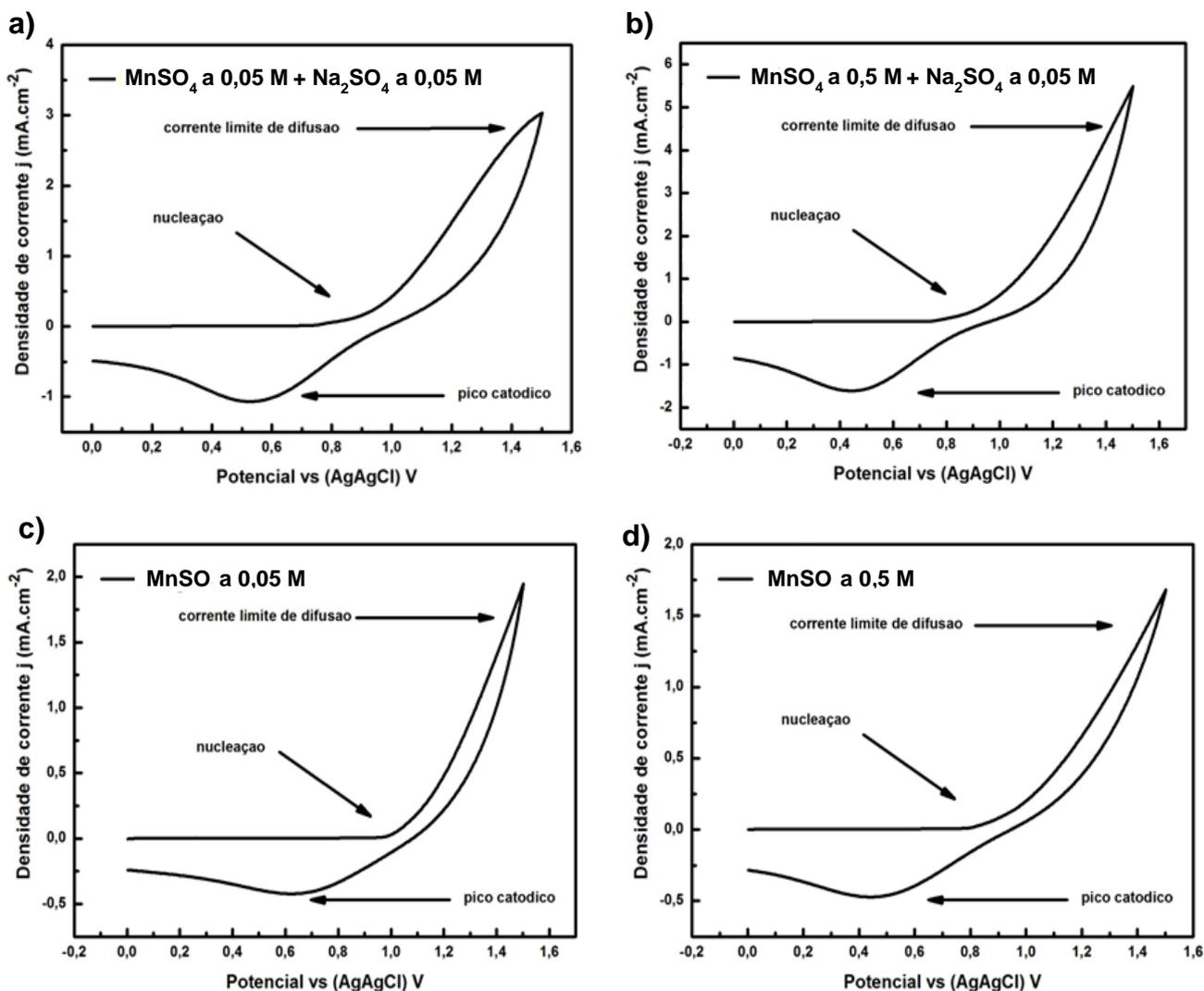
Fonte: Próprio autor.

A partir desse pressuposto tem-se que, os eletrodos de dióxido de manganês, associado ao sulfato de sódio mostrou-se com menores valores de rugosidade, mostrando que a rugosidade melhorou após o processo de eletropolimento, e também revelando a importância do eletrólito suporte durante as sínteses.

5.2 Eletrodeposição de MnO_2 por Voltametria Cíclica

A deposição de dióxido de manganês em substrato de titânio eletropolido, foi realizada através da técnica de voltametria cíclica, com os eletrodos sintetizados variando a concentração e na presença ou não de sulfato de sódio. Foi obtidos voltamogramas com perfis similares, típico de óxidos metálicos, com particularidades assimétricas entre os estados de reação catódica e anódica.

Figura 24. Voltamogramas dos primeiros ciclos da eletrodeposição de: a) MnSO_4 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M; b) MnSO_4 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M; c) MnSO_4 a 0,05 M e d) MnSO_4 a 0,5 M.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 24-a e b, verifica-se que, a partir do potencial anódico de 0,8 V, respectivamente os voltamogramas apresentam comportamentos similares, tendendo para um menor potencial ou potencial negativo, porém, a resposta resultante em densidade de corrente da Figura 24-b, aproximadamente de 6,0 mA.cm⁻² e para as Figuras 24-a de 3,5 mA.cm⁻², mostrando que a solução precursora de MnSO_4 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M, resultou em uma resposta mais eficiente que o MnSO_4 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M, que consiste na solução com a presença do sal (Na_2SO_4) menos concentrada, onde há uma maior concentração de íons, facilitando dessa forma, a mobilidade iônica. E neste mesmo potencial de 0,8 V respectivamente, ocorre uma mudança na direção da varredura no potencial anódico, podendo ser

atribuído à nucleação do material. A corrente limite de difusão, que é a corrente limitada pelo transporte de massa do reagente até a superfície do eletrodo. Já para os precursores da Figura 24-c e d, ocorre que os potenciais anódicos se diferem, sendo atribuído 1,0 V a solução de MnSO_4 a 0,05 M e 0,8 V para solução de MnSO_4 a 0,5 M e densidade de corrente síncrono de $2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ para ambas as soluções precursoras.

Para a varredura reversa, observa-se um pico catódico para a Figura 24-a em 0,5 V, e 0,45 V para 24-b, para os precursores 24-c e 24-d, obtiveram 0,7 V e 0,5 V, demonstrando assim, a formação de MnO_2 .

Os resultados obtidos pela eletrodeposição contribuem com os obtidos na microscopia de força atômica, apresentado na Tabela 5, pertinente ao melhor resultado dos filmes e precursores de maior concentração e de composição com Na_2SO_4 .

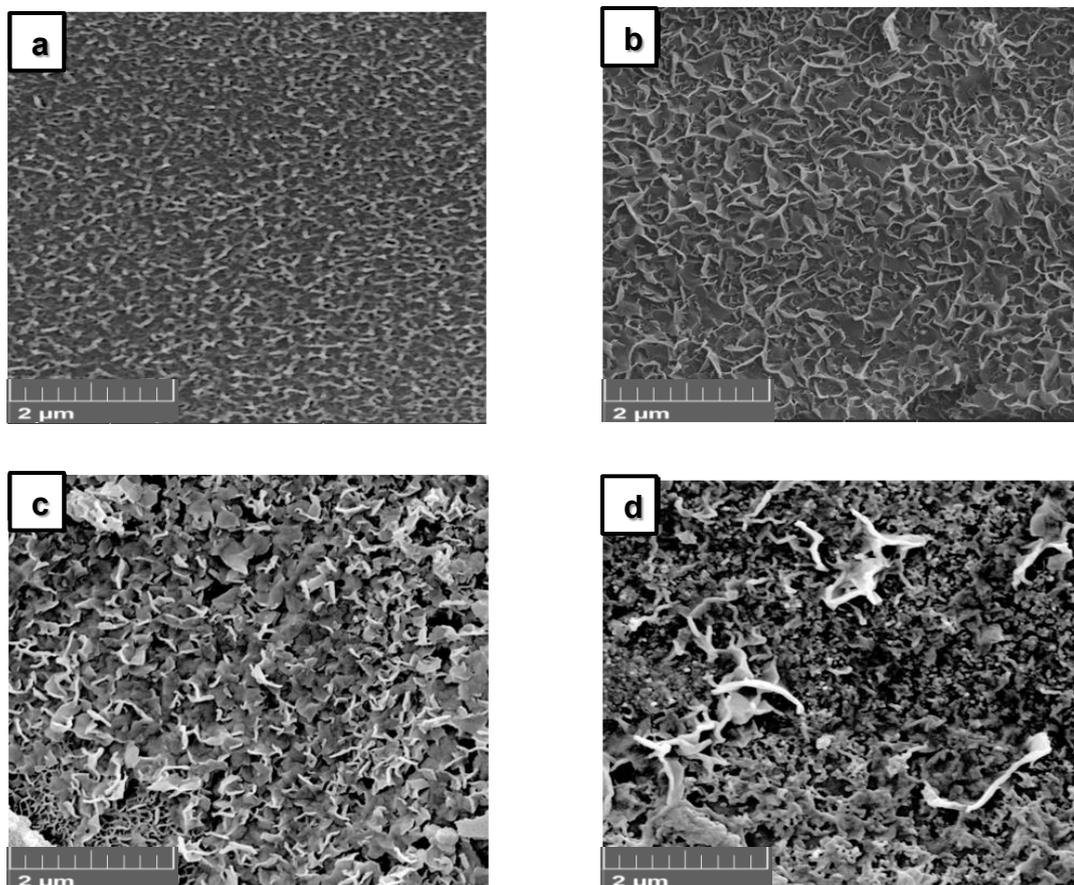
5.3 Caracterização Morfológica e Estrutural

5.3.1 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura, os eletrodos foram submetidos a uma energia de 20 kV e magnitude de 28 kx.

As mudanças na superfície morfológica dos eletrodos de MnO_2 resultante das diferentes condições de síntese de eletrodeposição – efeito da concentração e do eletrólito são mostradas na Figura 25. As imagens de MEV revela a formação do MnO_2 em forma de nanofolhas.

Figura 25. Micrografias dos eletrodos sintetizados: a) MnO_2 a 0,05 M Na_2SO_4 a 0,05 M; b) MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M; c) MnO_2 a 0,05 M e d) MnO_2 a 0,5 M.

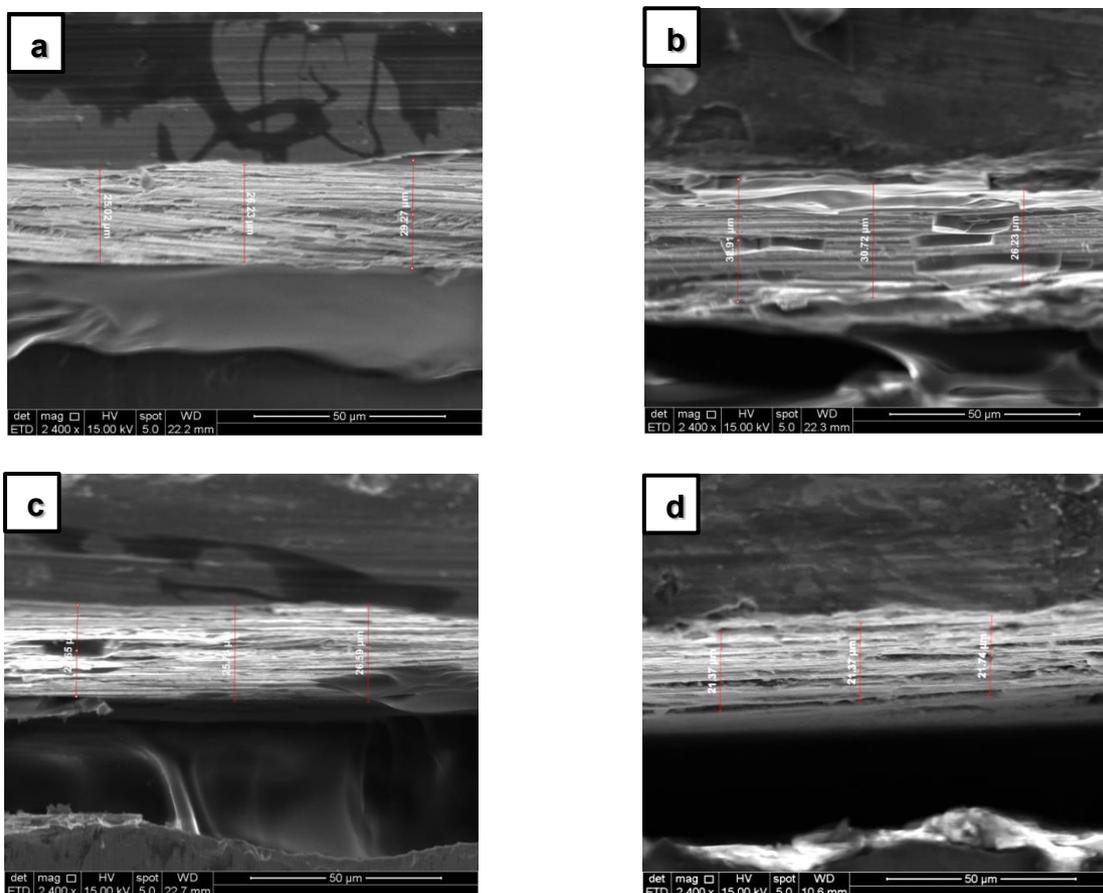


Fonte: Próprio autor.

As superfícies dos eletrodos, apresentam aglomerados granulados, no entanto, o eletrodo a) tem uma tendência a formar uma estrutura granular fina e compacta, enquanto o eletrodo d) uma estrutura com pequenas ilhas e aglomerados de grânulos fibroso em toda a região da imagem. A micrografia a) e b) apresentam estruturas de nanofolhas de maneira homogênea e porosa, semelhantes ao relatado nas sínteses realizadas por eletrodeposição (voltametria cíclica), Li et al. (2014) e Choumane; Peulon (2019).

O que foi observado também é que os referidos eletrodos possuem uma certa similaridade quando ao formato de suas morfologias ainda que os tamanhos diferem um do outro, tanto para os eletrodos que possuem em sua composição eletrólito suporte, neste caso os eletrodos a) e b) em questão, quanto para os eletrodos c) e d) que foram sintetizados sem o eletrólito suporte. Além disso, o tamanho dos grãos do eletrodo a) e b) são inferiores em relação aos eletrodos c) e d). Com o propósito de analisar a espessura dos filmes em estudo, foi realizado o MEV, do corte da seção transversal de todos os eletrodos sintetizados, utilizando o equipamento QUANTA 250 FEI COMPANY – alocado no Laboratório de Geologia/Técnicas Mineralógicas, da UFAM, foi possível obter as imagens Figura 26.

Figura 26. Micrografias do corte da seção transversal dos eletrodos: a) MnO_2 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M; b) MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M; c) MnO_2 a 0,05M e d) MnO_2 a 0,5M.



Fonte: Próprio autor.

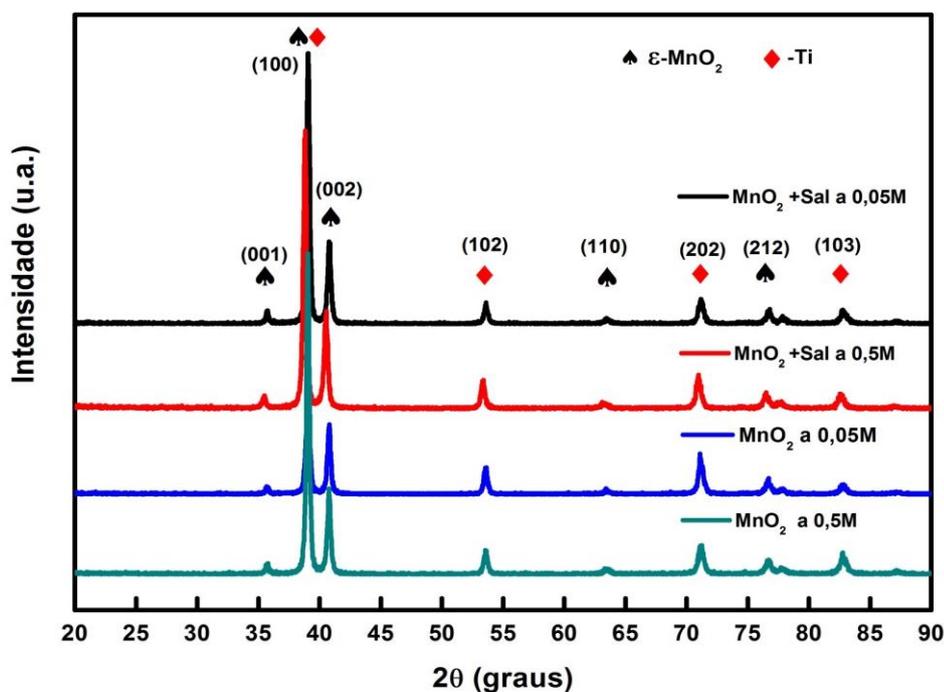
As imagens da Figura 26 possibilitou obter além da espessura, que resultou em uma medida de 26,84 μm (eletrodo a) 29,95 μm (eletrodo b) e 21,49 μm (eletrodo c) e 25,99 (eletrodo d), respectivamente, foi possível verificar as conformações, na forma lamelar das camadas dos filmes sintetizados, conforme reporta a literatura. Para maior elucidação foi a análise por difração de raio X.

5.3.2 Difração de raio X

A fim de observar a parte estrutural dos eletrodos sintetizados bem como as fases cristalinas predominantes foi realizado medidas de difração de raio X, a partir das amostras de MnO_2 , que foram coletados usando um difratômetro Labx XRD-600, com ânodo de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 40,0 kV de voltagem e 30,0 mA de corrente,

observa-se que os difratogramas não apresentaram amorficidade e sua cristalinidade fica evidente pelos dois picos mais intensos aproximadamente em 39° e 40,7°, com planos cristalográficos de (100) e (101), respectivamente, que podem ser indexadas pela ficha JCPDS 30-0820 para o MnO_2 e JCPDS 65-5970 para o Titânio. O filme de MnO_2 a 0,05 M apresentou menores cristalinidade no pico mais intenso a 38,80°, por possuir picos com menos intensidade que os demais eletrodos, mostrando uma influencia da concentração e o efeito, sem a aplicação do eletrólito suporte na síntese do eletrodo, conforme apresentado na Figura 27.

Figura 27. Difratogramas dos materiais sintetizados em diferentes condições: (♣) $\epsilon\text{-MnO}_2$ compreende a fase Akhtenskite do MnO_2 e (♦) Titânio.



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas, apresentaram picos na faixa de varredura entre 2θ (10° a 90°) conforme descrito na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6. Posições dos picos de difração dos filmes sintetizados em função do ângulo de Bragg.

MnO₂ a 0,05 M+Na₂SO₄ a 0,05 M 2θ (graus)	MnO₂ a 0,5 M+Na₂SO₄ a 0,05 M 2θ (graus)	MnO₂ a 0,05 M 2θ (graus)	MnO₂ a 0,5 M 2θ (graus)
35,72	35,71	35,45	35,66
39,06	39,05	38,80	39,02
40,73	40,77	40,52	40,90
53,74	53,57	53,35	53,58
62,00	63,45	60,25	63,42
71,17	71,15	70,96	71,08
76,72	76,67	76,49	76,66
77,82	77,83	77,66	77,76

Fonte: próprio autor.

Os picos na posição 2θ: 39,06°, 53,54°, 71,17° e 77,82°, são atribuídos a influencia do substrato de titânio sobre a amostra, durante a difração, por se tratar de filmes finos.

Alguns trabalhos realizados relatam que a existência de pico em um ângulo de 2θ 36,1° aproximadamente, é atribuído a fase do dióxido de manganês denominada birnessita (δ -MnO₂) que possui camadas monoclinica, espaçamento interlamelar de 0,72 nm.

5.4 Estudos Eletroquímicos

5.4.1 Voltametria cíclica

Os estudos realizados de voltametria cíclica dos filmes dióxido de manganês em substrato de titânio eletropolidos, foram observados os perfis similares ao formato típico de óxidos metálicos, com particularidades simétricas entre os estados de reação anódica e catódica reportado na literatura. Os

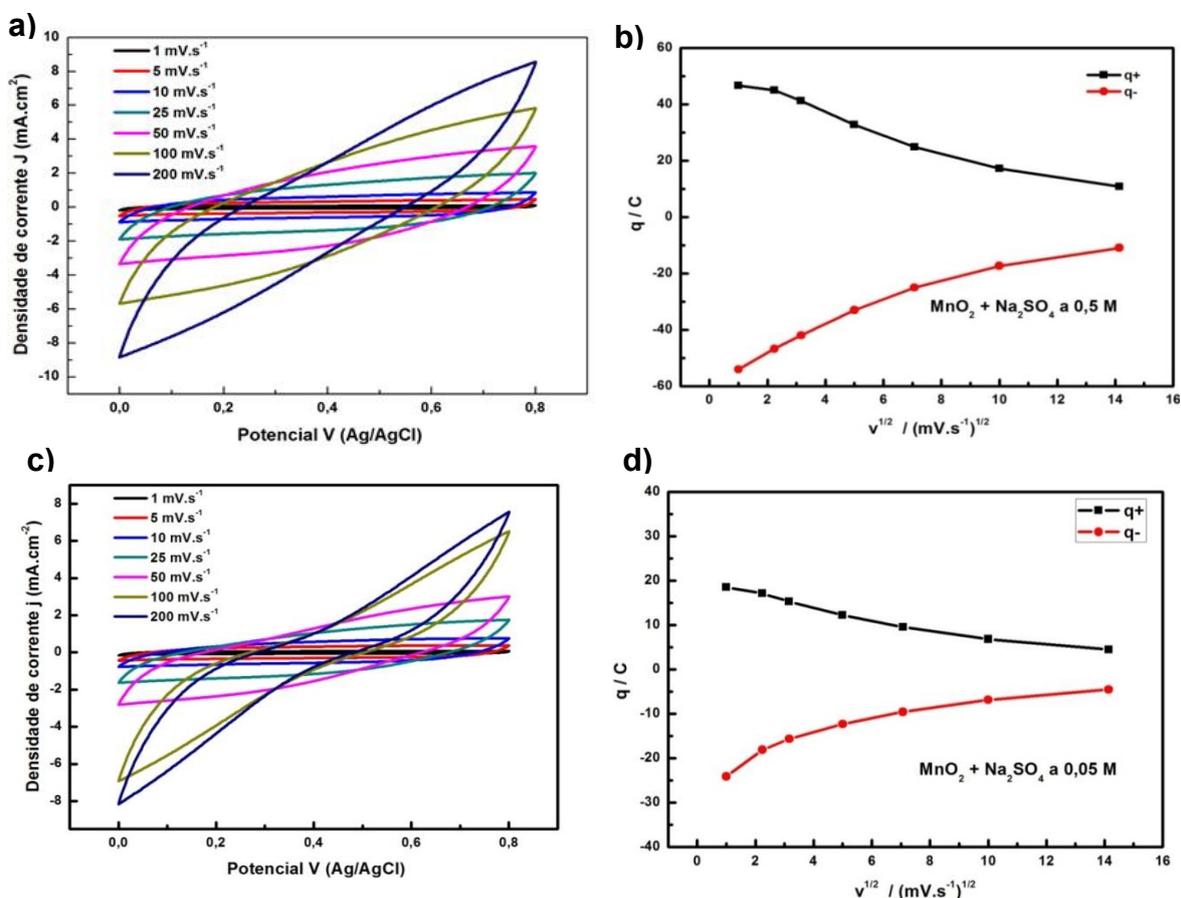
voltamogramas estão apresentados na Figura 29 e são denominadas como a), b), c) e d), de acordo com a variação de concentração da solução precursora e presença de Na_2SO_4 na síntese de eletrodeposição. Utilizando-se a equação de Randles-Sevcik (Equação 13), com adequações, foram analisadas as cargas catódicas ($q+$) e anódicas ($q-$), pela raiz quadrada da velocidade, $(V)^{1/2}$ para cada eletrodo.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad (13)$$

Onde i_p , é a corrente de pico, n número de elétrons, A área do eletrodo (cm^2), C concentração (mol.cm^{-3}) e D coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Observa-se um comportamento logarítmico das cargas anódicas e exponencial, com um comportamento menos linear para as cargas catódicas, a partir da varredura de 5 mV.s^{-1} , dos voltamogramas da Figura 28.

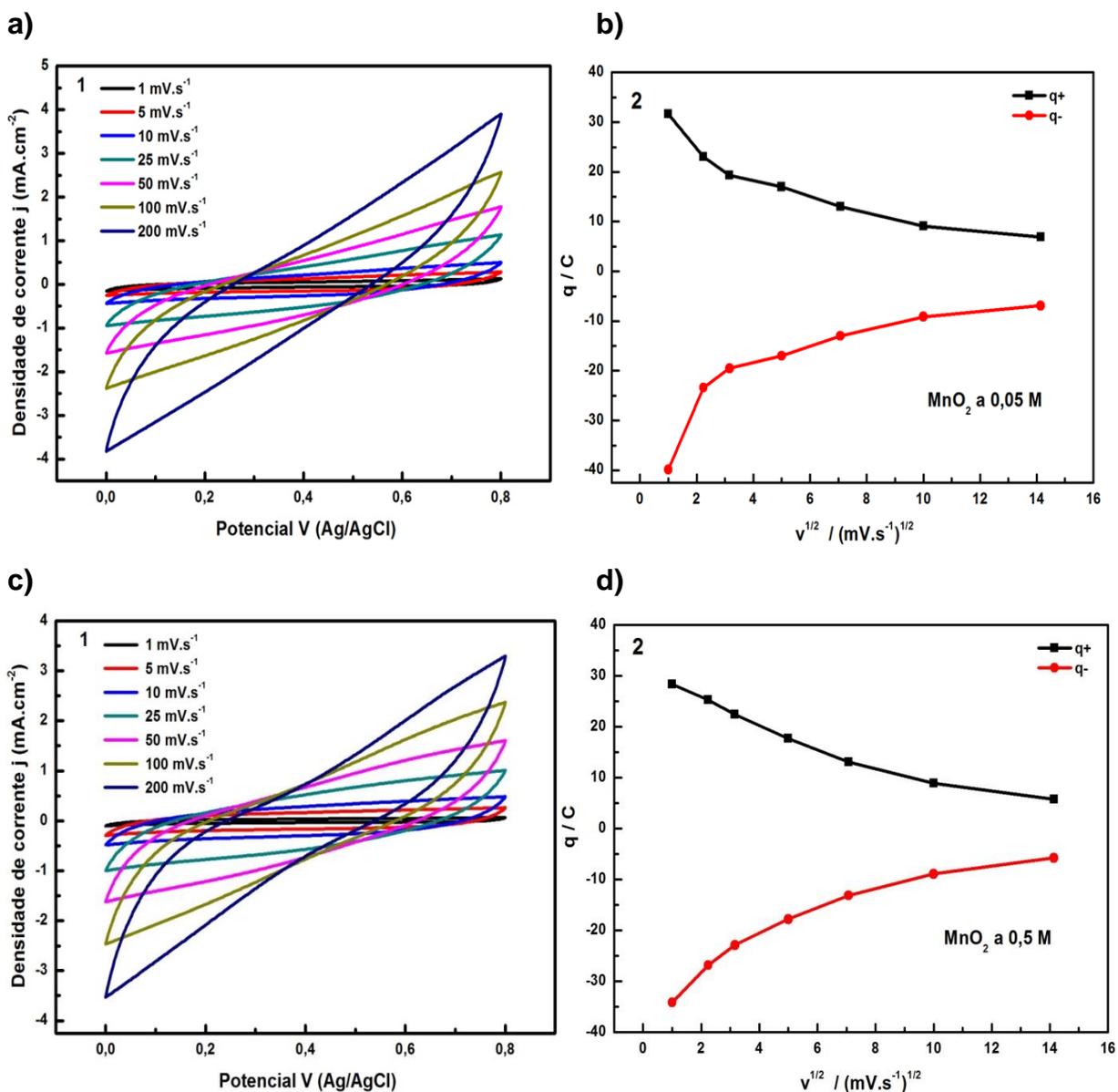
Figura 28. Voltamogramas dos filmes sintetizados em diferentes velocidades e curvas de cargas anódicas e catódicas pelo quadrado da velocidade de varredura. a) MnO_2 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M e c) MnO_2 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M.



Fonte: o próprio autor.

Os voltamogramas a), e c) da Figura 28, alcançaram uma densidade de corrente de 10 e 8 mA.cm⁻², respectivamente. Estes valores são bem superiores, aos valores de densidade de corrente dos eletrodos e) e g), sendo 5 e 4 mA.cm⁻², respectivamente. Dessa forma é possível notar a influência positiva do Na₂SO₄ na reação eletrolítica, onde os eletrodos que possuíam em sua composição Na₂SO₄, bem como, a concentração do MnO₂, no que desrespeita a resposta da densidade de corrente.

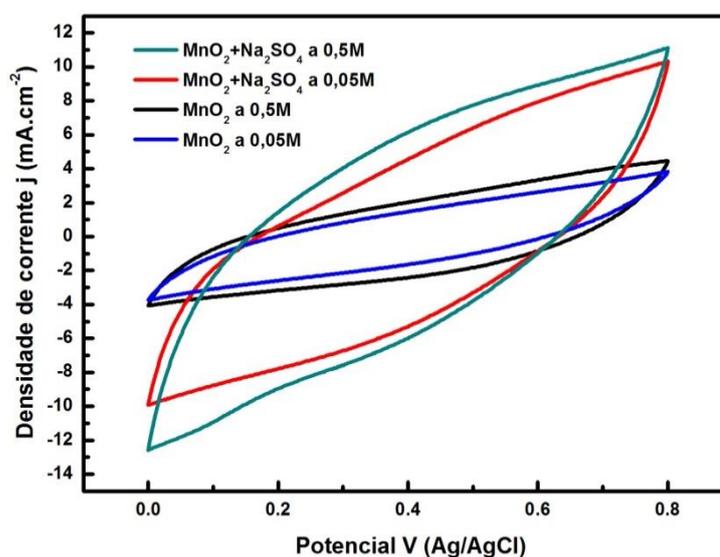
Figura 29. Voltamogramas dos filmes sintetizados em diferentes velocidades e curvas de cargas anódicas e catódicas pelo quadrado da velocidade de varredura. a) MnO₂ a 0,5 M e b) MnO₂ a 0,05 M



Fonte: Próprio autor.

Por meio da caracterização por voltametria cíclica realizada durante o estudo de MnO_2 , foi possível observar também, comportamento pseudocapacitivo, devido a fácil difusão do íon Na^+ na estrutura de MnO_2 . No entanto, um rápido desvio do comportamento pseudocapacitivo, foi observado nas maiores velocidades de varredura (devido à rápida transferência de elétrons). Essa diferença se dá devido que, em baixas velocidades de varredura há tempo suficiente para que os íons H^+ ou Na^+ atinjam a superfície do eletrodo e acessem as estruturas mais internas do MnO_2 . Porém, em altas velocidades de varredura, os íons H^+ ou Na^+ não atingem as regiões das estruturas internas do MnO_2 , Davoglio et al. (2018). Isso fica mais evidente quando analisamos a capacitâncias na Figura 29. A ciclagem foi realizada em diferentes velocidades de varredura (1, 5, 10, 25, 50 e 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), a medida que a velocidade de varredura aumenta, o espaçamento entre a varredura anódica e a varredura catódica também aumentam e conseqüentemente temos o aumento da densidade de corrente, comportamento observado em todos os filmes sintetizados.

Figura 30. Voltamogramas dos eletrodos de MnO_2 sintetizados em diferentes condições a uma velocidade de varredura de $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: próprio autor.

No voltamograma da Figura 30, está cada vez mais evidente o efeito do Na_2SO_4 nas respostas das análises eletrolítica por voltametria cíclica, na velocidade de varredura a $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 20 ciclos, onde os eletrodos de $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,05 M e $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,5 M, se destacaram com uma densidade de corrente aproximadamente de 10 e 10,5 $\text{m}\cdot\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, enquanto que, os eletrodos de MnO_2 a

0,05 M e MnO_2 a 0,5 M, tiveram densidade de corrente 3,8 e 4 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, neste ultimo vale destacar que mesmo tendo um desempenho similar ao eletrodo de MnO_2 a 0,05 M, ou seja, menos concentrado, teve uma pequena diferença na densidade de corrente, o pode-se observar nos voltamogramas acima.

Através das análises eletroquímicas por voltametria cíclica e da integração das cargas catódicas e anódicas (q^+ e q^-) do eletrodo, resultantes da aplicação de diferença de potencial, pode-se mensurar a capacitância (C), por voltametria cíclica utilizando-se a Equação (8):

$$C = \frac{Q_t}{\Delta V \cdot m} \quad (13)$$

Onde:

Q_t , é a variação da carga (C);

ΔV , variação do potencial (V);

m , massa do eletrodo (g).

A diminuição sistemática da capacitância com o aumento da velocidade está diretamente relacionada ao processo de difusão entre as espécies do eletrólito e a superfície do eletrodo, limitando as reações pseudocapacitivas, apenas nas camadas superficiais.

Os valores da capacitância obtida, através da técnica de voltametria cíclica dos eletrodos sintetizados e as diferentes velocidades de varreduras proporcionais a cada eletrodo são apresentadas na Tabela 7 e Figura 31.

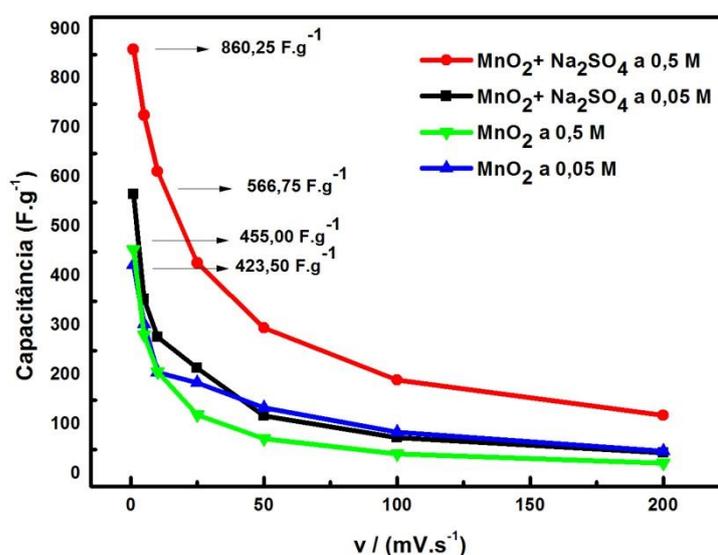
Tabela 7. Capacitância em diferentes velocidades de varredura dos eletrodos sintetizados em $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Eletrodos	1	5	10	25	50	100	200
MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M	860,25	727	613	428	296,37	190,78	119,21
MnO_2 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M	556,75	354,87	277,37	215,18	118,09	74,25	43,34
MnO_2 a 0,05 M	423,50	303,75	206,61	185,72	134,50	84,60	46
MnO_2 a 0,5 M	455	281,90	207	120,26	71,50	40,60	22,65

Fonte: próprio autor.

A Figura 31, pode-se observar que o eletrodo de $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,05 M, na velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, atingiu uma capacitância de $566,75 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto que, para o eletrodo de $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,5 M, apresentou capacitância até 51% à mais que o eletrodo anterior $860,25 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Deixando evidente o efeito do sulfato de sódio na solução precursora mais concentrada, fato já constatado nos voltamogramas ciclos.

Figura 31. Curvas dos parâmetros da concentração e efeito do Na_2SO_4 a 0,05 M.



Fonte: Próprio autor.

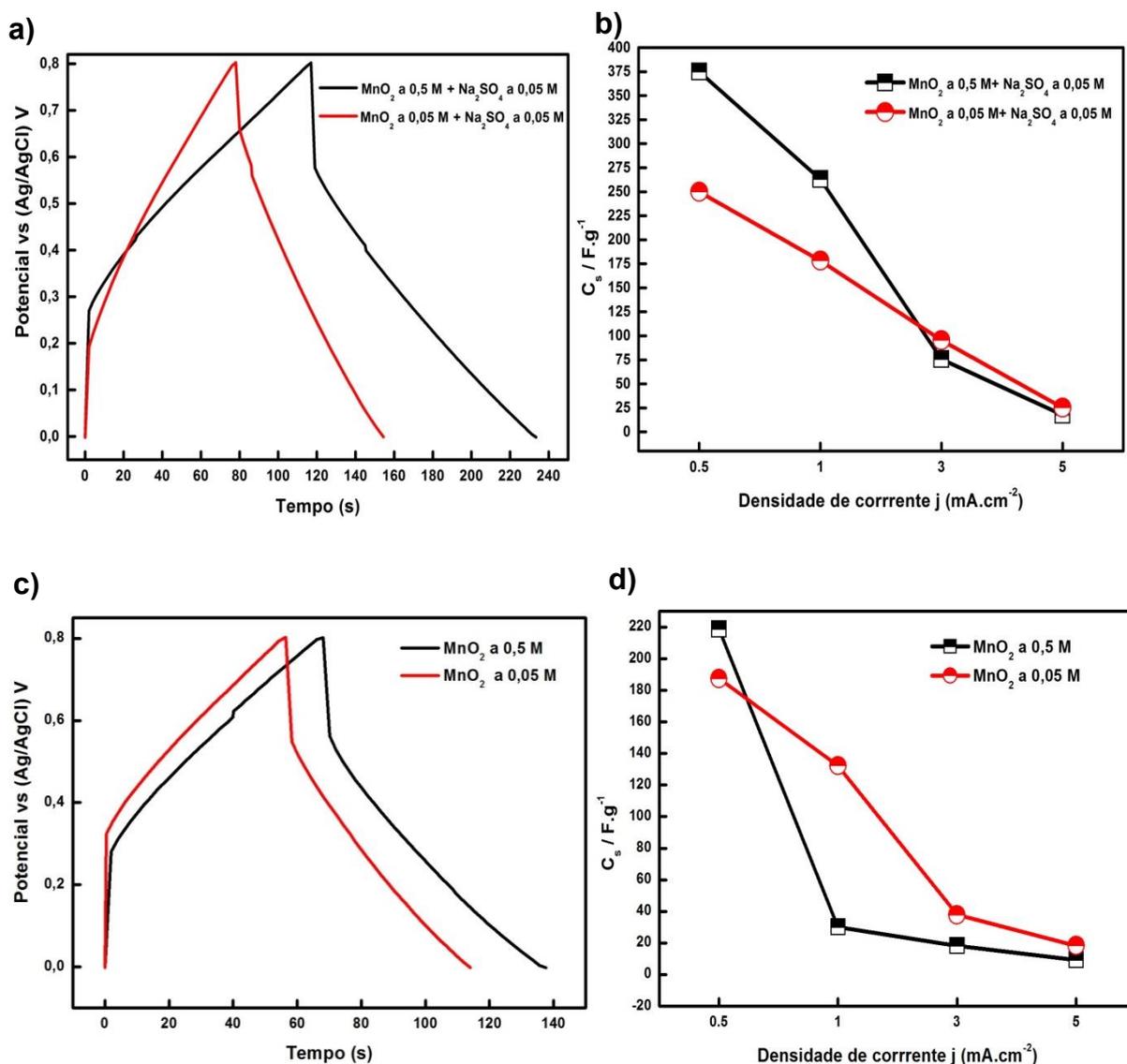
Foi observado para o eletrodo de MnO_2 a 0,05 M, na velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, uma capacitância de $423,50 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto que, para o eletrodo de MnO_2 a 0,5 M, obteve-se uma capacitância de $455,00 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, próximo de um dos valores relatado por Chan; Majid (2018) que obteve $670 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ e $432 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ por Shi et al. (2017). Neste caso vemos que a influência da concentração teve um efeito positivo, sem que houvesse a presença do eletrólito suporte (sulfato de sódio) na solução precursora similar ao efeito ocorrida para os eletrodos de $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,05 M e $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,5 M, onde esta presente o eletrólito suporte.

5.4.2 Carga-Descarga Galvanostática (CDG).

Propriedades eletroquímicas dos eletrodos sintetizados de MnO_2 para aplicações em supercapacitores, podem ser estudadas, por meio das curvas cronopotenciométricas de carga-descarga galvanostática. Na Figura 32, apresenta

os cronopotenciogramas com suas respectivas curvas de carga-descarga e o gráfico com valores da capacitância específica (C_s) versus densidade de corrente aplicada (Figura 32b) e 32d) para cada condição de eletrodo sintetizado. Quando a densidade de corrente em 0,5 e 1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se incrementam, observa-se uma variação notável na capacitância de 375 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ e 250 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, indicando boa difusão de íons e transporte de elétrons para o eletrodo de MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M, características que podemos atribuir também ao eletrodo de MnO_2 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M, no entanto um menor valor de capacitância é atribuído.

Figura 32. Curvas de carga-descarga dos eletrodos a uma densidade de corrente de 0,5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$: a) MnO_2 + Na_2SO_4 a 0,5 M e MnO_2 + Na_2SO_4 a 0,05 M e c) MnO_2 a 0,5 M e MnO_2 a 0,05 M; gráfico da capacitância específica versus densidade de corrente b) e d).



Fonte: Próprio autor.

Já para, os eletrodos de MnO_2 a 0,5 M e MnO_2 a 0,05 M, apresentaram resultados similares, com diferença na densidade de corrente de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, concernente ao efeito da concentração do eletrólito suporte, ainda assim, o eletrodo com maior concentração (MnO_2 a 0,5 M) em densidade de corrente de $0,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obteve resultado de capacitância de $218,75\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto que o eletrodo de MnO_2 a 0,05 M, obteve $187,50\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$, validando mais uma vez, a ação positiva do eletrodo com maior concentração.

Observa-se a característica de pseudocapacitância nos eletrodos, devido aos processos de cargas não lineares provenientes das inflexões nas curvas de carga-descargas presente na Figura 32. Essa característica evidencia a maior capacidade de armazenamento dos eletrodos. Os resultados da capacitância por descarga dos eletrodos estudados a uma densidade de corrente de $0,5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, estão descritos na tabela 9.

Analisando os cronopotenciogramas verifica-se que na Figura 32a, o eletrodo de MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M, apresentou uma resistência de corrente no potencial de 0,6 V e para o eletrodo de MnO_2 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M em aproximadamente 0,65 V e para os eletrodos de MnO_2 a 0,05 e MnO_2 a 0,5M ocorreu aproximadamente de 0,58 V, respectivamente. Este fato nos remete a dizer que possivelmente houve uma limitação da solução na condução de corrente, ou seja, no meio eletrolítico não havia condutividade suficiente para que a queda ôhmica, ou a diferença entre potencial aplicado e o registrado seja superior ao desejável, comprometendo a linearidade das curvas.

Como pode ser observado às curvas apresentam formato semi-triangular, um pouco alargado, que demonstram bom comportamento capacitivo dos eletrodos, as curvas são extremamente importantes, pois facilita o cálculo da capacitância específica de carga-descarga e possibilita uma determinação precisa da densidade de potência e da densidade de energia.

Os cálculos apresentados na Tabela 8, foram realizados utilizando-se as Equações (9), (10) e (11), conforme descrito anterior na seção 4.8, são valores aproximados, pois são baseados em eletrodos e não dispositivos de armazenamento de energia.

Os resultados obtidos corroboram com os resultados dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 29. Mais uma evidência do efeito da concentração e

do eletrólito suporte de Na_2SO_4 a 0,05M, que neste caso refere-se ao resultado da capacitância específica para o eletrodo de MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M.

Os eletrodos (a) e (b) demonstraram maior capacidade de armazenamento em relação os eletros (c) e (d). A etapa de carga é similar à etapa de descarga no potencial aplicado, características atribuídas a um supercapacitor com alto desempenho. Os valores de capacitância específica, obtidas dos eletrodos (a) e (b), foram superiores a relatadas em Ali et al. (2018) que obteve 473 F.g^{-1} e 305 F.g^{-1} por Nguyen et al. (2016). Já para os eletrodos (c) e (d), a capacitância específica foram superior ao relatado por Relekar et al. (2018), no valor de 103 a 129 F.g^{-1} e 112 a 186 F.g^{-1} , Rios et al. (2011).

Tabela 8. Valores de capacitância por carga-descarga, densidade de energia e potência dos eletrodos sintetizados.

ELETRODO	Capacitância F.g^{-1} CDG	Densidade de Energia (Wh/Kg)	Densidade de Potência (W/Kg)
$\text{MnO}_2+\text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,05 M (a)	250,01	56,1	1000
$\text{MnO}_2+\text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,5 M (b)	375,00	21,9	1000
MnO_2 a 0,05 M (c)	187,50	14,0	2000
MnO_2 a 0,5 M (d)	218,75	5,4	1000

Fonte: Próprio autor.

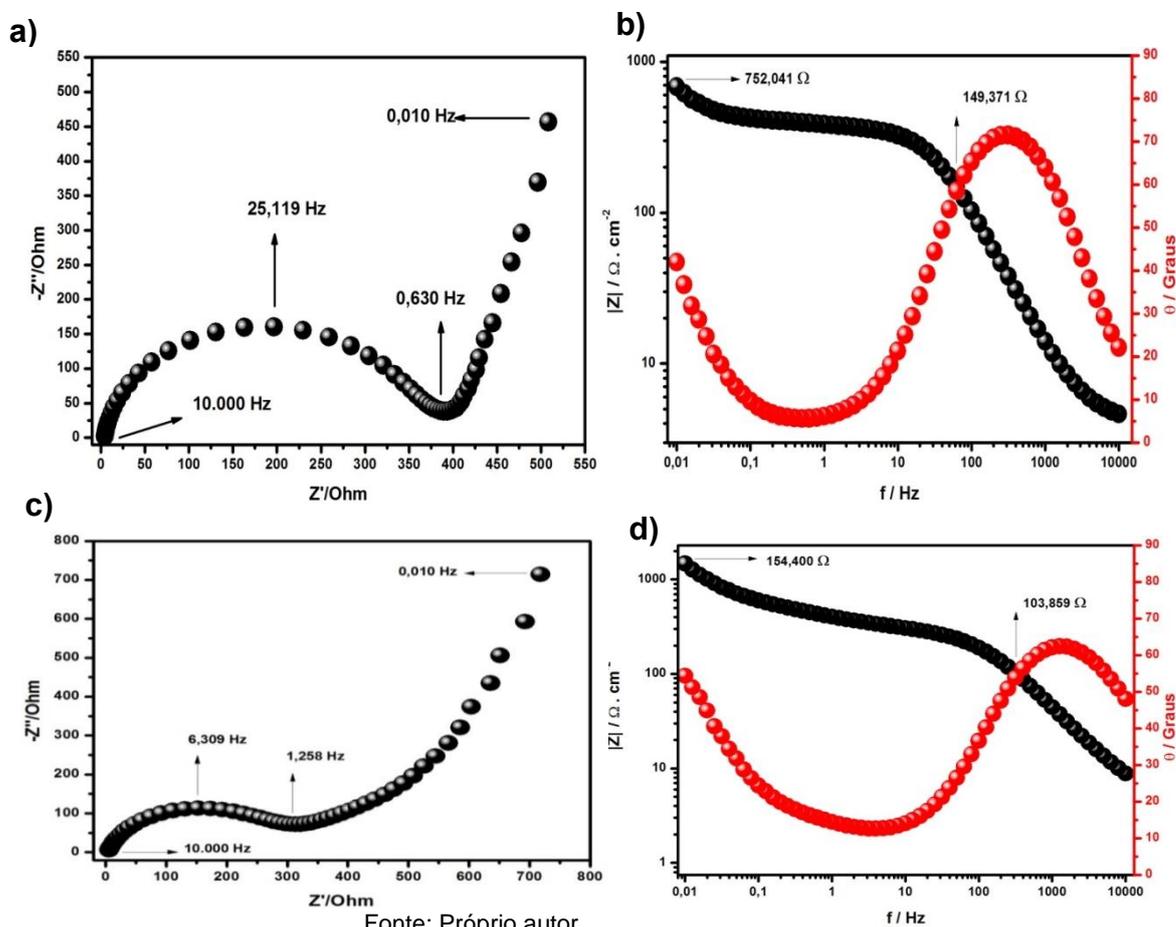
A Tabela 8 demonstra também os valores obtidos da densidade de energia e densidade de potência para todos os eletrodos estudados, sendo que, após analisar de forma análoga os valores obtidos com a Figura 1 (Gráfico de Ragone), os eletrodos tiveram uma densidade de energia na ordem de 10^3 , resultado expressivo característico de um supercapacitor. Da mesma forma foram analisadas as densidades de energia, onde os eletrodos (a) e (b) tiveram melhores resultados, nos mesmos níveis das densidades de energia das baterias, já para os eletrodos (c) e (d), os valores foram menores, resultando assim em uma densidade de energia menores em relação aos eletrodos anteriores.

5.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é muito útil na caracterização eletroquímica, permitindo analisar os variados comportamentos dos materiais e foi utilizada para avaliar os processos resistivos e difusivos associados às reações Faradaicas na superfície dos eletrodos. Além do diagrama de Nyquist, pode ser realizada outra interpretação dos dados de EIE através do diagrama de Bode, o qual relaciona o módulo da impedância e o ângulo de fase com a variação da frequência.

O Diagrama de Nyquist dos eletrodos de MnO_2 obtidos em diferentes condições em uma faixa de frequência de 0,01–100 KHz (Ag/AgCl) com 5 mV amplitude, e os dados de impedância foram analisados usando um regime de potencial de circuito aberto de 600 s de pré-tratamento para estabilização do sistema. Na Figura 33, é apresentada os gráficos do plano complexo a) e Bode b). Para obter uma consistência interna com os demais experimentos eletroquímicos, os dados EIE foram normalizados pela área ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$).

Figura 33. Diagrama de Nyquist e Bode: a),b) $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,5M; c) e d) $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,05M.

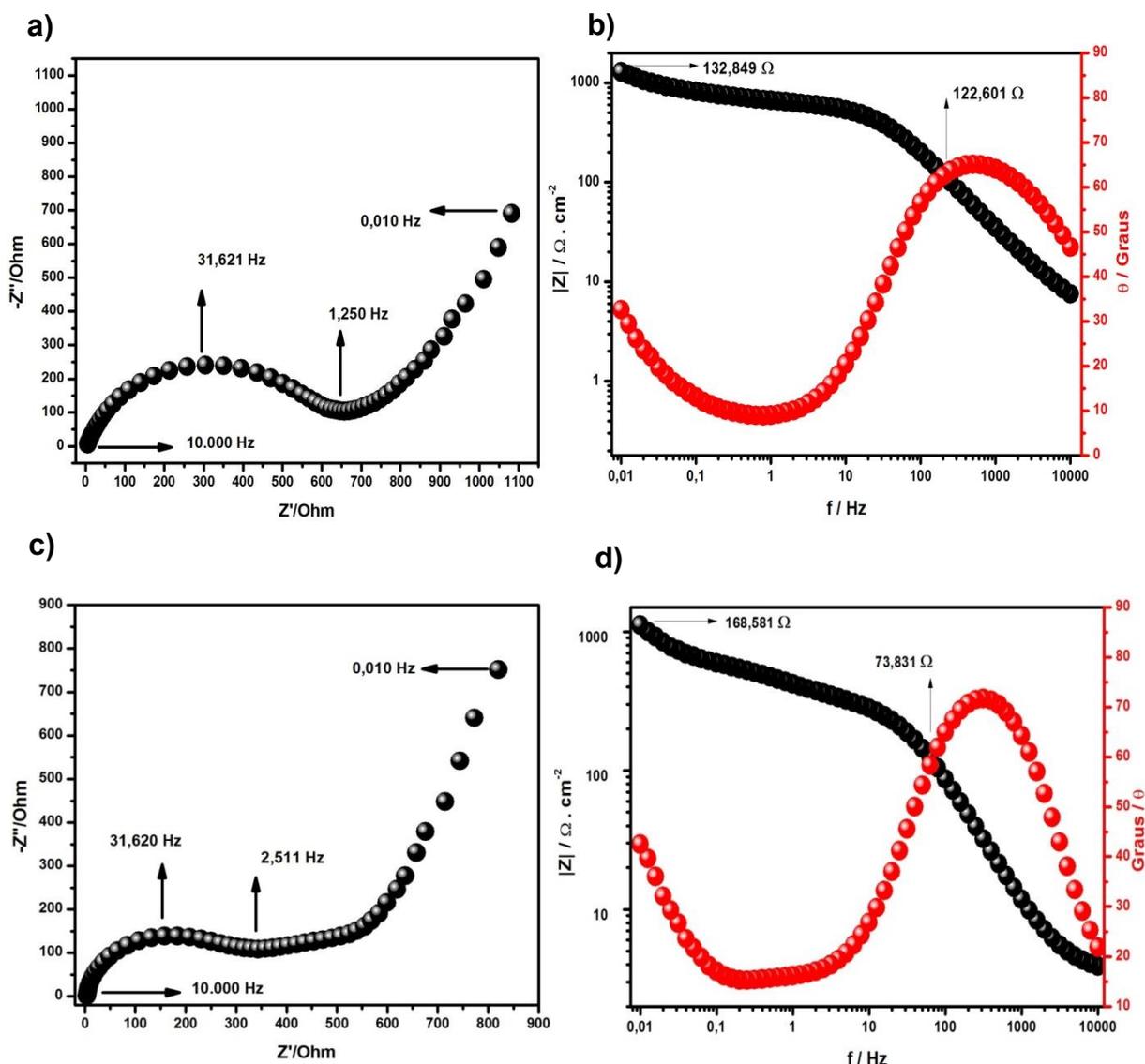


Fonte: Próprio autor.

A Figura 33, apresenta os planos complexo de impedância para os eletrodos a) MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M e c) MnO_2 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M, onde se pode observar que na região de alta frequência (R_e) observa-se a formação de um incipiente semicírculo que esta diretamente relacionado com o comportamento resistivo do eletrólito e a resistência interna do eletrodo, tendo uma frequência de 10.000 Hz, concomitante para os dois eletrodos acima mencionados, na região da frequência intermediária ($R_e + R_{ct}$) que compreende toda região do semicírculo, onde o ângulo de fase tem valor de $\frac{\pi}{4}$ o eletrodo a) $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,5 M, apresentou uma frequência de 0,630 Hz e 389,689 Ω e o eletrodo c) MnO_2 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M 1,258 Hz e 312,96 Ω . Em relação ao semicírculo, este se apresenta de maneira bem definido, principalmente para o eletrodo a) MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a a 0,05 M 0,5 M, características que são frequentemente atribuídos aos fenômenos pseudocapacitivos. A análise do gráfico de Bode, apresentado na Figura 33b) $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,5 M e 33d) $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,05 M, revela a existência de uma banda no domínio de alta frequência que corresponde a uma constante de tempo ($t = R_{tc}C\phi$), representado a pseudocapacitância de adsorção ($C\phi$), junto com a resistência de transferência de carga (R_{tc}).

Nas plotagem dos gráficos de Bode, nas frequências intermediarias ocorre às contribuições de R_{tc} e C_{dc} , gerando o semicírculo que produz uma onda em forma S, seguida por uma linha reta oblíqua inclinada, na plotagem da magnitude (esferas pretas), sendo analisadas as regiões de baixa frequência, a partir de 0,010 Hz – 49, 49 Hz (eletrodo a) e 0,010 Hz - 316.41Hz (eletrodo b), observou-se uma queda na resistividade elétrica de 74,16 Ω e 50,54 Ω , respectivamente, mostrando um feito positivo da concentração iônica para o eletrodo a). Nas representações de ângulo de fase mostram picos em frequências correspondentes ao semicírculo com 71,60° e 62,42° (esferas vermelhas) de inclinação para os dois materiais, mostrando ser de propriedades capacitivas.

Figura 29. Diagrama de Nyquist e Bode: a) e b) MnO_2 a 0,5 M e c) e d) MnO_2 a 0,05 M.



Fonte: Próprio autor.

Para os eletrodos nas condições sem o Na_2SO_4 a 0,05M em sua composição, os gráficos de Nyquist e Bode dos eletrodos de MnO_2 a 0,5 M a) e b) e MnO_2 a 0,05 M, c) e d) , pode observar que na região de alta frequência (Re) observa-se a formação de um incipiente semicírculo que esta diretamente relacionado com o comportamento resistivo do eletrólito e a resistência interna do eletrodo, tendo uma frequência de 10.000 Hz.

Nos gráficos de Bode, nas regiões de baixa frequência, a partir de 0,001Hz – 250.574 Hz (eletrodo e) e 0,010 Hz – 78.900 Hz (eletrodo g), observou-se uma queda na resistividade elétrica de 10,24 Ω e 94,75 Ω , respectivamente, mostrando um feito positivo da concentração iônica para o eletrodo a). Nas representações de ângulo de fase mostram picos em frequências correspondentes ao semicírculo com

71,60° e 62,42° (esferas vermelhas) de inclinação para os dois materiais, mostrando ser de propriedades capacitivas.

As plotagens de Nyquist e Bode contribuíram para análise do material sintetizado mostrando propriedades e características elétricas que consistem em materiais de aplicações em supercapacitores, sendo que de forma análoga aos resultados obtidos anteriormente, tanto quanto, nas caracterizações morfológicas e eletroquímicas, o material sintetizado em concentração mais elevada, contendo na sua composição, o eletrólito suporte (Na_2SO_4), tem demonstrado resultados expressivos e se comparando com os demais eletrodos.

5.4.4 Estabilidade

Os resultados podem ser vistos no gráfico da Figura 35, que relaciona o valor de capacitância específica em função do número de ciclos. A estabilidade mecânica e química de um eletrodo pode ser afetada por vários processos, incluindo perda de massa por dissolução, mudança de fase, entre outros. A partir do ponto inicial (100%), os valores de capacitância começam a cair em conformidade com o aumento do números de ciclos, indicando a possível degradação do material.

Os resultado apresentados na Tabela 9, mostram a evolução da capacitância a cada 1000 ciclos sucessivos.

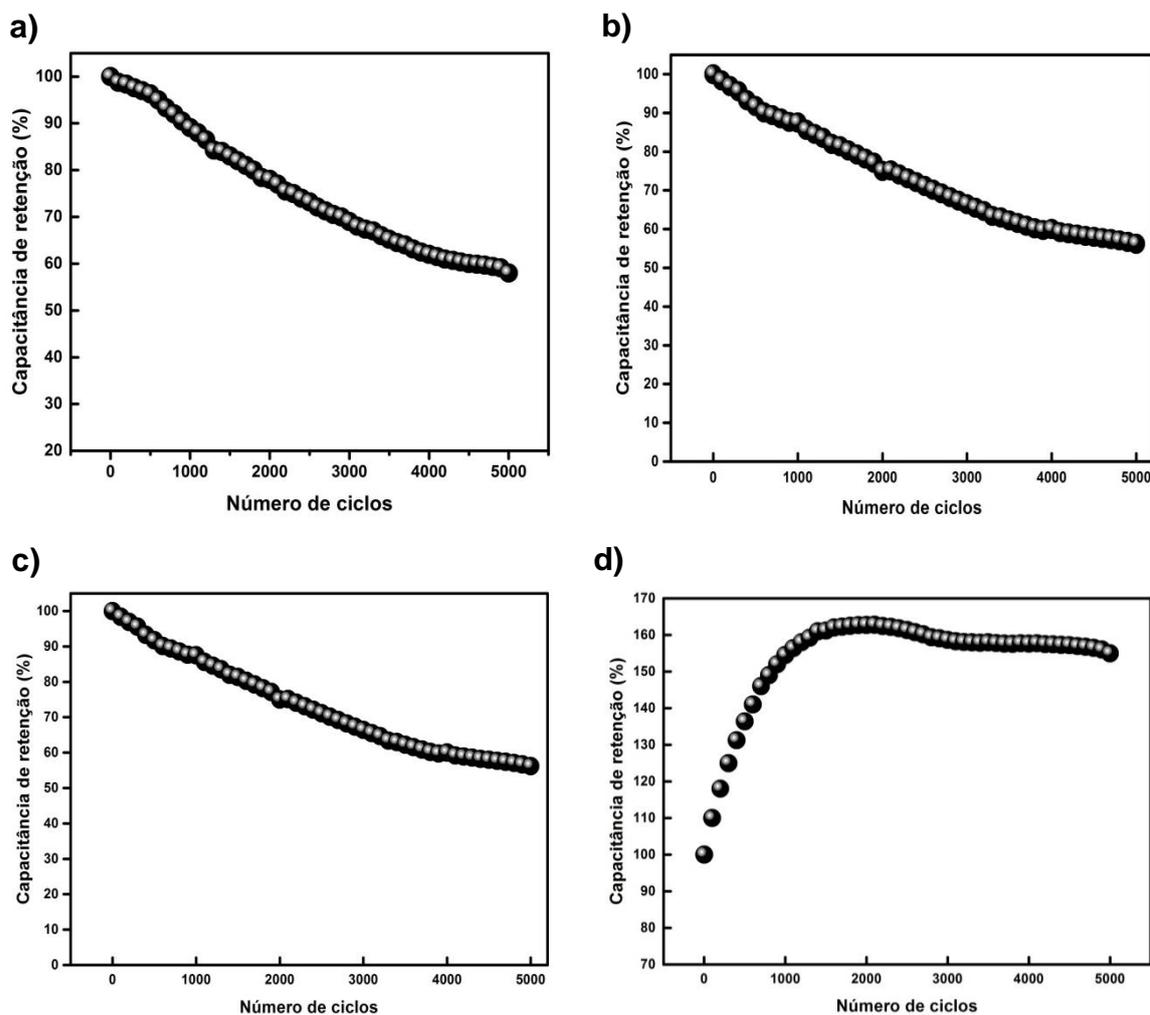
Tabela 9. Evolução da retenção da capacitância (%).

Eletrodos	1000	2000	3000	4000	5000
MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05 M	89,10	78	69	62	58
MnO_2 a 0,05 M + Na_2SO_4 a 0,05 M	87	75	66,42	60	56,23
MnO_2 a 0,05 M	86,66	76,11	66,43	59,45	56,24
MnO_2 a 0,5 M	154,50	162,47	158,62	157,65	155

Fonte: próprio autor.

Apesar da perda de capacitância devido à variação da resistência e transferência de carga, os eletrodos de MnO_2 nas diferentes condições apresentaram excelentes propriedades elétricas, mesmo após 5.000 ciclos sucessivos de oxidação e redução, conforme apresenta a Figura 35.

Figura 30. Gráfico de Estabilidade para os diversos eletrodos.



Fonte: Próprio autor.

Os eletrodos sintetizados apresentaram uma boa estabilidade eletroquímica, uma vez que, para os eletrodos de $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,5 M, $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ a 0,05 M e MnO_2 a 0,5 M com 58% - 56,23% e 59,45%, respectivamente, foi mantido a capacitância de retenção da inicial após 5.000 ciclos de voltametria cíclica.

Apenas o eletrodo de MnO_2 a 0,05 M, obteve uma variação de 155% de capacitância de retenção. Os resultados da estabilidade eletroquímica, corroboram com os resultados da voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, nos remetendo a dizer que, o material estudado, apresentou boas propriedades características de materiais para aplicações em supercapacitores.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi obtido de maneira satisfatória filmes de dióxido de manganês por eletrodeposição, utilizando-se da técnica de voltametria cíclica, bem como, os estudos dos filmes por meio de algumas variáveis adotadas, as quais foram: a variação da concentração e a influência do sulfato de sódio como eletrólito suporte.

A análise do substrato eletropolido pela técnica de microscopia de força atômica contribuiu para obter melhores parâmetros para o tratamento da superfície dos substratos como tempo de eletropolimento, superfície com rugosidade favorável a melhor deposição, buscando assim, obter filmes eletrodepositados com maior homogeneidade, influenciando positivamente nos resultados eletroquímicos. Dessa forma foi adotado o tempo de eletropolimento de 5 minutos, baseados nos resultados da seção 5.1.

A morfologia da superfície das sínteses, analisadas por microscopia eletrônica de varredura, que possibilitou observar as alterações na estrutura dos materiais em termos gerais em forma de nanofolhas, com estruturas granular fina e compacta, pequenas ilhas de aglomerados de grânulos fibrosos, com destaque para o MnO_2 a 0,5 M + Na_2SO_4 a 0,05M. O MEV também possibilitou medir a espessura do filme com porta amostras adaptados e após corte da secção transversal do eletrodo, resultando em filmes de até 21,49 μm .

Por meio da difração de raio x, foi possível analisar a cristalinidade do material, bem como, as posições cristalográficas de sua estrutura, sendo indexado pela ficha JCPDS nº 30-0820 para a fase ϵ - MnO_2 e JCPDS nº 65-5970 para o titânio.

Os estudos eletroquímicos realizados por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura (1, 5, 10, 25, 50 e 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) em uma anela de potencial de 0 a 08 V, demonstraram os perfis capacitivos do eletrodo, reversibilidade do MnO_2 investigado, além de possibilitar o calculo capacitância resultante de até 860,25 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de 0,5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Evidenciando dessa forma que o eletrólito suporte (Na_2SO_4) quando associado ao MnO_2 , obteve-se resultados expressivos, como os a relatado.

As curvas de testes de carga-descarga galvanostática também foram estudadas e a capacitância obtida com melhor desempenho foi de 375 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ a uma densidade de corrente de 0,5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, sendo assim considerado um valor notável. Evidenciando o que a foi apresentado nos resultados obtidos por eletrodeposição,

microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica, da ação do eletrólito suporte durante o processo de síntese com o aumento da concentração iônica.

Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica que o material não possui resistência a solução eletrolítica, porém, há uma resistência no transporte de cargas. No entanto possui boas propriedades capacitivas demonstrada pelo gráfico de Bode (ângulo de fase de até 70° de inclinação). No teste de ciclabilidade dos eletrodos, após 5000 ciclos demonstraram as características elétricas e capacitância de retenção de 56%, 58%, 59,45% e até 155%, demonstrando longo ciclo de vida.

Com os resultados obtidos neste estudo, conclui-se que o eletrólito suporte apresentou e o aumento da concentra da solução precursora, tiveram notável influencia nos transporte de cargas e no processo difusional, melhorando de maneira satisfatória os valores de capacitância e as características elétricas do material. Pôde-se verificar que os resultados suportam aplicações potenciais para o MnO_2 , obtidos por eletrodeposição em aplicação para supercapacitores.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALI, G. A. M.; YUSOFF, M. M.; ALGARNI, H.; CHONG, K. F. One-step electrosynthesis of MnO₂/rGO nanocomposite and its enhanced electrochemical performance. **Ceramics International**, v. 44, p. 7799–7807, 2018.

ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M.; SOAVI, S. New trends in electrochemical supercapacitors. **J. Power Sources**, v. 100, p. 164–170, 2001.

ASGHARI, E.; BADAQSHAN, P. LA. Potentiostatic and cyclic voltammetric deposition of nanostructured manganese oxide for supercapacitor applications. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 2, p. 187–191, 2014.

BRETT, C. A.; BRETT, A. M. **Principles, Methods, and General Applications**. 1965.

CARVALHO, L. A. DE; BUENO, P. R.; QUÍMICA, I. DE; PAULISTA, U. E.; SP, A. Revisão. , v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

CHAN, P. Y.; MAJID, S. R. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous manganese-nickel oxide as supercapacitor electrode material. **Ionics**, v. 24, n. 2, p. 539–548, 2018.

CHANDRA, A. Supercapacitors: An alternate technology for energy storage. **Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A - Physical Sciences**, v. 82, n. 1, p. 79–90, 2012.

CHOU, S. L.; WANG, J. Z.; CHEW, S. Y.; LIU, H. K.; DOU, S. X. Electrodeposition of MnO₂ nanowires on carbon nanotube paper as free-standing, flexible electrode for supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 11, p. 1724–1727, 2008.

CHOUMANE, R.; PEULON, S. Electrodeposited birnessite thin film: An efficient eco-friendly sorbent for removing heavy metals from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 577, n. April, p. 594–603, 2019.

CHRISTEN, T.; CARLEN, M. W. Theory of ragone plots. **Journal of Power Sources**, v. 91, n. 2, p. 210–216, 2000.

COMPTON, R. G.; LABORDA, E.; WARD, K. R. **Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes**. 2013.

CONWAY, B. E. . R. E. W. Modern aspects of electrochemistry. **Livro**, v. 91, p. 399–404, 1999.

DAVOGLIO, R. A.; CABELLO, G.; MARCO, J. F.; BIAGGIO, S. R. Synthesis and characterization of α -MnO₂ nanoneedles for electrochemical supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 261, p. 428–435, 2018.

DOUGLAS A. SKOOG, DONALD M. WEST, F. J. H. **Fundamentos de Química Analítica**. 2011.

DUPONT, F. H.; GRASSI, F.; ROMITTI, L. Energias Renováveis : buscando por uma matriz energética sustentável. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 1, p. 70–81, 2015.

DUPONT, M. F.; DONNE, S. W. Nucleation and Growth of Electrodeposited Manganese Dioxide for Electrochemical Capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 219–225, 2014.

E. FRACKOWIAK, F. B. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in capacitors. **Journal of Carbon**, v. 39, p. 937–950, 2001.

FANG, D. L.; WU, B. C.; MAO, A. Q.; YAN, Y.; ZHENG, C. H. Supercapacitive properties of ultra-fine MnO₂ prepared by a solid-state coordination reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 507, n. 2, p. 526–530, 2010.

FAULKNER, A. J. B. L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications**, v. 30 n. 1, p. 117-157, 2000.

FENGHUA GUO, N. G. AND X. T. Enhancing Pseudocapacitive Process for Energy Storage Devices: Analyzing the Charge Transport Using Electro-kinetic Study and Numerical Modeling. **Intech**, n. 10.577, p. 13, 2018.

FIGUEIRA, B. A. M.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T. Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita (γ -MnOOH) (Synthesis and characterization of manganese oxyhydroxide manganite (γ -MnOOH) type). **Cerâmica**, v. 54, p. 193–197, 2008.

GAMBOU-BOSCA, A.; BÉLANGER, D. Electrochemical accessibility of porous submicron MnO₂ spheres as active electrode materials for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 201, p. 20–29, 2016.

GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.

HILAL, W. R. B. N. **Atomic Force Microscopy in Process Engineering**, v. 112, p. 211-212. 2009.

HU, Y.; LIU, J.-S.; LIU, T.-C. Structural Characterization and Electrical Property of the Manganese Oxides/Silver Nanocomposite Thin Films. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 4, n. 2, p. 58–61, 2013.

HUANG, J. Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond. **Electrochimica Acta**, v. 281, p. 170–188, 2018.

HUBER, T. A.; KOPAC, M. C.; WONG, F. Screening Protocol for the Electrochemical Characterization of Potential Supercapacitor Materials.,v. 1, p.2009-279, 2009.

JIANG, Y.; LIU, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. **Energy & Environmental Materials**, v. 2, n. 1, p. 30–37, 2019.

LAHEÄÄR, A.; PRZYGOCKI, P.; ABBAS, Q.; BÉGUIN, F. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. **Electrochemistry Communications**, v. 60, p. 21–25, 2015.

LI, Q.; ZHENG, S.; XU, Y.; XUE, H.; PANG, H. Ruthenium based materials as electrode materials for supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 333, n. September 2017, p. 505–518, 2018.

LI, Y.; CAI, X.; SHEN, W. Preparation and performance comparison of supercapacitors based on nanocomposites of MnO₂ with cationic surfactant of CTAC or CTAB by direct electrodeposition". 306–315. **Electrochimica Acta**, v. 256, p. 267, 2014.

LIFSHIN, E. **X-ray characterization of materials**. Weinheim, p. 281, Ne York, 1999.

LOKHANDE, V. C.; LOKHANDE, A. C.; LOKHANDE, C. D.; KIM, J. H.; JI, T. Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 381–403, 2016.

NGUYEN, T.; BOUDARD, M.; CARMEZIM, M. J.; MONTEMOR, M. F. Electrochimica Acta Hydrogen bubbling-induced micro/nano porous MnO₂ films prepared by electrodeposition for pseudocapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 202, p. 166–174, 2016.

NGUYEN, T.; JOÃO CARMEZIM, M.; BOUDARD, M.; FÁTIMA MONTEMOR, M. Cathodic electrodeposition and electrochemical response of manganese oxide pseudocapacitor electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 46, p. 16355–16364, 2015.

RAZA, W.; ALI, F.; RAZA, N.; et al. Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano Energy**, v. 52, n. July, p. 441–473, 2018.

RELEKAR, B. P.; MAHADIK, S. A.; JADHAV, S. T.; PATIL, A. S. Effect of Electrodeposition Potential on Surface Free Energy and Supercapacitance of MnO₂ Thin Films. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, n. 5, p. 2731–2738, 2018.

RIOS, E. C.; CORREA, A. A.; CRISTOVAN, F. H.; POCRIFKA, L. A.; ROSARIO, A. V. Poly (3, 4-ethylenedioxiophene)/MnO₂ composite electrodes for electrochemical capacitors. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 11, p. 1978–1983, 2011.

SHI, X.; ZENG, Z.; GUO, E.; et al. A growth mechanism investigation on the anodic deposition of nanoporous gold supported manganese oxide nanostructures for high performance flexible supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 791–798, 2017.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; GOMES, M. A. B.; QUÍMICA, C. **Química Inorgânica**. 2003.

SIMON PATRICE; GOGOTSI YURY; DUNN BRUCE. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? **Materials Science**, v. 343, n. March, p. 1210–1211, 2014.

VANGARI, M.; PRYOR, T.; JIANG, L. Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. **Journal of Energy Engineering**, v. 139, n. 2, p. 72–79, 2012.

VITALIJ K. PECHARSKY AND PETER Y. ZAVALIJ. **Fundamentals of Power Diffraction and Structural Characterization of Materials**. ed. 2, p. 751, Nova Work, Springer. 2005.

WANCHAEM, T.; RATTANAMAI, S.; DULYASEREE, P.; KHANCHAITIT, P.; WONGWIRIYAPAN, W. Facile synthesis of hybrid manganese oxide and multiwalled carbon nanotube by two-step electrodeposition for supercapacitor electrode. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 5, p. 6620–6625, 2017.

WU, Y.; VAN REE, T. **Introduction: Energy technologies and their role in our life**. Metal Oxide in Energy Technologies, p. 1-16, 2018.

XIA, A.; YU, W.; YI, J.; et al. Synthesis of porous δ -MnO₂ nanosheets and their supercapacitor performance. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 839, n. February, p. 25–31, 2019.

XIA, H.; LAI, M. O.; LU, L. Nanostructured Manganese Oxide Thin Films as Electrode Material for Supercapacitors. **Nanomaterials for Renewable Energy**, v. 63, n. January, p. 54–59, 2011.

XING, J.; LI, H.; XIA, Z.; et al. Influence of substrate morphology on the growth and properties of TiO₂ nanotubes in HBF₄-based electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 134, p. 242–248, 2014.

XU, M.; BAO, S. Nanostructured MnO₂ for Electrochemical Capacitor. **Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids**, p. 251–278, 2011.

YADAV, G. G.; WEI, X.; GALLAWAY, J. W.; et al. Rapid electrochemical synthesis of δ -MnO₂ from γ -MnO₂ and unleashing its performance as an energy dense electrode. **Materials Today Energy**, v. 6, p. 198–210, 2017.

ZHANG, Y.; FENG, H.; WU, X.; et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 11, p. 4889–4899, 2009.