



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA E ENERGIA

**Óxido de Manganês Depositado em Tecido de Carbono como Eletrodo
para Supercapacitores**

Manaus – AM

2021

João Carlos Martins da Costa

**Óxido de Manganês Depositado em Tecido de Carbono como Eletrodo
para Supercapacitores**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, área Química de Materiais e Interfaces.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka

Manaus – AM

2021

Ficha Catalográfica

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

C8376 Costa, João Carlos Martins da
Óxido de manganês depositado em tecido de carbono como eletrodo para supercapacitores / João Carlos Martins da Costa . 2021
101 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

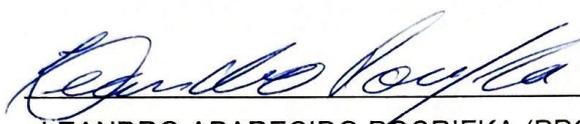
1. Tecido de carbono. 2. Eletrodeposição. 3. Óxido de manganês. 4. Supercapacitor. 5. Impedância Eletroquímica. I. Pocrifka, Leandro Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ÓXIDO DE MANGANÊS DEPOSITADO EM TECIDO DE CARBONO COMO ELETRODO PARA SUPERCAPACITORES.

JOÃO CARLOS MARTINS DA COSTA

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em, 03 de dezembro de 2021.



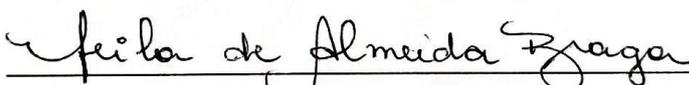
LEANDRO APARECIDO POCRIFKA (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientador



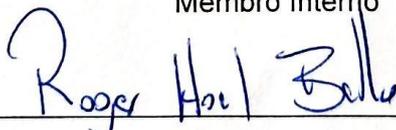
EMERSON DA COSTA RIOS (PPGQ/UFAM)

Membro Interno



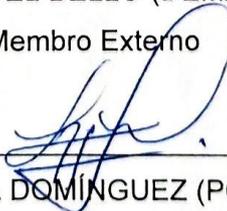
NEILA DE ALMEIDA BRAGA (PPGQ/UFAM)

Membro Interno



ROGER HOEL BELLO (DEMAT/UEA)

Membro Externo



LIANET AGUILERA DOMÍNGUEZ (PÓS-DOC PPGQ)

Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 03 de dezembro de 2021.

DEDICATÓRIA

A minha MÃE e PAI **Maria Francisca Martins Crescêncio**, por sempre me incentivar a estudar, por seu apoio, amor e dedicação de Mãe e por tudo que me proporcionou e me ensinou. Dedico com muita gratidão por mais esta conquista.

“Eu gosto do impossível porque lá a concorrência é menor.”

Walt Disney

“Dê ao mundo o melhor de você. Mas isso pode não ser o bastante. Dê o melhor de você assim mesmo. Veja você que, no final das contas, é tudo entre VOCÊ e DEUS. Nunca foi entre você e os outros.”

Madre Teresa de Calcutá

AGRADECIMENTOS

- **Agradeço e Louvo a DEUS por Ele me conceder o dom da vida e ter me dado forças, saúde e FÉ para concluir esta etapa;**
- **Ao meu orientador Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, pelo discernimento e paciência na sua orientação, também pela amizade que me ajudaram nesta empreitada, puxões de orelha e ensinamentos;**
- **Aos meus amigos e colegas do LEEN e UFAM; Fagnaldo, Magno, Marinaldo, Emilly, Brenner, Aluísio, Ernanes Rudyeri, Ananias, Ruandra, Larissa Barroso e Daniel Esquerdo que me acompanharam nesta caminhada no laboratório;**
- **A minha bela e doce namorada Tayane Brito, pelo amor e carinho e por sempre ter me incentivado, desde o primeiro momento da prova até aqui dando-me palavras de apoio e incentivo nesta jornada, a minha irmã Joice Camila pelo incentivo e conversas;**
- **Aos meus amigos, Felipe (Beru), Fernanda Mesquita (Fê) e Ana Tahira que de alguma forma sempre me incentivaram e me deram apoio;**
- **Ao Prof. Dr. Carlos Sérgio Ferreira (UFOPA), na realização e nos estudos das impedâncias e análises de capacitância e potência complexas, sem a sua ajuda tais cálculos não seriam possíveis;**
- **Ao Amigo e Prof Dr José Costa de Macêdo Neto, pela ajuda e incentivo neste doutorado, e ainda na viabilização no uso da infraestrutura da UEA;**
- **Aos Professores Adalberto, Bruno, Solenise, Verçosa, Roger e João Paiva do Curso de Engenharia de Materiais pelas experiências na área da docência;**
- **Aos alunos que tive a oportunidade de orientar-los nos trabalhos de iniciações científicas; Pedro, Ewerton, Fernanda, Sarah Leite, Erádio, Lucas, Heloise e Thaís, que neste caminho vocês me auxiliaram de alguma forma, meu obrigado, ainda ao Guilherme Moreira, Josiel Bruno pela ajuda e auxílio no Lab de P&D/UEA;**

- **Ao Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas (CMABio–UEA) pelas imagens de MEVs obtidas para o desenvolvimento do trabalho;**
- **A UFAM e aos membros e professores do PPGQ–UFAM pelas aulas, oportunidades e conhecimentos adquiridos;**
- **E a FAPEAM, pela bolsa concedida.**

RESUMO

A evolução tecnológica e o crescimento populacional aumentaram exponencialmente a demanda energética mundial, devido a essa demanda, novos sistemas de geração e armazenamento de energia estão ficando cada vez mais eficientes. Materiais à base de tecido de carbono vêm sendo utilizados para esses fins, mais especificamente em eletrodos de capacitores eletroquímicos (CEs), e nesses CEs, os materiais empregados são polímeros condutores, carbonáceos e óxidos cerâmicos. Dentre os óxidos destaca-se o óxido de manganês (MnO_2), pois possui baixo custo, não possui alto grau de toxicidade e encontra-se em abundância na natureza. Com intuito de somar a literatura, este trabalho obteve as formações dos MnO_2 eletrodepositados em tecido de carbono (substrato), em diferentes tempos. As análises via microscopia eletrônica de varredura (MEV), possibilitaram observações nos aspectos morfológicos dos materiais, de acordo com os tempos de eletrodeposição. Já a técnica de difração de raios X (DRX), por sua vez, permitiu detectar a fase estrutural ($\gamma\text{-MnO}_2$) e a constatação de formação de material cerâmico sobre substrato adotado. Os estudos eletroquímicos dos materiais foram realizados por voltametria cíclica (VC), expondo os perfis redox dos eletrodos de MnO_2 e por meio das curvas oriundas da carga-descarga galvanostática (CDG), foi calculado a capacitância específica na densidade de corrente de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ cujo alcance resultou em 709 F.g^{-1} . Através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), nos diagramas de Nyquist e Bode notaram-se as atividades iônicas e cinéticas respectivamente. A partir dos dados da EIE foram calculados os valores das constantes dos tempos de relaxações para os materiais obtidos, sendo assim possível a observação do processo de transferência de carga, já referente aos valores obtidos nas potências complexas, que corresponde a interseção das curvas de $|Q/S| = |P/S|$ cujo indica ponto ótimo de operação onde os materiais liberam energia armazenada e potência mais eficiente, esses pontos ocorreram acima de 68%, tornando-os assim materiais com elevada atratividade para aplicação em eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia (supercapacitores).

Palavras chaves: tecido de carbono, eletrodeposição, óxido de manganês.

ABSTRACT

The technological evolution and population growth exponentially increased the global demand for energy, on account of this need, the new systems for energy generation and storage are becoming more and more efficient. Materials based on carbon cloth have been applied for this purpose, more specifically, in electrodes for electrochemical capacitors (ECs), in ECs, the utilized materials are conducting polymers, carbon-based materials and ceramic oxides. Among the oxides, manganese oxide (MnO_2) stands out owing to its low cost as well as reduced toxicity, in addition to that, it can be abundantly found in nature. With a view to contribute to the literature, this work described the formation of MnO_2 on carbon cloth (substrate) upon electrodeposition using in different times. Scanning electron microscopy (SEM) analyses allowed the observation of the morphological aspects of the deposited material according to electrodeposition time. The X-ray diffraction (XRD) technique, in turn, allowed to detect the γ - MnO_2 structural phase and the ascertainment of the formation of ceramic material over the adopted substrate. Electrochemical studies of the materials were performed by cyclic voltammetry (CV), highlighting the redox profiles of the MnO_2 electrodes. Moreover, analysis of the galvanostatic charge-discharge curves (GCD) allowed the calculation of a 709 F.g^{-1} specific capacitance for a 0.5 A.g^{-1} current density. Regarding electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the Nyquist and Bode plots evidenced the ionic and kinetic activities of the material, respectively. The values of the relaxation time constants for the materials obtained were calculated from the EIS data, thus making it possible to observe the charge transfer process, already referring to the values obtained in the complex powers, which corresponds to the intersection of the curves of $|Q/S| = |P/S|$ whose indicates the optimal operating point where materials release stored energy and power more efficiently, these points occurred above 68%, demonstrating the pronounced attractiveness of the material for application in electrodes of energy storage devices (supercapacitors).

Key words: Carbon cloth, electrodeposition, manganese oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos sistemas de armazenamento de energia elétrica.	23
Figura 2. Diagrama esquemático comparando os mecanismos fundamentais de armazenamento de carga dos materiais dos eletrodos em baterias e supercapacitores. .	24
Figura 3. Modelo da região de dupla camada elétrica nas condições em que os ânions são adsorvidos no eletrodo.....	25
Figura 4. Esquema das reações redox do mecanismo de armazenamento de carga pseudocapacitivo.	26
Figura 5. Polimorfismo do MnO ₂ . a) α-MnO ₂ (Hollandita); b) λ-MnO ₂ (Spinel); c) β-MnO ₂ (Pirolusita); d) γ-MnO ₂ (Ramsdellite).....	28
Figura 6. Dispositivo de armazenamento de energia flexível.	34
Figura 7. Principais parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico.	35
Figura 8. Modelo em série simples e descreve uma célula eletroquímica, formada por uma resistência R _e , uma impedância Z ₁ e Z ₂ , que contêm vários subelementos.....	39
Figura 9. Circuito do tipo Randles (no topo) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa.	40
Figura 10. Representação da capacitância complexa versus frequência.	42
Figura 11. Representação da capacitância complexa de C' versus C''.....	43
Figura 12. Representação da potência complexa versus frequência.	44
Figura 13. Esquema do processo de limpeza do substrato de tecido de carbono.	47

Figura 14. a) Preparo e montagem da célula para o precursor de sulfato de manganês; b) Preparo e montagem da célula para o precursor de sulfato de manganês.	48
Figura 15. Curvas de eletrodeposição dos a) $S_{600\text{ s-MnO}_2}$ e b) $S_{1200\text{ s-MnO}_2}$	53
Figura 16. Curvas de eletrodeposição dos a) $N_{600\text{ s-MnO}_2}$ e b) $N_{1200\text{ s-MnO}_2}$	55
Figura 17. Diagrama de Pourbaix do manganês.	57
Figura 18. Imagens da MEV a) e b) $S_{600\text{ s-MnO}_2}$; c) e d) $S_{1200\text{ s-MnO}_2}$	59
Figura 19. Imagens da MEV a) e b) $N_{600\text{ s-MnO}_2}$; c) e d) $N_{1200\text{ s-MnO}_2}$	60
Figura 20. Difratogramas a) $S_{600\text{ s-MnO}_2}$ e $N_{600\text{ s-MnO}_2}$ e b) $S_{1200\text{ s-MnO}_2}$ e $N_{1200\text{ s-MnO}_2}$	62
Figura 21. Curva voltamétrica do tecido de carbono a $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	65
Figura 22. Curvas voltamétricas em a) $S_{600\text{ s-MnO}_2}$ e $N_{600\text{ s-MnO}_2}$ a $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	66
Figura 23. Curvas voltamétricas do $S_{1200\text{ s-MnO}_2}$ e $N_{1200\text{ s-MnO}_2}$ a $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	67
Figura 24. Curvas de descargas galvanostática na densidade de corrente de $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ de $S_{600\text{ s-MnO}_2}$ e $N_{600\text{ s-MnO}_2}$	70
Figura 25. Curvas de descargas galvanostática na densidade de corrente de $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ de $S_{1200\text{ s-MnO}_2}$ e $N_{1200\text{ s-MnO}_2}$	71
Figura 26. Gráfico de Nyquist a) $S_{600\text{ s-MnO}_2}$; $N_{600\text{ s-MnO}_2}$ e Bode b) $S_{600\text{ s-MnO}_2}$; $N_{600\text{ s-MnO}_2}$	74
Figura 27. Gráfico de Nyquist a) $S_{1200\text{ s-MnO}_2}$; $N_{1200\text{ s-MnO}_2}$ e Bode b) $S_{1200\text{ s-MnO}_2}$; $N_{1200\text{ s-MnO}_2}$	76
Figura 28. a) Capacitância complexa parte real $C'(\omega)$ e b) Capacitância complexa parte imaginária $C''(\omega)$ do $S_{600\text{ s-MnO}_2}$	78
Figura 29. a) Capacitância complexa parte real $C'(\omega)$ e b) Capacitância complexa parte imaginária $C''(\omega)$ do $S_{1200\text{ s-MnO}_2}$	80

Figura 30. Comportamentos de $C'(\omega)$ vs $C''(\omega)$ de a) $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$	82
Figura 31. Comportamentos de $C'(\omega)$ vs $C''(\omega)$ de a) $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$	83
Figura 32. Potência complexa, potência ativa $P(\omega)$ e reativa $Q(\omega)$ $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$	85
Figura 33. Potência complexa, potência ativa $P(\omega)$ e reativa $Q(\omega)$ $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição dos reagentes.....	46
Tabela 2. Descrição das soluções precursoras e as utilizadas nas sínteses.....	46
Tabela 3. Parâmetros obtidos dos eletrodos.	56
Tabela 4. Posições dos picos de difração dos substratos adotados para as sínteses em função do ângulo de Bragg.....	63
Tabela 5. Posições dos picos de difração dos eletrodos em função do ângulo de Bragg.	63
Tabela 6. Tamanhos médio dos cristalitos dos eletrodos de MnO ₂	64
Tabela 7. Capacitância específica em função da velocidade de varredura do S-MnO ₂ e N-MnO ₂ nos tempos de 600 s e 1200 s.....	69
Tabela 8. Capacitância específica em função das densidades de correntes do S-MnO ₂ e N-MnO ₂ nos tempos de 600 s e 1200 s.....	72
Tabela 9. Parâmetros calculados a partir dos gráficos de Nyquist e Bode.....	75
Tabela 10. Parâmetros eletroquímicos do S _{600 s} -MnO ₂ , calculados a partir da capacitância complexa.....	79
Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos do S _{1200 s} -MnO ₂ , calculados a partir da capacitância complexa.....	81
Tabela 12. Parâmetros eletroquímicos do S _{600 s} -MnO ₂ e S _{1200 s} -MnO ₂ calculados a partir da potência complexa.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFR – Análise de Frequência

$C'(\omega)$ – Capacitância real

$C''(\omega)$ – Capacitância imaginário

CA – Corrente Alternada

CDCE – Capacitores de Dupla Camada Elétrica

CDG – Carga–Descarga Galvanostática

CE – Capacitores Eletroquímicos

DRX – Difração de Raios X

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

JCPDS – Joint Committee on Power Diffraction Standards

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

$P(\omega)$ – Potência ativa

PCA – Potencial de Circuito Aberto

$Q(\omega)$ – Potência reativa

$S(\omega)$ – Potência complexa

TC – Tecido de Carbono

VC – Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
OBJETIVOS	21
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
1.1 Dispositivos de Armazenamento de Energia.....	22
1.2 Óxidos Metálicos de Transição.....	27
1.3 Óxidos de Manganês.....	27
1.4 Estudos do Comportamento Pseudocapacitivo do Óxido de Manganês.	29
1.5 Técnicas de Eletroquímicas.	34
1.5.1 Voltametria Cíclica.....	34
1.5.2 Carga–Descarga Galvanostática.	36
1.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	37
1.5.4 Capacitância Complexa.	41
1.5.5 Potência Complexa.	43
2. MATERIAIS E MÉTODOS	46
2.1 Lista de Reagentes.	46
2.2 Limpeza do Tecido Carbono.	47
2.3 Sínteses dos Materiais de MnO ₂	47
2.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
2.5 Caracterização por Difração de Raios X (DRX).....	50
2.6 Caracterizações Eletroquímicas.....	50
3. AVALIAÇÕES E MECANISMOS DE FORMAÇÕES DOS MnO₂ SUPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO	52
3.1 Síntese Eletroquímica dos MnO ₂ Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.....	52
4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIIS E MOFOLÓGICAS DOS MnO₂	

SUPPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO.....	57
4.1 Morfologia dos MnO₂ Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.....	58
4.2 Estrutura dos MnO₂ Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.....	61
5. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICOS DOS MnO₂ SUPPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO.	65
5.1 Caracterizações Eletroquímicas de VC e CDG dos Materiais de MnO₂ Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.	65
5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos Materiais de MnO₂ Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.	73
5.3 Comportamentos de Capacitância de Potência Complexa dos Materiais de MnO₂ Obtidos via Sulfato de Manganês.....	77
CONCLUSÕES.....	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
ANEXOS.....	99
RESULTADOS DA PESQUISA	101

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia e a forte dependência da queima de combustíveis fósseis, deram origem a uma grave crise ambiental e energética (SONOC; JESWIET, 2014; AFIF et al., 2019). Tais fatores, levam as pesquisas científicas ao desenvolvimento de tecnologias renováveis e limpas relacionadas às aplicações em energia, como a luz solar, eólica e das marés, embora sejam de naturezas intermitentes, demandam de dispositivos eficientes que possibilitem a armazenagem da energia gerada e liberada quando necessário (AFIF et al., 2019; DUAN; TANG, 2019; CAKICI; REDDY; MARROQUIN, 2017).

Nesse cenário, os sistemas eletroquímicos podem ser empregados, e entre os dispositivos eletroquímicos encontramos as Baterias, Capacitores Eletroquímicos (CEs) e Supercapacitores (AFIF et al., 2019; CAKICI; REDDY; MARROQUIN, 2017). Basicamente, o supercapacitor é um dispositivo constituído de dois eletrodos separados por um eletrólito que contém solução eletrolítica, a qual promove a atividade iônica, as cargas presentes nos eletrodos ocorrem pela adsorção de ânions e cátions nas suas superfícies (CAKICI; REDDY; MARROQUIN, 2017; CHERUSSERI et al., 2020).

A alta reversibilidade desse dispositivo ocorre em decorrência do mecanismo de adsorção dos íons de um eletrólito com um eletrodo de alta área superficial. Em contrapartida com as baterias, cujo processo de carga e descarga, não é limitado pela difusão de íons nos materiais que compõem os eletrodos e, por isso densidades de potência mais altas podem ser alcançadas, ao serem comparadas com as baterias (BADWAL et al., 2014; YU; CHEN, 2016).

Embora diferentes, os mecanismos para o armazenamento de energia do supercapacitores e baterias possuem várias correlações eletroquímicas, pois são constituídos de dois eletrodos em contato com um eletrólito e, os processos de troca iônica ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (CAKICI; REDDY; MARROQUIN, 2017; YU; CHEN, 2016). Esse transporte dos íons e elétrons ocorrem separadamente e para isso os sistemas dispõem de membranas separadoras permeáveis aos íons, em outras palavras, permite que haja a transferência de íons de um lado para o outro, ainda, previne do curto-circuito entre os eletrodos (YU; CHEN, 2016; LV et al., 2020).

Os capacitores eletroquímicos comercializados são divididos como, Capacitores de Dupla Camada Elétrica (CDCE), que consistem em um dispositivo simétrico composto de dois eletrodos de carbono com elevada área superficial, uma membrana separadora

e o eletrólito aquoso (LV et al., 2020; JOST et al., 2015). Nestes dispositivos, a armazenagem das cargas acontece a partir das interações eletrostáticas, esses processos ocorrem de forma rápida e garante uma elevada densidade de potência e estabilidade cíclica (AFIF et al., 2019; LV et al., 2020; JOST et al., 2015). A outra categoria de CE é conhecido como pseudocapacitores, utilizam eletrodos com a atividade redox que desenvolvem o armazenamento de energia, a partir de rápidas reações químicas reversíveis na superfície do material (CHOI et al., 2016).

Capacitores eletroquímicos ou supercapacitores, recebem a atenção dos pesquisadores, embora já tenha ocorrido um progresso significativo para o desenvolvimento desses dispositivos, mas há uma busca contínua para novos materiais que apresentem; o melhor custo-benefício, estabilidade cíclica e melhor desempenho são alguns dos requisitos exigidos para os dispositivos de conversão e armazenamento de energia, pois existem várias aplicações desses dispositivos em nosso cotidiano como veículos elétricos, equipamentos portáteis tais como; *smartphones*, *tablets* e *notebooks*, que requerem de dispositivos de armazenamento de energia mais duráveis (JOST et al., 2015; CHOI et al., 2016).

Recentemente, os supercapacitores à base de tecido de carbono vêm sendo utilizados em várias áreas e com diferentes aplicações, como o desenvolvimento de dispositivos flexíveis e portáteis, como sensores eletrônicos, uniformes, aventais e bandagens médicas (CHERUSSERI et al., 2020; JOST; DION; GOGOTSI, 2014). O interesse por esse material se dá principalmente por sua flexibilidade e sua condutividade elétrica (JOST et al., 2015).

Além disso, o desenvolvimento desses CEs eficazes e de baixo custo são fatores determinantes para a viabilidade da produção industrial. Nesses CEs assim como, nos CEs tradicionais, os materiais empregados são polímeros condutores, carbono e óxidos de metais de transição. Dentre esses materiais, NiO, Co₃O₄, Ni(OH)₂ foram investigados como materiais de eletrodo para capacitores eletroquímicos (MARTINS et al., 2020; DE SOUZA et al., 2020; WANG; LEI; JIUNJUN, 2012; AGUIAR et al., 2017; AGUDOSI et al., 2021; ZHAO et al., 2021; XU et al., 2021; SHI et al., 2018).

Esses óxidos podem armazenar uma elevada quantidade de energia devido aos resultados das suas reações redox. A alta atividade redox desses óxidos de metais de transição se deve à estrutura que facilita a difusão dos íons desde o eletrólito até o bulk do material, fazendo o processo de armazenamento de cargas menos dependente da área superficial do material, comparado com outros óxidos metálicos (NGUYEN et al., 2016).

Dentre esses óxidos, o manganês possui baixo custo, não possui alto grau de toxicidade e encontra-se em abundância na natureza (XIE et al., 2019; SANCHEZ et al., 2018). No entanto, sobre o comportamento pseudocapacitivo e a condutividade do óxido de manganês ainda precisa ser amplamente estudada (MA et al., 2019). Neste sentido, a proposta da tese foi sintetizar e caracterizar o efeito de diferentes precursores do MnO_2 em tecido de carbono nos aspectos de morfologia, estrutural e comportamento eletroquímico, com a finalidade de aplicar como material de eletrodo para supercapacitores. Na sequência, serão detalhados os objetivos deste trabalho.

OBJETIVOS

A tese tem como objetivo geral estudar a influência dos sais de manganês na deposição do MnO_2 sobre substrato flexível de tecido de carbono (TC), e caracterizá-los estrutural, morfológica e eletroquimicamente.

Os principais objetivos desta tese são:

- Sintetizar pelo método anódico MnO_2 , a partir de precursores de sulfato e nitrato de manganês, via cronoamperimetria, suportando o material em tecido de carbono (TC);
- Sendo estudados a influência do tempo de deposição nos eletrodos, através das caracterizações eletroquímicas;
- Analisar a morfologia dos materiais (MnO_2), sendo empregada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que proporcionará a avaliação superficiais dos eletrodos obtidos;
- A caracterização via Difração de Raios X (DRX), tornará possível a identificação da fase estrutural dos materiais obtidos pela técnica de deposição;
- Caracterizar os materiais utilizando as técnicas eletroquímicas tais como; Voltametria Cíclica (VC), Carga–Descarga Galvanostática (CDG) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A partir dos dados de EIE serão avaliados, através das capacitâncias e potência complexa os materiais que obtiveram os melhores desempenhos por VC, CDG e EIE.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo abordam-se as características do armazenamento de energia eletroquímica, assim como os diferentes mecanismos de armazenamento. Para a qual foi realizada uma breve revisão sobre os materiais sintetizados com ênfase nas suas propriedades eletroquímicas e aplicações. Por último, realiza-se uma breve revisão das questões fundamentais relacionadas a morfologia, estrutura física, técnica de voltametria cíclica, carga–descarga galvanostática, espectroscopia de impedância eletroquímica, capacitância complexa e potência complexa.

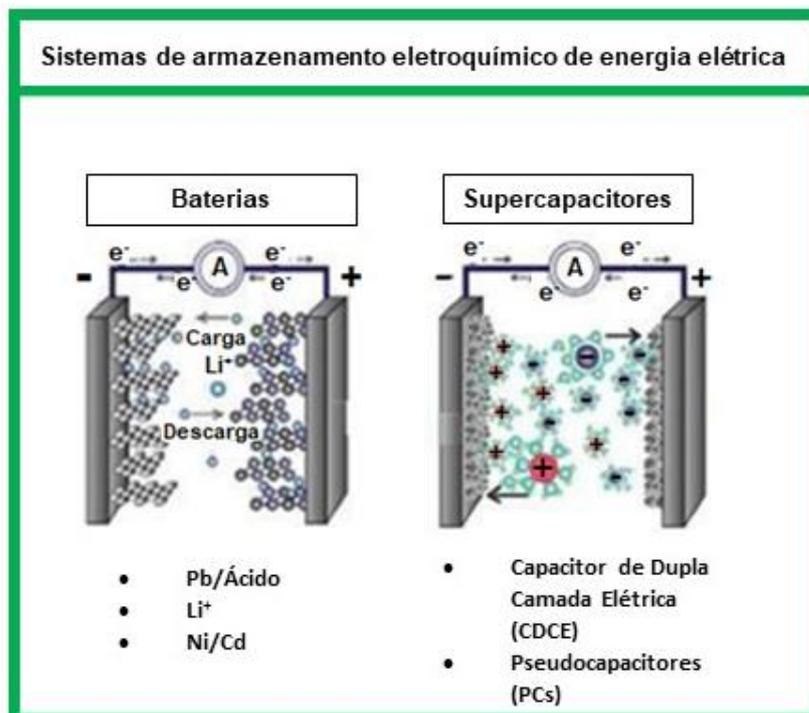
1.1 Dispositivos de Armazenamento de Energia.

Sistemas de armazenamento de energia eficientes são necessários para que as fontes geradoras de energia, sejam mais bem aproveitadas e que se faça o uso de forma mais confiável e completa da geração, transmissão e distribuição de energia (BORTONI; DA SILVA, 2016). Dentre os vários dispositivos de armazenamento de energia, o mais reconhecido é o sistema de armazenamento de energia eletroquímico, que inclui as baterias e os capacitores eletroquímicos (YU; CHABOT; ZHANG, 2017).

A energia elétrica pode ser armazenada de dois modos. O primeiro modo é indiretamente, em baterias, como energia química potencialmente disponível, através de reações faradáticas de oxidação e redução dos reagentes eletroquimicamente ativos, para realizar troca de cargas que podem gerar trabalho elétrico, quando fluem entre dois eletrodos que possuem uma diferença de potencial (YU; CHABOT; ZHANG, 2017; CONWAY, 1999). O segundo modo é o direto, de forma eletrostática, como cargas positivas e negativas armazenadas no capacitor, um processo conhecido como armazenamento de energia por reações não–faradáticas (CONWAY, 1999).

Os dispositivos de armazenamento de energia podem ser divididos nos seguintes aparatos, conforme a Figura 1; baterias e capacitores eletroquímicos. As baterias que são mais usadas para aplicações em dispositivos móveis ou estacionárias são; baterias de chumbo/ácido, baterias de lítio e baterias de níquel/hidreto metálico. Elas convertem energia química em energia elétrica através de reações eletroquímicas. O desempenho, eficiência e tempo de vida são afetadas pelo tempo de armazenamento da bateria, condições de carga/descarga e temperatura de operação (WINTER; BRODD, 2004; BROUSSE; BELANGER; LONG, 2015).

Figura 1. Classificação dos sistemas de armazenamento de energia elétrica.

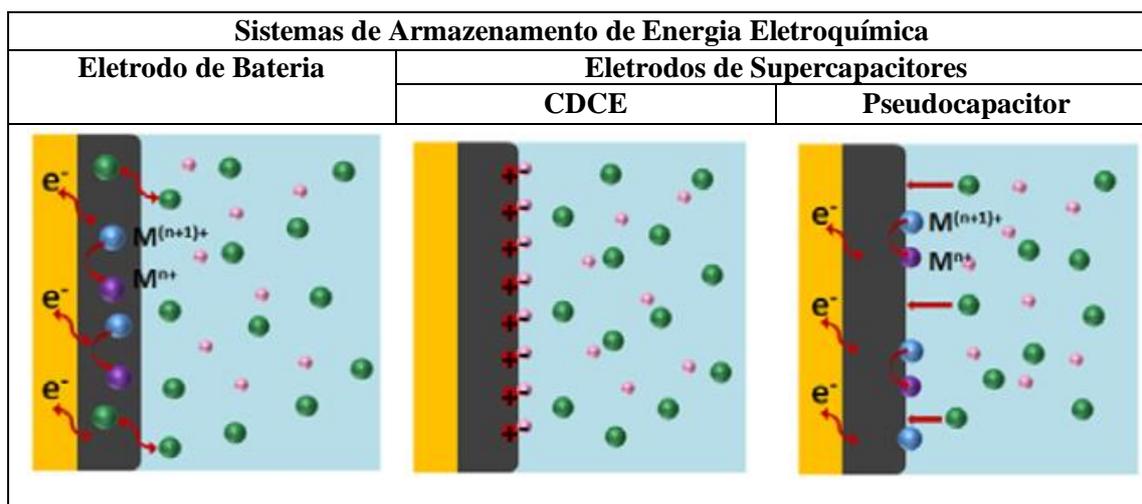


Fonte: Com adaptações de (WINTER; BRODD, 2004).

Os supercapacitores são sistemas de armazenamento de energia com algumas características eletroquímicas desejáveis, tais como; alta densidade de potência, rápida taxa de carga/descarga, extensa estabilidade cíclica. No entanto, a densidade de energia relativamente baixa dos supercapacitores limita seu desenvolvimento até um certo grau. Contudo, há um grande volume de trabalhos já reportados na literatura em relação à pesquisa e desenvolvimento de novos materiais para supercapacitores que visam otimizar seu desempenho (LIU et al., 2018).

Os esquemas dos processos de armazenamentos de cargas desses dispositivos estão representados na Figura 2. Os eletrodos do tipo baterias usam reações eletroquímicas, para armazenamento de carga através de íons presentes no seio da solução, que é controlada por processo de difusão e, que permite o material do eletrodo (modificando-os/transformação de fase) e podendo ocorrer de forma lenta (LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016).

Figura 2. Diagrama esquemático comparando os mecanismos fundamentais de armazenamento de carga dos materiais dos eletrodos em baterias e supercapacitores.



Fonte: Com adaptações de (JIANG; LIU, 2019).

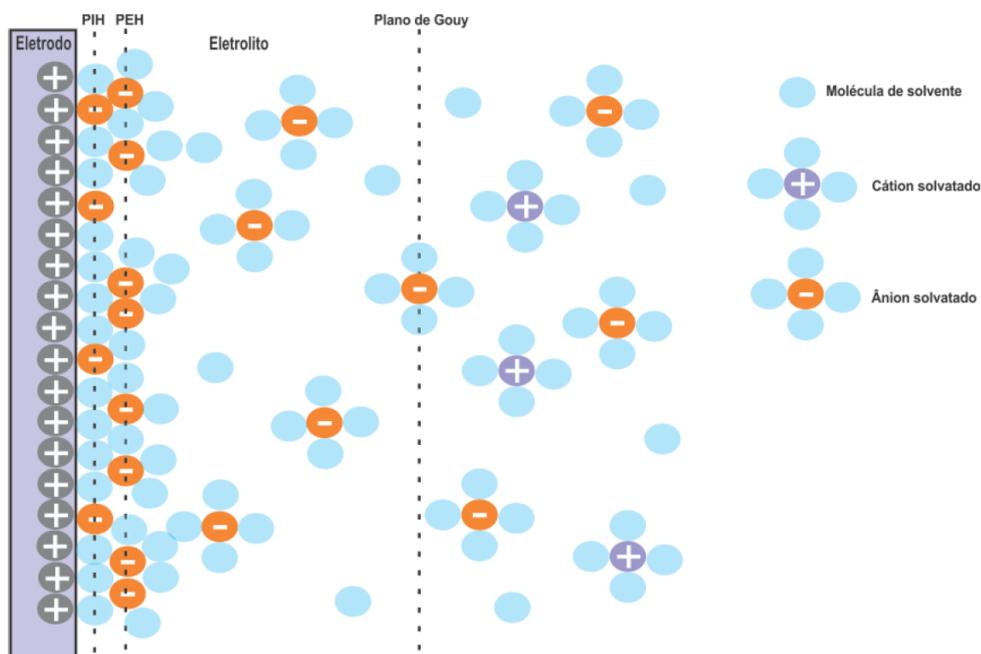
Os eletrodos de CEDCs armazenam as cargas elétricas na interface eletrólito/eletrodo, que apresenta espessura dependente do eletrólito e é da ordem de 5–10 Å para eletrólitos concentrados (KOTZ; CALEN, 2000). De acordo com Helmholtz a distribuição de cargas elétricas ao longo do eletrodo produz uma orientação dos íons do solvente na interface do eletrodo, de forma a criar uma camada de íons com sinal oposto ao do eletrodo, cuja carga total e densidade de carga são iguais às do eletrodo (YU et al., 2017).

Conforme Yu, Chabot e Zhnag (2017), Helmholtz, denominou essa região de dupla camada elétrica e seu modelo pode ser visto na Figura 3. Neste o modelo: (I) existem contra-íons do solvente sem mobilidade adsorvidos no eletrodo que delimitam o Plano Interno de Helmholtz (PIH); (II) existem contra-íons solvatados e adsorvidos, mas que não conseguem atingir a superfície do eletrodo e que delimitam a região chamada de Plano Externo de Helmholtz (PEH) e; (III) existe uma região de influência do campo elétrico, a partir do qual os contra-íons solvatados sofrem ou não difusão em direção ao eletrodo, e essa região é delimitada pelo plano de Gouy (BARD; FAULKNER, 2001).

A grande diferença está na utilização de materiais de eletrodos com elevadas áreas de superfície e porosidade, o que favorece a obtenção de valores de capacitância significativos, a partir da adsorção reversível de íons na superfície ou dentro dos poros para armazenar cargas. Os CEDCs com carbono, nanoestruturas de carbono ou grafeno,

apresentam elevada área de superfície, boa condutividade elétrica e baixa densidade (LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016).

Figura 3. Modelo da região de dupla camada elétrica nas condições em que os ânions são adsorvidos no eletrodo.



Fonte: Com adaptações (BARD; FAULKNER, 2001).

Por essas características eles oferecem elevada ciclabilidade e densidade de potência. Nestes materiais acontecem uma separação instantânea de cargas quando submetidos ao efeito de um campo elétrico (polarização), sendo que não existem limitações de difusão. Este tipo de armazenamento de cargas é eletrostático e não envolve reações químicas ((LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016; GUAN; YU; CHEN, 2016).

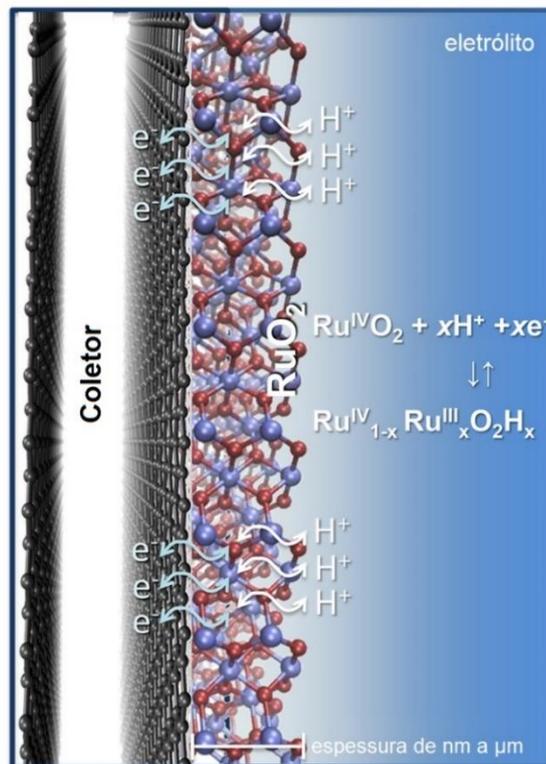
Já os eletrodos que são usados em pseudocapacitores, também conhecidos como CEs redox, a transferência de carga ocorre por reações faradáticas reversíveis. O prefixo pseudo é usado porque a capacitância não é eletrostática. Este tipo de dispositivo apresenta comportamento semelhante ao das baterias (AUGUSTYN; SIMON; DUNN, 2014).

Segundo Liu et al. (2010), os materiais ativos para os pseudocapacitores são polímeros condutores e óxidos de metais de transição, pois geralmente exibem uma capacitância específica maior que os materiais usados em capacitores de dupla

camada. A pseudocapacitância é uma propriedade intrínseca do material e, está relacionada aos tamanhos das partículas e pode ser melhorada pelo desenvolvimento de sínteses em que se obtenham materiais de alta área superficial (JIANG; LIU, 2019).

A Figura 4, mostra um esquema de armazenamento de carga pseudocapacitivo do óxido de rutênio (RuO_2) (BONACCORSO et al., 2015). O armazenamento de carga pseudocapacitivo oferece uma série de propriedades desejáveis, quando comparado às baterias convencionais, incluindo o carregamento dentro de poucos segundos, a estabilidade cíclica de longo prazo e a capacidade de entregar até dez vezes mais energia do que as baterias (CHANDRA, 2012).

Figura 4. Esquema das reações redox do mecanismo de armazenamento de carga pseudocapacitivo.



Fonte: Com adaptações (BONACCORSO et al., 2015).

Estas características são desejáveis para uma variedade de aplicações. Diferentes mecanismos faradâicos podem resultar em processos pseudocapacitivos, os principais, são a pseudocapacitância redox e a de intercalação. A pseudocapacitância redox ocorre quando os íons são eletroquimicamente adsorvidos na superfície, ou perto da superfície de um material com concomitante transferência de carga faradáica, para esse processo

ocorrem há mudança de fase cristalográfica, exemplo de material é o RuO_2 . Já na pseudocapacitância de intercalação, os íons intercalam-se nos túneis ou camadas existentes no material redox ativo, acompanhado de transferência de carga faradáica sem mudança de fase cristalográfica, e o óxido de molibdênio (MoO_3) é um material que não muda de fase (CONWAY, 1999).

1.2 Óxidos Metálicos de Transição.

Os óxidos metálicos de transição têm sido empregados há muitos anos durante o desenvolvimento da humanidade; embora, ainda não tivessem tanto reconhecimento como no princípio de suas aplicações, com o avanço da química, esses materiais se tornaram atrativos para as novas tecnologias energéticas, por causa das estruturas que podem apresentar dependendo dos métodos de preparações que são usados (WU; VAN, 2018).

Esses materiais possuem boas propriedades de condutividade elétrica, baixo custo e baixo impacto ao meio ambiente e potenciais aplicações devido às suas propriedades já mencionadas (WU; VAN, 2018; LOKHANDE et al., 2011). Dentre esses materiais estão NiO , CoO_x , Ni(OH)_2 , MnO_2 , que foram investigados como materiais de eletrodos para serem usadas em capacitores eletroquímicos (AGUIAR et al., 2017; AGUDOSI et al., 2021; ZHAO et al., 2021; XU et al., 2021; SHI et al., 2018).

Tais materiais têm várias aplicações e podem ser preparados por uma variedade de métodos, dentre eles; reação em estado sólido (cerâmica), hidrotermal, sol-gel, deposição de vapor químico e eletrodeposição (WU; VAN, 2018; ZHANG et al., 2013). Estes materiais destacam-se por armazenar energia através de reações redox reversíveis (faradáicas) e dentre eles o óxido de manganês, pelo baixo custo, por não possuir grau de toxicidade e por ser abundante na natureza (XIE et al. 2019; SANCHEZ et al., 2018).

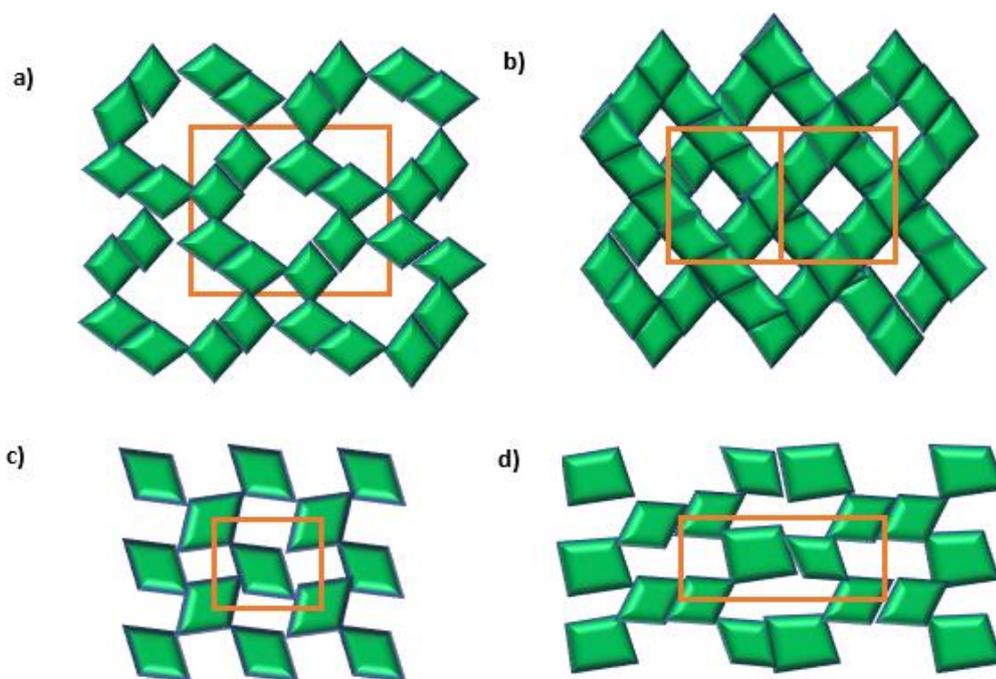
1.3 Óxidos de Manganês.

Manganês é um dos elementos químicos mais abundantes da Terra, amplamente distribuído por toda a crosta (MAYNARD, 2010). De acordo com Afonso (2019), no Brasil, as formas comerciais do manganês são em sais, tais como o sulfato e nitrato, que são precursores catiônicos (Mn^{2+}). Esses materiais são considerados como matéria-prima para a indústria cerâmica, usados como pigmentos e na área agrícola, como fertilizantes.

Esses mesmos setores que produzem resíduos de precursores catiônicos (Mn^{2+}) que têm como destinos mananciais, e conseqüentemente acabam contaminando águas e o solo (AFONSO, 2019). Em vista disso, a presente proposta visa o uso desses materiais a base de nitrato e sulfato de manganês, pois apresentam-se como materiais em potencial à serem aplicados para produção de eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia.

Como um metal de transição, o manganês possui vários estados de valência que, por sua vez, formam uma variedade de minerais com propriedades físicas e químicas distintas (ZHANG et al., 2012). No que se refere, à formação do óxido de manganês (MnO_2), este apresenta estruturas em forma de túnel e camadas. Possuindo estruturas espaciais octaédricas, Figura 5. Conforme, esses octaedros se organizam ou compartilham uma mesma aresta, diferentes fases são formadas, e dentre essas fases, podem ser formadas pelas fases alfa (α), beta (β), gama (γ) e lambda (λ) (HUANG, et al., 2015).

Figura 5. Polimorfismo do MnO_2 . a) α - MnO_2 (Hollandita); b) λ - MnO_2 (Spinel); c) β - MnO_2 (Pirolusita); d) γ - MnO_2 (Ramsdellite).



Fonte: Com adaptações (LOKHANDE et al., 2016).

As fases influenciam muito os comportamentos eletroquímicos, já que dependendo da organização estrutural torna-se mais fácil ou não, as intercalações dos

cátions na estrutura cristalina (HUANG et al., 2015; LOKHANDE, et al., 2011). Devido à possibilidade de se apresentar com mais de uma fase, o óxido de manganês se tornou um dos materiais com maior notoriedade para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, desde sua utilização nas baterias alcalinas até nas baterias de íons lítio, e mais recentemente em pseudocapacitores (AGUDOSI et al., 2021).

1.4 Estudos do Comportamento Pseudocapacitivo do Óxido de Manganês.

Óxido de manganês é considerado um material adequado para a aplicação em capacitores eletroquímicos (supercapacitores), devido às suas qualidades anteriormente mencionadas que o diferencia de outros materiais, além de possuir alta densidade de energia, desempenho ideal para supercapacitor (RELEKAR et al., 2018).

Esse material cerâmico, pode ser obtido por eletrodeposição também chamada de deposição eletroquímica, tal método possibilita a formação de filme de maneira uniforme. A técnica tem diferentes modos de aplicações, como, a tensão ou corrente na deposição anódica ou catódica, podendo ser classificada da seguinte forma; cronoamperometria (potenciostática), voltametria cíclica (potenciodinâmica) e na cronopotenciometria (galvanostática), que são comumente usadas nas sínteses do MnO_2 (WU; VAN, 2018; RELEKAR et al., 2018).

A seguir, será apresentada uma pequena revisão de trabalhos reportados na literatura, em que o óxido de manganês foi objeto de estudo para eletrodos em supercapacitores, cujas deposições foram anódicas realizadas em diferentes substratos flexíveis e, a partir de diferentes fontes precursoras.

Kazazi (2018), estudou as propriedades pseudocapacitivas, através da eletrodeposição do MnO_2 em diferentes densidades de correntes (1, 5 e 25 mA.cm^{-2}), utilizando como solução precursora a mistura de 0,1 mol.L^{-1} de acetato de manganês $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e 0,1 mol.L^{-1} de acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$), suportadas em folha de grafite, a estrutura cristalina obtida pela rota adotada foi o $\alpha\text{-MnO}_2$, já os aspectos morfológicos observados no trabalho foram em *nanorods*.

Nas análises eletroquímicas adotaram o sulfato de sódio (Na_2SO_4) a 0,5 mol.L^{-1} como eletrólito de suporte, e pelos ensaios realizados constataram que o óxido obtido em 25 mA.cm^{-2} resultou em 0,42 F.cm^{-2} inferida na densidade de corrente a 5 mA.cm^{-2} . Pela síntese eletroquímica feita por Ye et al. (2017), obtiveram o MnO_2 suportado em papel carbono através de aplicações de correntes (3 e 35 mA.cm^{-2}), os autores adotaram

a solução composta de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de manganês (MnSO_4) e $X \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Através das sínteses, os materiais obtidos constituíram estruturalmente a fase γ - MnO_2 , as morfologias realizadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) notou-se que as deposições ocorreram de forma homogêneas e, nos formatos de *nanorods*, as formas obtidas são condicionadas às correntes empregadas no estudo. Os comportamentos eletroquímicos foram avaliados usando o Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito, e em $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ o material (3 mA.cm^{-2}) apresentou $362,5 \text{ F.g}^{-1}$.

Na pesquisa realizada por Xi et al. (2017), os MnO_2 sintetizados foram suportados em tecido de carbono usando 1 mA.cm^{-2} da mistura de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de MnSO_4 e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , em diferentes tempos de deposição (10, 20, 30, 40 e 50 minutos). Os autores obtiveram a estrutura cristalina em δ - MnO_2 (birnessita), e as micrografias feitas pelo MEV, são nas formas de *nanorods*, ainda observou-se que o tempo de deposição influenciou na uniformidade dos materiais, nas superfícies dos eletrodos.

Para as caracterizações eletroquímicas o eletrólito foi 1 mol.L^{-1} de Na_2SO_4 , através dos comportamentos pseudocapacitivos pela voltametria cíclica em 5 mV.s^{-1} o material alcançou a capacitância de 220 F.g^{-1} , para o MnO_2 sintetizado em 40 minutos. Já no trabalho de Mishra et al. (2018), os autores realizaram um estudo de deposição por cronoamperometria, voltametria cíclica e cronopotenciometria, para este trabalho usaram $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de permanganato de potássio (KMnO_4) como precursor, sendo este um reagente aniônico (Mn^{7+}), para as obtenções dos MnO_2 , em uma folha flexível de aço inox.

Pela caracterização de DRX, todos os materiais sintetizados alcançaram a fase ε - MnO_2 (Akhtenskita). Através do MEV, observou-se que a técnica de deposição influencia diretamente na formação do material, a formação por cronopotenciometria apresentou o material mais espessado no formato de *nanorods*, enquanto para os outros métodos os materiais obtiveram formas mais compactadas, tais características influenciam diretamente nos ensaios eletroquímicos, e para esse Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ usou-se como eletrólito, pelos comportamentos pseudocapacitivos a capacitância foi de $174,5 \text{ F.g}^{-1}$ a 1 mA.cm^{-2} , para o material obtido pelo modo galvanostático.

Xie et al. (2019), também adotaram como precursor para a obtenção do MnO_2 , o KMnO_4 a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, cujas sínteses ocorreram via eletrodeposição, em etapas usando as tensões de $-0,15 \text{ V}$ e $0,4 \text{ V}$, depositadas em esponja de níquel. Ao caracterizar os materiais

via DRX, a fase formada pelo método foi a δ -MnO₂. Pelas análises morfológicas pelo MEV, os formatos observados obtidos foram de nanocilindros, os autores relataram que tal formato do óxido observado via microscópio foi condicionada pela rota empregada.

Já para as análises eletroquímicas o Na₂SO₄ a 1 mol.L⁻¹, adotado-se como eletrólito e pelo comportamento pseudocapacitivo a capacitância foi de 883 F.g⁻¹ a partir da voltametria cíclica em 10 mV.s⁻¹. No estudo feito por Zhang et al. (2019), na obtenção do MnO₂ suportados em tecido de carbono, realizou-se pelo método de cronoamperometria, nos tempos de 50, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 segundos, a partir da solução precursora de 0,4 mol.L⁻¹ de Mn(CH₃COO)₂ e 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄.

As estruturas cristalinas obtidas pelas sínteses foram as fases α -MnO₂ e δ -MnO₂ (fase secundária), as morfologias dos materiais observadas via MEV foram nas formas de *nanorods* e, através dos ensaios eletroquímicos os quais o eletrólito de 1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ foi usado, o óxido obtido em 500 segundos, sua capacitância alcançada foi de 400 F.g⁻¹ a 0,5 A.g⁻¹.

Em outro trabalho usando a cronoamperometria, só que realizada em etapas, Iamprasertkun et al. (2017), obtiveram o MnO₂, a partir da mistura de Mn(CH₃COO)₂ a 0,25 mol.L⁻¹ e 0,25 mol.L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl), e o substrato foi o papel carbono, na análise cristalográfica feita por DRX, o óxido sintetizado obteve δ -MnO₂. Sua morfologia realizada por MEV foi observada o formato de *nanosheets*.

Os autores relatam que tal forma do cerâmico, se dá em função da rota de deposição empregada, as análises dos comportamentos capacitivos o Na₂SO₄ a 0,5 mol.L⁻¹ adotou-se como solução eletrolítica, e pelas respostas eletroquímicas a capacitância obtida chegou a 96,4 F.g⁻¹ via voltametria cíclica a 10 mV.s⁻¹, ainda conforme os autores a forma obtida pela síntese influenciou diretamente nas propriedades eletrônicas.

Já Tsai et al. (2016), realizaram um estudo comparativo de deposições do MnO₂ por cronoamperometria, voltametria cíclica e a combinação do métodos potenciostático e potenciodinâmico para formação do óxido, usando a mistura precursora de 0,1 mol.L⁻¹ de Mn(CH₃COO)₂ e 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, sendo utilizada a esponja de níquel como substrato, ao caracterizarem os materiais, as suas estruturas cristalográficas obtidas pelas rotas empregadas foram a fase β -MnO₂.

De acordo, com as observações feitas por MEV, o óxido cerâmico oriundo da cronoamperometria obteve o formato de nanofios, enquanto, MnO₂ sintetizado por

voltametria cíclica apresentou a forma de *nanosheets*, na eletrodeposição combinada, obteve uma formação tanto, de nanofios quanto de *nanosheets*, nas análises dos comportamentos eletroquímicos, usou-se como eletrólito o nitrato de lítio LiNO_3 a 9 mol.L^{-1} , e o óxido com a melhor resposta, foi o material obtido pela combinação de técnica, alcançando 325 F.g^{-1} por voltametria cíclica a 5 mV.s^{-1} .

Dai et al. (2020), trabalharam a deposição do MnO_2 oriunda da solução de $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 pelo método de deposição potencioestática, em diferentes tempos (30, 50, 150, 300 e 500 segundos), e a esponja de níquel foi usada como substrato, os autores relatam que o tempo influenciou diretamente na forma e na uniformidade da deposição do material, e como eletrólito adotado foi Na_2SO_4 a 1 mol.L^{-1} , para os testes eletroquímicos, através das respostas pseudocapacitivas o óxido sintetizados em 500 s, alcançou 151 A.g^{-1} .

Já Huang, Li e Xu (2018), trabalhou com $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$ de MnSO_4 , para a formação de MnO_2 , via cronoamperometria em diferentes tempos (30, 60, 120, 300 e 600 segundos) de eletrodeposição, utilizando como substrato a esponja de níquel, ao caracterizarem os óxidos via DRX as estruturas cristalinas obtidas pela técnica foram de fase $\alpha\text{-MnO}_2$.

Os autores, ao observarem a influência do tempo de deposição, relataram que esse parâmetro está diretamente relacionado na homogeneização e formação do material. Os formatos obtidos pelos óxidos observados via MEV foi em forma de colmeia, a tal forma adquirida pelos MnO_2 é em função do substrato adotado no trabalho.

Já o material depositado em 600 s, obteve maior quantidade de massa ativa e um aspecto poroso essas características proporcionaram através das análises eletroquímicas, o melhor resultado com a capacitância de 400 F.g^{-1} a 1 A.g^{-1} na presença de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Feng et al. (2018), estudaram a eletrodeposição do MnO_2 usando como precursor a mistura da solução de $0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$ de MnSO_4 com sulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e acetato de sódio na proporção 1:2, em uma densidade de corrente de $0,02 \text{ mA.cm}^{-1}$ por 3600 segundos, o substrato adotado foi o tecido de carbono.

Através, do DRX, a estrutura cristalina foi a $\delta\text{-MnO}_2$, já as morfologias obtidas via MEV expuseram o formato de *nanosheets*. Os autores relataram que tais características obtidas no trabalho, são condicionadas aos fatores dos reagentes departidas combinados com a corrente empregada na síntese, e ao realizarem os testes eletroquímicos na presença de 5 mol.L^{-1} de cloreto de lítio LiCl , a capacitância resultante foi de $214,8 \text{ F.g}^{-1}$ a 20 mA.cm^{-2} .

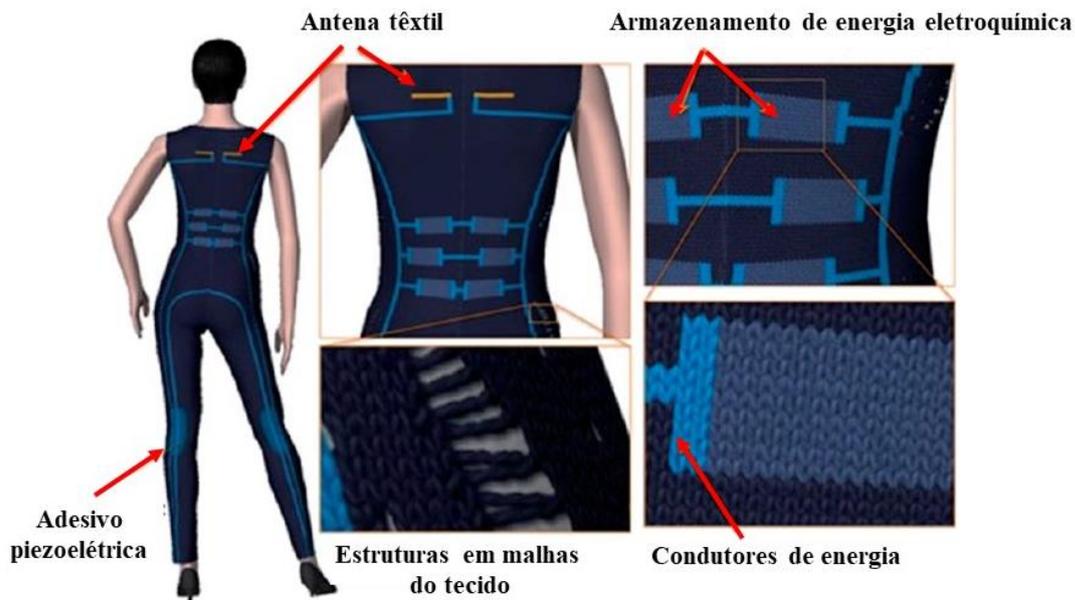
Mediante os trabalhos aqui reportados, bem como as características que o óxido de manganês apresenta, os precursores (aniônicos ou catiônicos) e os métodos de eletrodeposição influenciam diretamente na formação morfológica do material e estas características morfológicas afetam nas respostas eletroquímicas.

Por conta disso, essa área de pesquisa se encontra em pleno desenvolvimento usando substratos maleáveis, embora a literatura esteja expandindo os estudos com substratos flexíveis dentre eles o uso de tecido, sendo que ainda há lacunas inerentes ao comportamento eletroquímico na interface de material/substrato.

A eletrônica vestível é uma indústria em ascensão com seu enorme potencial para revolucionar, a maneira como os humanos interagem e se comunicam com os ambientes, no contexto, de levantamento de dados da saúde e transformação desses dados em informações de estado de saúde (JOST et al., 2015). Assim, o desenvolvimento de dispositivos de energia comparáveis é cada vez mais crucial para alimentar esses eletrônicos vestíveis, que experimentaram um rápido crescimento nos últimos anos (JOST; DION; GOGOTSI, 2014; AN; CHENG, 2018).

A fim, de garantir a operação sustentável de todo o sistema eletrônico vestível, as fontes de energia correspondentes devem fornecer saída de eletricidade estável e persistente, bem como manter seus desempenhos satisfatórios sob todos os tipos de condições de deformação, como dobrar, torcer e esticar, o que requer que os dispositivos de energia sejam razoavelmente flexíveis, que podem ser montados ou fixados em roupas, ou no corpo humano, como observado na Figura 6 (JUST et al., 2015; JOST; DION; GOGOTSI, 2014; AN; CHENG, 2018).

Figura 6. Dispositivo de armazenamento de energia flexível.



Fonte: Com adaptações (JOST; DION; GOGOTSI, 2014).

No que tange ao uso de tecido (têxtil), ele fornece vantagens tais como; maior resistência do material, resistência ao rasgo (especialmente quando molhada), bem como a capacidade de recuperação de sua forma após ser dobrado ou amassado. Essas características são os que diferenciam de um coletor de corrente rígido (LIU et al., 2016; XUE et al., 2017). Embora, haja essa possibilidade de explorar as propriedades mecânicas, o seu desempenho nessa tese não foi considerado, já que aqui a proposta foi ter o entendimento eletroquímico usando o MnO_2 .

A respeito do seu desempenho eletroquímico, os dispositivos flexíveis apresentam comportamentos superiores, ou seja, alta densidade de potência, estabilidade superior e alta segurança, e a integração da flexibilidade nos supercapacitores, estas características são de grande importância para alimentar os vários eletrônicos flexíveis e possibilitar aplicações em eletrônica flexível multifuncional (LIU et al., 2016; XUE et al., 2017).

1.5 Técnicas de Eletroquímicas.

1.5.1 Voltametria Cíclica.

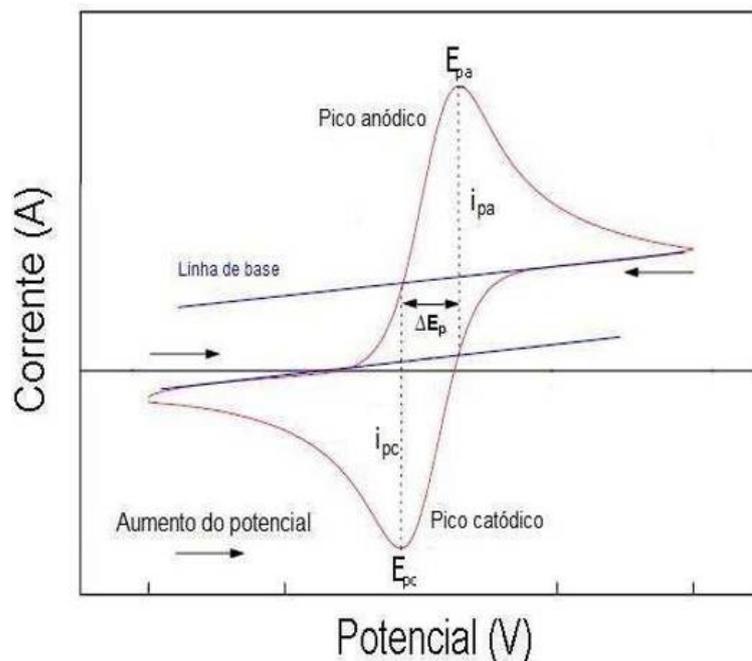
Conforme, Conway (1999), Bard e Faulkner (2001), a técnica de voltametria cíclica (VC) consiste em verificar a resposta do eletrodo em função da variação de potencial imposta entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Os valores

obtidos da diferença de potencial, são comparados em relação ao terceiro eletrodo chamado de referência. A técnica consiste em impor degraus simétricos de potenciais constantes em toda a faixa de varredura.

Conway (1999), descreve que pela VC podem ser caracterizados diversos sistemas em termos de reversibilidade dos processos de distinções das etapas de oxidação–redução. Sendo determinada pela carga acumulada como função do potencial, a partir dos voltamogramas, onde são extraídas informações qualitativas, quantitativas sobre a cinética, polarização, carregamento da dupla camada, reversibilidade sobre o eletrodo de trabalho.

Na Figura 7 é exposto um esquema de um voltamograma cíclico e os principais parâmetros eletroquímicos que podem ser extraídos dele, como potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódico (i_{pa}), corrente de pico catódico (i_{pc}) e a diferença entre o potencial de pico anódico e de pico catódico (ΔE_p).

Figura 7. Principais parâmetros eletroquímicos que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico.



Fonte: Com adaptações (Conway, 1999).

Através da voltametria cíclica pelos valores das cargas anódicas e catódicas é mensurada a capacitância específica (C_{es}) em $F.g^{-1}$, através da Equação (01) (Conway, 1999).

$$C_{es} = \int \frac{IdV}{m.\Delta v} \quad \text{Equação (01)}$$

Onde:

IdV : corrente dependente do potencial aplicado;

Δv : variação de potencial (V);

m : massa do material ativo (g).

1.5.2 Carga–Descarga Galvanostática.

Os materiais usados em eletrodos nos dispositivos de armazenamento de energia também são avaliados pelos testes de Carga–Descarga Galvanostática (CDG), conhecidos também como curvas cronopotenciometrias. As curvas de cargas e descargas galvanostáticas mostram o transiente de potencial (variações de potencial vs tempo) enquanto, uma corrente constante é imposta ao sistema.

O valor em módulo da corrente permanece inalterado na carga–descarga galvanostática, 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/eletrólito devido ao descarregamento da dupla camada elétrica ou das reações redox dos materiais ativos é devido à variação do potencial (Conway, 1999).

De acordo com Conway (1999), tais curvas permitem uma comparação direta entre os tempos de carregamento e descarregamento, permitindo as extrações de dados que possam vir a serem utilizados como parâmetros, para atestar que o material possua boas qualidades eletroquímicas para aplicação em supercapacitor, tal como a capacitância específica (C_{es}) em $F.g^{-1}$, conforme a Equação (02).

$$C_{es} = \frac{i.\Delta t}{\Delta v.m} \quad \text{Equação (02)}$$

Onde:

i: corrente (A);

Δt : tempo de descarga (s);

Δv : variação de potencial (V);

m: massa do material ativo (g).

1.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Conforme Orezem e Tribollet (2008), a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) tem sido usada ao longo dos anos para estudar e entender os processos eletroquímicos, pois ela possibilita fornecer uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, tais informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada e básica, já que permitem estudar o comportamento geral de um sistema, quando um número grande de processos intercorrelacionados ocorre a diferentes velocidades.

A EIE é utilizada em uma ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores, até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, por exemplo; no estudo do transporte eletrônico em células solares, dispositivos de armazenamento de energias como; baterias, capacitores eletroquímicos e processos eletrocatalíticos (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO (2006) e LASIA (2001)).

A técnica de EIE é uma análise de estado estacionário, quer dizer, para sistemas que não dependem do tempo. A resposta da aplicação de um pequeno sinal de corrente ou potencial alternado, feito em uma ampla faixa de frequências, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos. Na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas, esses processos seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total (OREZEM E TRIBOLLET (2008) E DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO (2006)).

Entre as características de uma reação eletroquímica, pode encontrar-se natureza heterogênea o que implica cinética heterogênea e, conseqüentemente depende das dimensões e área do eletrodo, da interface do eletrodo e suas propriedades. A corrente que passa pela célula eletroquímica representa a transição entre a condutividade no eletrodo (condutividade eletrônica), e a condutividade no eletrólito (condutividade iônica). Isso significa, que a corrente não é controlada apenas pela resistência da solução,

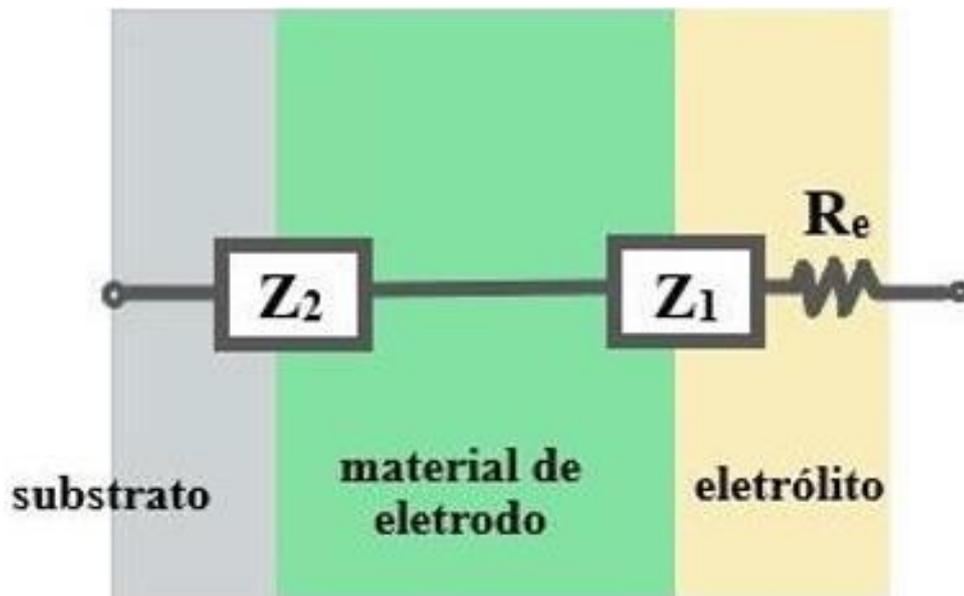
mas em grande parte pela impedância da interface eletrodo-eletrólito. A EIE por sua vez depende de fatores como, a velocidade de transferência de elétrons, da capacitância interfacial e das limitações de transporte de massa ((DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006; LASIA, 2001).

A resposta da célula eletroquímica pode convencionalmente, ser descrita por modelos 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 (LASIA, 2001).

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 subelementos 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) como ilustra a Figura 8, e esta descreve o transporte de elétrons através do contato filme/coletor de corrente e, os efeitos da dupla camada (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006).

Neste modelo, a resistência do eletrólito é representada por R_e , a impedância que contém n 's subelementos considerando os efeitos da interface material/eletrólito é chamado de Z_1 . Para Z_2 descrevemos o transporte de elétrons onde o contato do substrato/material e os efeitos da dupla camada. A resposta do sistema será regida pela etapa mais lenta, que controla a dinâmica do sistema, portanto, apresenta maior interesse, com isto, é possível estudar as reações dos eletrodos, através de circuitos equivalentes que representam os diferentes processos (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006).

Figura 8. Modelo em série simples e descreve uma célula eletroquímica, formada por uma resistência R_e , uma impedância Z_1 e Z_2 , que contêm vários subelementos.

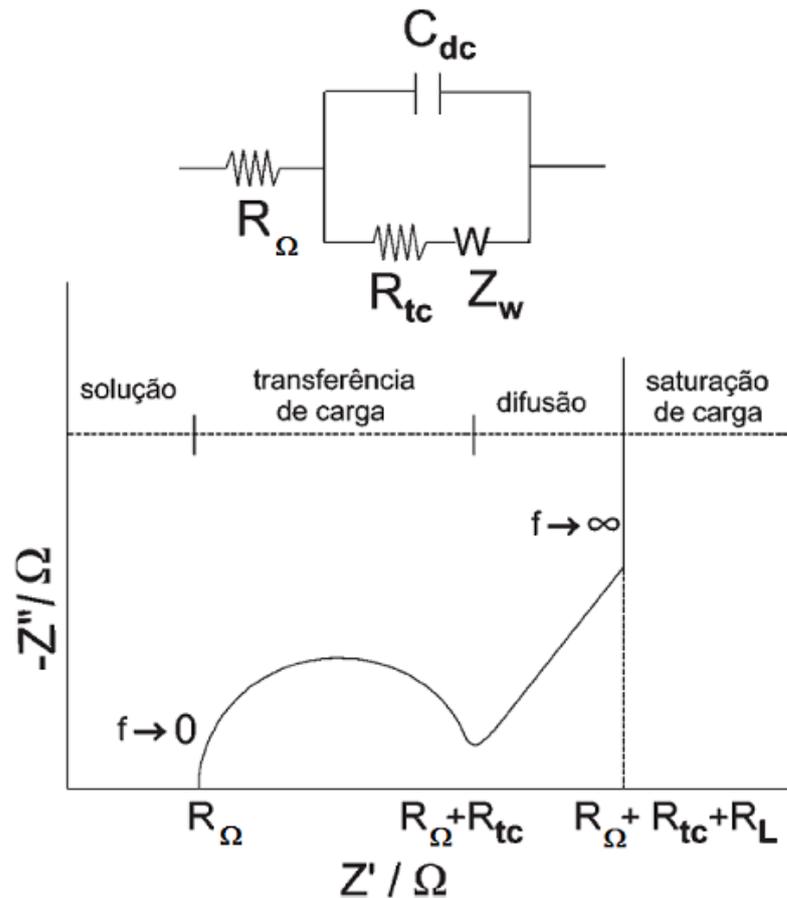


Fonte: Com adaptações (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006).

Ainda conforme De Carvalho, De Andrade e Bueno (2006), a Figura 9 mostra como exemplo, o circuito de Randles e sua resposta idealizada, no plano da impedância complexa. Nessa representação, além dos elementos mencionados anteriormente, é adicionada a impedância de Warburg, já que o modelo prevê que a corrente faradáica resultante das transferências eletrônicas na interface, está sempre associada ao componente capacitivo. O processo eletroquímico global é representado pelos componentes do circuito e a resposta nas diferentes regiões de frequência.

Pelos estudos feitos por De Carvalho, De Andrade e Bueno (2006) e Taberna, Simon e Fauvarque (2003), relatam que no plano complexo ($jZ''-Z'$) a região em altas frequências dá informações referente à resistência da solução eletrolítica (R_e), na região de frequências médias está relacionada à resistência de transferência de cargas (R_{tc}) e em baixas frequências a impedância é caracterizada por processos de transporte de massa por difusão. A formação semicírculo corresponde ao efeito de relaxação e a constante de tempo correspondente pode ser calculada do produto $R_{tc}(C_{dc})$ capacitância de dupla camada.

Figura 9. Circuito do tipo Randles (no topo) e sua resposta idealizada no plano de impedância complexa.



Fonte: Com adaptações (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006).

Ainda conforme De Carvalho, De Andrade e Bueno (2006) e Taberna, Simon e Fauvarque (2003), a partir do semicírculo formado, pode-se extrair a R_{tc} e o ponto máximo deste corresponde à frequência de relaxação (f_r). Na região onde há frequências médias é formado o ângulo de fase com o valor de $\pi/4$, que corresponde a difusão semi-infinita, representada pela impedância de Warburg. Uma segunda região linear pode ser observada onde o ângulo de fase é $\pi/2$ associado à resposta de processos capacitivos. Quando a reação do eletrodo é controlada por difusão, aparece uma capacitância, resultado da acumulação de cargas eletrônicas na interface do eletrodo.

1.5.4 Capacitância Complexa.

Através, dos dados de EIE, eles podem ser transformados e interpretados pela capacitância complexa. Tal representação é interessante quando se estudam materiais de eletrodos para aplicações em capacitores eletroquímicos. A capacitância complexa pode também, ser usada para a interpretação dos fenômenos de interface eletrodo/eletrólito em termos de respostas capacitivas em baixa frequência, já que os capacitores eletroquímicos oscilam entre estados resistivos para altas frequências e capacitivos em baixas frequências (TARBENA; SIMON; FAUVARQUE, 2003; GANESH; PITCHUMANI; LAKSMINARAYANAN, 2006; YANG et al., 2013).

Isso permite avaliar o desvio do comportamento ideal de um capacitor e calcular a constante de tempo de relaxação. A partir da dependência da capacitância complexa com a frequência, é possível estudar diferentes mecanismos de armazenamento de energia. Os dados de EIE podem ser convertidos para capacitância complexa, a partir das seguintes Equações (03, 04, 05 e 06) (TARBENA; SIMON; FAUVARQUE, 2003; GANESH; PITCHUMANI; LAKSMINARAYANAN, 2006; YANG et al., 2013; OZ et al., 2016).

$$C(\omega) = \frac{1}{i\omega Z(\omega)} \quad \text{Equação (03)}$$

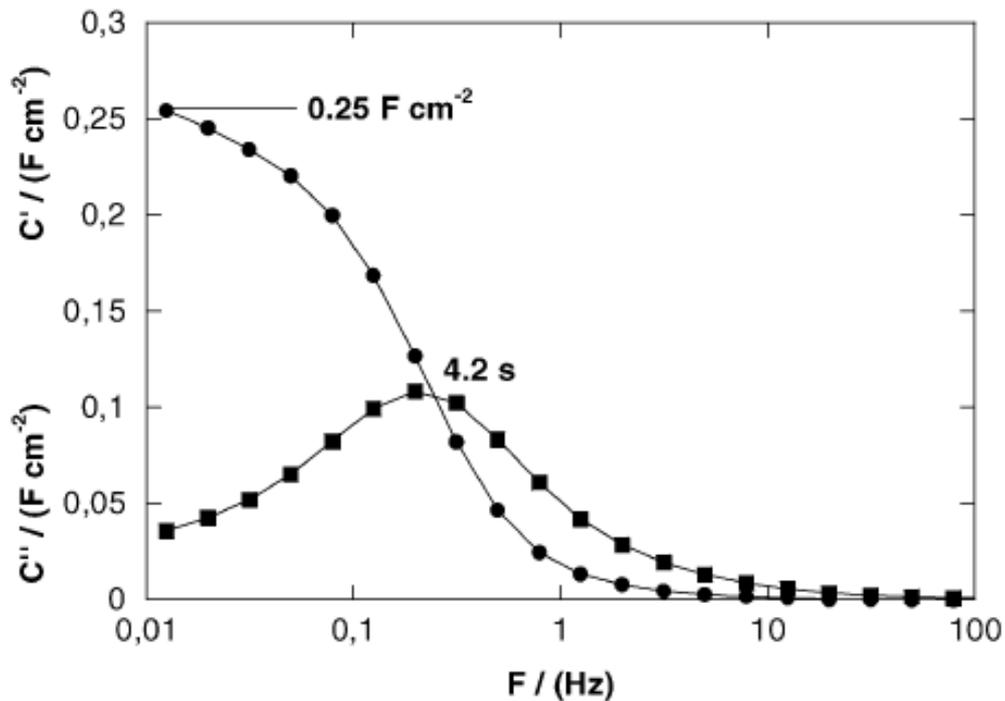
$$C(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) \quad \text{Equação (04)}$$

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad \text{Equação (05)}$$

$$C''(\omega) = \frac{-Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad \text{Equação (06)}$$

Onde $C'(\omega)$ é a parte real da capacitância complexa e $C''(\omega)$ é a parte imaginária da capacitância complexa que é expressa por $C(\omega)$, cujo $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ respectivamente, são as regiões real e imaginária da impedância complexa, sendo o ω a frequência angular representada por $\omega = 2\pi f$. A representação da capacitância complexa pode ser vista na Figura 10.

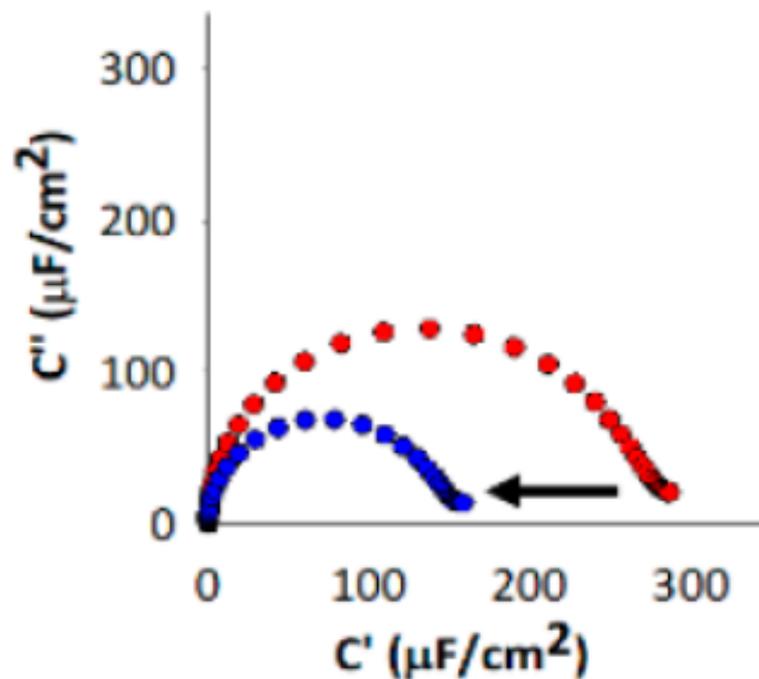
Figura 10. Representação da capacitância complexa versus frequência.



Fonte: Com adaptação (PORTET et al. 2005).

As medidas em baixa frequência, de $C'(\omega)$ e $C''(\omega)$, são as capacitâncias do material ativo do eletrodo e a dissipação de energia respectivamente, que é expressada pela irreversibilidade do processo, que leva a uma histerese do material. Inerente, a dissipação de energia, C'' vs frequência, o pico é formado neste ponto (de maior amplitude em C''), que corresponde há mudança de comportamento resistivo para capacitivo. Desse pico é usada a frequência e, nesse ponto calcula-se a constante de tempo, $\tau_0 = \frac{1}{2f\pi}$, esse parâmetro é relevante para o estudo de materiais pseudocapacitivos, pois está relacionado a capacidade de carga-descarga do material (TARBENA; SIMON; FAUVARQUE, 2003; GANESH; PITCHUMANI; LAKSMINARAYANAN, 2006).

Figura 11. Representação da capacitância complexa de C' versus C'' .



Fonte: Com adaptações (PICCOLI et al. 2018).

Ainda, através dos resultados de capacitância complexa, as respostas capacitivas podem ser avaliadas em termos das funções $C'(\omega)$ vs $C''(\omega)$, como observado na Figura 11. Tais comportamentos são associados aos processos de difusão iônica e armazenamento de carga por meios difusionais ou não, que o material pode apresentar.

1.5.5 Potência Complexa.

A potência de um circuito elétrico é a razão do fluxo de energia passando por um dado ponto do circuito. Em um circuito de Corrente Alternada (CA), a corrente e a voltagem variam sinusoidalmente para qualquer elemento. Para um elemento de armazenamento de energia, como um capacitor, pode resultar em fluxo de energia com reversões periódicas, da direção do fluxo de energia. A média da parte do fluxo de potência sobre um ciclo completo do sinal sinusoidal de CA que resulta em transferência lenta de energia em uma direção é conhecida como potência real ou potência ativa.

A parte da potência devido à energia armazenada é a potência imaginária ou reativa. Visto isso, a potência complexa pode ser calculada a partir das seguintes

Equações (07, 08 e 09) (TARBENA; SIMON; FAUVARQUE, 2003; GANESH; PITCHUMANI; LAKSMINARAYANAN, 2006; YANG et al., 2013).

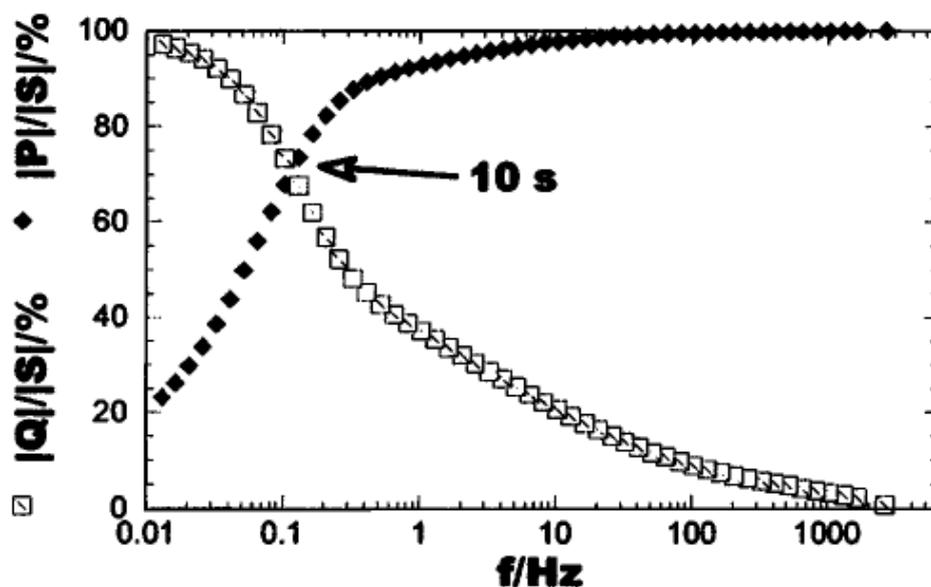
$$S(\omega) = P(\omega) + jQ(\omega) \quad \text{Equação (07)}$$

$$P(\omega) = \frac{\omega C''(\omega)}{|\Delta V_{rms}|^2} \quad \text{Equação (08)}$$

$$Q(\omega) = \frac{-\omega C'(\omega)}{|\Delta V_{rms}|^2} \quad \text{Equação (09)}$$

Cujo, essa potência é composta, pelas partes real e imaginária, sendo a potências ativa $P(\omega)$ e reativa $Q(\omega)$ e o $|\Delta V_{rms}|^2 = \frac{\Delta V_{max}^2}{2}$, com ΔV_{max} , sendo a amplitude máxima do sinal da CA. Para um capacitor ideal, o mesmo só terá a potência reativa $Q(\omega)$, já para um resistor o mesmo só tem a potência ativa $P(\omega)$. Materiais com comportamentos capacitivos oscilam comportando-se como resistores em altas frequências, já em baixas frequências como capacitores (TARBENA; SIMON; FAUVARQUE, 2003; GANESH; PITCHUMANI; LAKSMINARAYANAN, 2006; YANG et al., 2013). Na Figura 12, pode ser observada a normalização, das potências ativa e reativa.

Figura 12. Representação da potência complexa versus frequência.



Fonte: Com adaptação (TABERNA; SIMON; FAUVAURQUE, 2003).

Através da interseção das $|Q/S| = |P/S|$, corresponde o momento em que o material libera potência e energia de forma mais eficiente, dessa intercessão também é calculado a constante do tempo de relaxação, $\tau_0 = \frac{1}{2f\pi}$, esse parâmetro define a fronteira em que o material passa do estado resistivo para capacitivo ou vice-versa. Ele é relacionado à capacidade de carga-descarga do material e ciclabilidade (TARBENA; SIMON; FAUVARQUE, 2003; GANESH; PITCHUMANI; LAKSMINARAYANAN, 2006; YANG et al., 2013).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são detalhados os procedimentos experimentais usado para obtenção dos materiais suportados no tecido de carbono. Além disso, são descritos os parâmetros instrumentais usados no trabalho.

2.1 Lista de Reagentes.

Na Tabela 1, estão descritos os reagentes que foram utilizados no presente trabalho, para sintetizar os eletrodos.

Tabela 1. Descrição dos reagentes.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante	Grau de pureza %
Sulfato de Manganês	$\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,9
Nitrato de Manganês	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,9
Sulfato de sódio anidro	Na_2SO_4	Dinâmica	99
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	65
Álcool isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Synth	99,9
Tecido de Carbono	***	Etek	***

Fonte: Do autor.

Inicialmente foram preparadas as soluções precursoras de sulfato e nitrato de manganês e ainda de sulfato de sódio para a realização das sínteses, e a solução ácida usada na limpeza dos eletrodos de trabalho (tecido de carbono), conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Descrição das soluções precursoras e as utilizadas nas sínteses.

Reagentes	Fórmula Molecular	Concentração (mol.L^{-1})
Sulfato de manganês	$\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5
Nitrato de manganês	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5
Sulfato de sódio anidro	Na_2SO_4	0,5
Ácido nítrico	HNO_3	0,01

Fonte: Do autor.

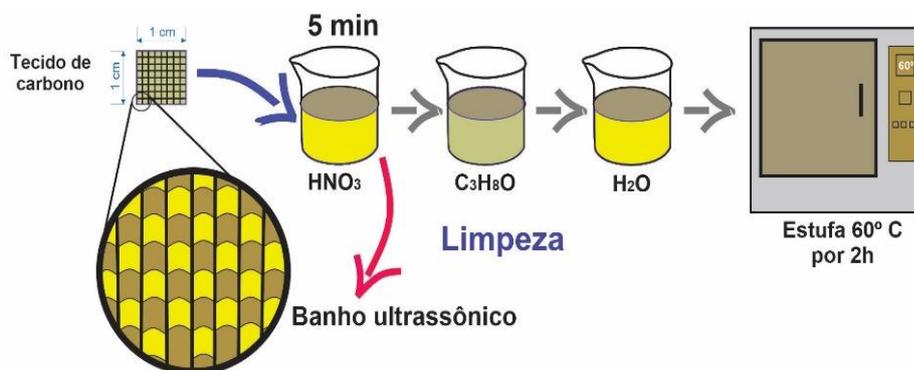
Antes de realizar a eletrodeposição, foi mensurado o pH das soluções precursoras e do eletrólito usado nas análises eletroquímicas, utilizando o pHmetro da QUIMIS, todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e apresentamos seguintes potenciais hidrogeniônicos;

- MnSO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ + Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 5,2;
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ + Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 5,4;
- Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 5,1.

2.2. Limpeza do Tecido Carbono.

Os substratos adotados como eletrodos de trabalho no trabalho foram os tecidos de carbono, para todas as experiências foram usados os, com dimensões de 1,0 cm de largura por 1,0 cm de comprimento, ($1 \times 1 \text{ cm}^2$).

Figura 13. Esquema do processo de limpeza do substrato de tecido de carbono.



Fonte: Do autor.

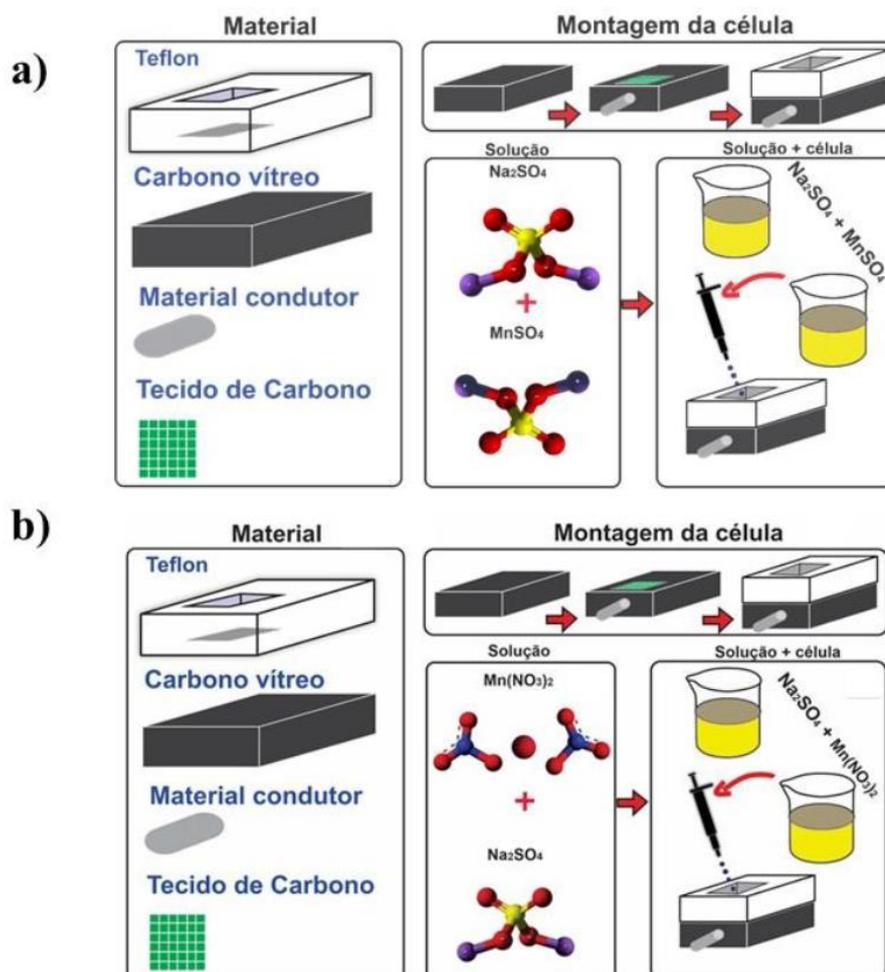
A etapa de limpeza dos substratos ocorreu conforme a Figura 13, consistindo em um processo de tratamento ácido em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 , por 5 min com a finalidade de remoção de impurezas, posteriormente os substratos foram lavados com álcool isopropílico em banho ultrassônico da marca Quimis, por 15 min. e por fim os eletrodos foram lavados com água Milli-Q e secados em estufa a 60°C por 2 horas.

2.3. Sínteses dos Materiais de MnO_2 .

As sínteses dos materiais foram realizadas utilizando o equipamento AutoLab Potenciostat/Galvanostat 302N, alocado no Laboratório de Eletroquímica e Energia

(LEEN) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Os materiais obtidos foram formados com o preparo da célula eletroquímica conforme os esquemas expostos pelas Figuras 14 a) para o sulfato-MnO₂ obtido do MnSO₄ a 0,5 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ a 0,5 mol.L⁻¹ e a Figura 14 b) para a formação do nitrato-MnO₂ a partir do Mn(NO₃)₂ a 0,5 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ a 0,5 mol.L⁻¹.

Figura 14. a) Preparo e montagem da célula para o precursor de sulfato de manganês; b) Preparo e montagem da célula para o precursor de sulfato de manganês.



Fonte: Do autor.

Com a finalidade de melhorar a compreensão no decorrer do trabalho o MnSO₄.6H₂O + Na₂SO₄ a 600 s, foi denominado de S₆₀₀-MnO₂, já o MnSO₄.6H₂O + Na₂SO₄ 1200 s, será S₁₂₀₀-MnO₂, enquanto as soluções de Mn(NO₃)₂ + Na₂SO₄ a 600 s designa o N₆₀₀-MnO₂ e, para síntese de 1200 s será intitulado de N₁₂₀₀-MnO₂.

Os materiais usados para as células eletroquímicas foram estes: uma peça vazada de teflon com um furo de diâmetro de 1,0 cm, carbono vítreo, material metálico (pino) e o tecido de carbono (eletrodo de trabalho) já tratado, a montagem da célula ocorreu da seguinte forma; o carbono vítreo foi fixado em superfície plana, e em seguida o pino foi inserido no carbono vítreo, no qual o substrato já estava inserido e, por fim acoplou-se a peça de teflon, após esta etapa foi adicionado com auxílio de micropipeta aproximadamente (~) 1,5 mL das soluções precursoras para as sínteses de S-MnO₂ ou N-MnO₂.

Para as sínteses dos materiais nestas células eletroquímicas foram usados como eletrodo de referência, prata/cloreto prata (Ag/AgCl) com cloreto de potássio KCl 3 mol.L⁻¹ e o contra eletrodo uma placa de platina (Pt) com 1 x 1 cm². As eletrodeposições foram realizadas, por meio do modo galvanostático na densidade de corrente de 1 mA.cm⁻² durante os tempos de 600 e 1200 segundos (s), sendo que as sínteses foram feitas em triplicata com o intuito de observar que o método adotado é reprodutivo e viável para a obtenção dos eletrodos.

As massas dos materiais depositados foram de aproximadamente 0,00045 g (0,45 mg ± 0,01) para o precursor de sulfato de manganês e 0,00034 g (0,34 mg ± 0,01) para o nitrato de manganês nas deposições de 600 s, já para os materiais obtidos em 1200 s as massas foram de 0,00065g (0,65 mg ± 0,01) em sulfato de manganês e 0,00075 g (0,75 mg ± 0,01) para o nitrato de manganês, tais massas foram mensuradas em uma balança analítica de precisão de 10⁻⁵ g da marca Shimadzu, modelo AUW220D, disposto no LEEN na UFAM.

2.4. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As superfícies das amostras passaram pela caracterização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), porém antes das análises ocorrerem, os substratos foram submetidos ao processo de recobrimento (metalização) e o revestimento foi feito com ouro. Foi usado o microscópio eletrônico de varredura marca JEOLIT, modelo 500 HR, instalado no Centro Multiusuário para Análise de Fenômenos Biomédicos da Universidade do Estado do Amazonas (CMABio-UEA), da cidade de Manaus. Os eletrodos recobertos com ouro passaram por uma energia de 15 kV, com a distância de trabalho de 11 mm, sendo que todas as amostras foram analisadas nas mesmas escalas e magnitudes.

2.5. Caracterização por Difração de Raios X (DRX).

Os materiais sintetizados a partir dos precursores foram analisados pela difração de raios X, a fim de se obter informações sobre o composto formado e de sua fase cristalina. Para essa análise utilizou-se um difratômetro da fabricante Shimadzu, modelo Labx XRD-600, com 40,0 kV de voltagem e 30,0 mA de corrente, com radiação do tipo cobre (Cu) com comprimento de onda de 1,5418 Å. A velocidade de varredura foi de 0,02 min, com passo de amostragem de 0,02 (deg) em um intervalo de 2θ (10° a 70°) para análises. O equipamento descrito encontra-se alocado no Departamento de Geologia no Laboratório de Técnicas mineralógicas do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (10)}$$

Foi determinado o tamanho do cristalito pela Equação (10) (MOTE et al., 2012) de Debye-Scherrer, onde d é o tamanho do cristalito, k é um coeficiente de forma (assumindo $k = 0,9$), λ é o comprimento de onda, β está relacionado a largura meia altura do pico e θ é o ângulo de difração de Bragg.

2.6. Caracterizações Eletroquímicas.

As análises eletroquímicas dos materiais obtidos foram realizadas utilizando o AutoLab Potenciostat/Galvanostat 302N, que se encontra no LEEN na UFAM, sendo que para as caracterizações de VC as amostras foram submersas em um célula eletroquímica composta de três eletrodos com aproximadamente 35 mL de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ que foi usado como eletrólito e como eletrodo de referência, prata/cloreto prata (Ag/AgCl) com $\text{KCl } 3 \text{ mol.L}^{-1}$ e como contra eletrodo uma placa de platina (Pt) e o eletrodo de trabalho o tecido de carbono já com o material depositado.

Os voltamogramas foram obtidos em diferentes velocidades de varredura entre 1 e 200 mV.s^{-1} na faixa de potencial de 0,0 a 0,8 V, pelas cargas geradas da caracterização de VC foram calculadas as capacitâncias específicas (F.g^{-1}) através da Equação (01). Já os testes de CDG foram realizados por aplicação de uma quantidade fixa de corrente na qual é registrada a variação do potencial em um tempo determinado, as medidas foram realizadas variando a densidade de corrente entre 0,5 e 10 A.g^{-1} , na mesma

faixa do potencial em que realizou-se as análises de VC, contudo, para os testes de CDG os resultados de capacitâncias específicas ($F.g^{-1}$) foram calculados conforme a Equação (02).

Para os testes de EIE foi usada a mesma configuração eletroquímica adotada nas caracterizações de VC e CDG, contudo, adotamos o módulo de análise de frequência (AFR) acoplado ao equipamento Autolab Potenciostato/Galvanostato 302N. Os espectros de impedância foram coletados no intervalo de frequência de 10^{-2} a 10^5 Hz, em um sinal de amplitude na corrente alternada (CA) a 10 mV no potencial de circuito aberto (PCA).

3. AVALIAÇÕES E MECANISMOS DE FORMAÇÕES DOS MnO₂ SUPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes às sínteses eletroquímicas dos MnO₂ oriundos dos precursores de sulfato e nitrato de manganês a diferentes tempos e o mecanismo de formação dos óxidos eletrodepositados em tecido de carbono.

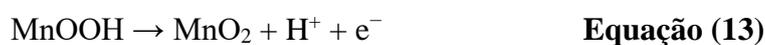
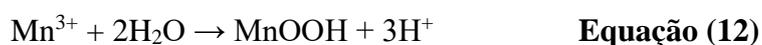
3.1 Síntese Eletroquímica dos MnO₂ Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.

A síntese eletroquímica é muito atrativa devido a sua flexibilidade e simplicidade, pois possibilita controlar variáveis tais como corrente, tempo de deposição, concentração do eletrólito, entre outras, com isso os materiais possuem morfologias e propriedades físico-químicas desejadas para aplicação em sistemas de armazenamento de energia.

Os precursores adotados no estudo foram o sulfato e nitrato de manganês sendo ambos de natureza catiônica Mn²⁺, e o método usado para obtenção dos materiais foi a deposição anódica (galvanostaticamente). Os materiais obtidos foram os MnO₂ oriundos das misturas MnSO₄.6H₂O + Na₂SO₄ e Mn(NO₃)₂ + Na₂SO₄ nas concentrações 0,5 mol.L⁻¹ nos tempos de 600 e 1200 s. Como mencionado na seção experimental a denominação dos materiais será S₆₀₀-MnO₂, S₁₂₀₀-MnO₂, N₆₀₀-MnO₂ e N₁₂₀₀-MnO₂.

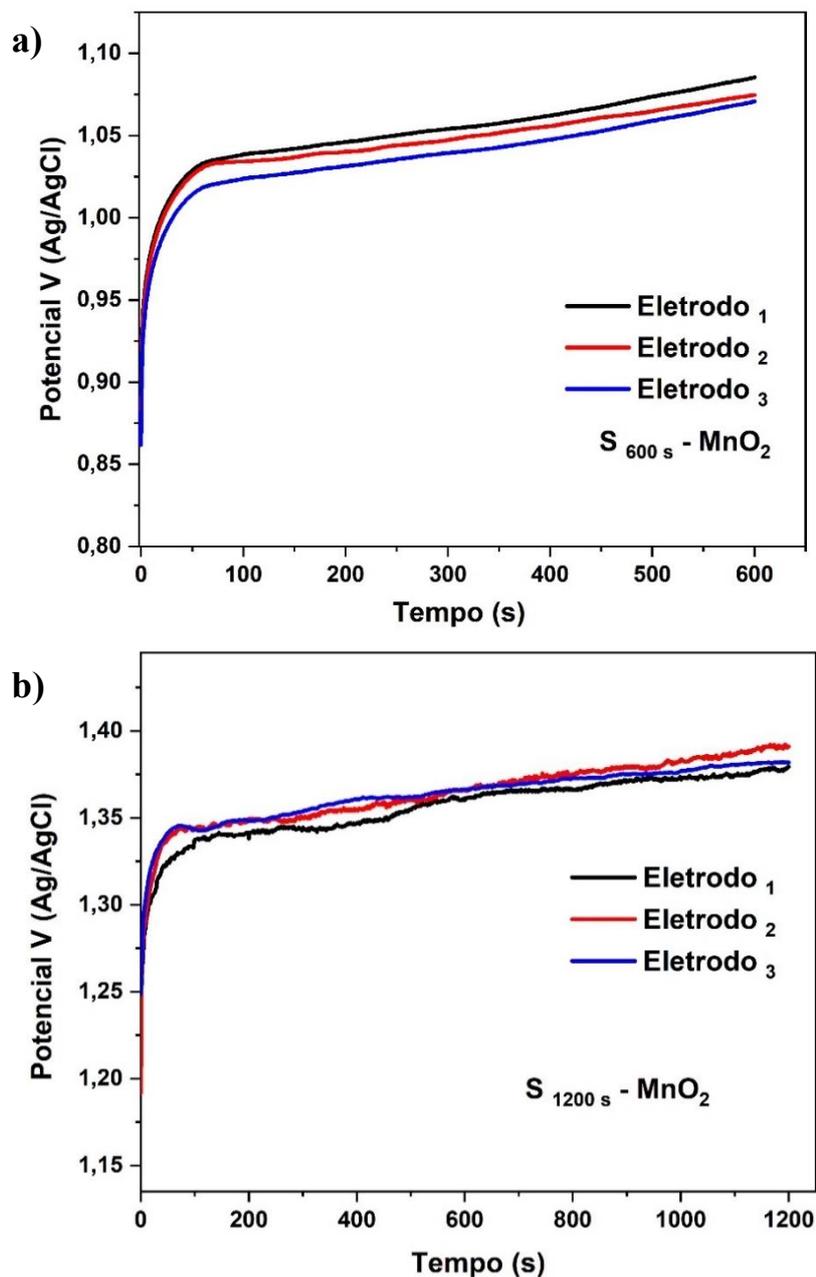
Conforme o estudo de Dupont e Donne (2014), o intuito do uso de Na₂SO₄ nas soluções precursoras de sulfato e nitrato de manganês é que sua adição melhora a estabilidade do Mn³⁺, antes que ocorram novas reações. Já que, o fato de os reagentes de partida serem de mesma valência, a proposta para a eletrodeposição do S-MnO₂ ou N-MnO₂ pela técnica adotada envolve os seguintes mecanismos;

Via hidrólise;



As reações ocorrem da seguinte forma, o primeiro passo Equação (11) é a oxidação do Mn^{2+} solvatado, que formará o Mn^{3+} intermediário solúvel, Equação (12), ocorrendo assim a hidrólise para o MnOOH , este por sua vez irá se precipitar na superfície do eletrodo, o MnOOH Equação (13), então se sub-oxidará e, esta oxidação na forma MnO_2 , com isso ocorre o acúmulo de material na superfície do tecido de carbono.

Figura 15. Curvas de eletrodeposição dos a) $\text{S}_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e b) $\text{S}_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

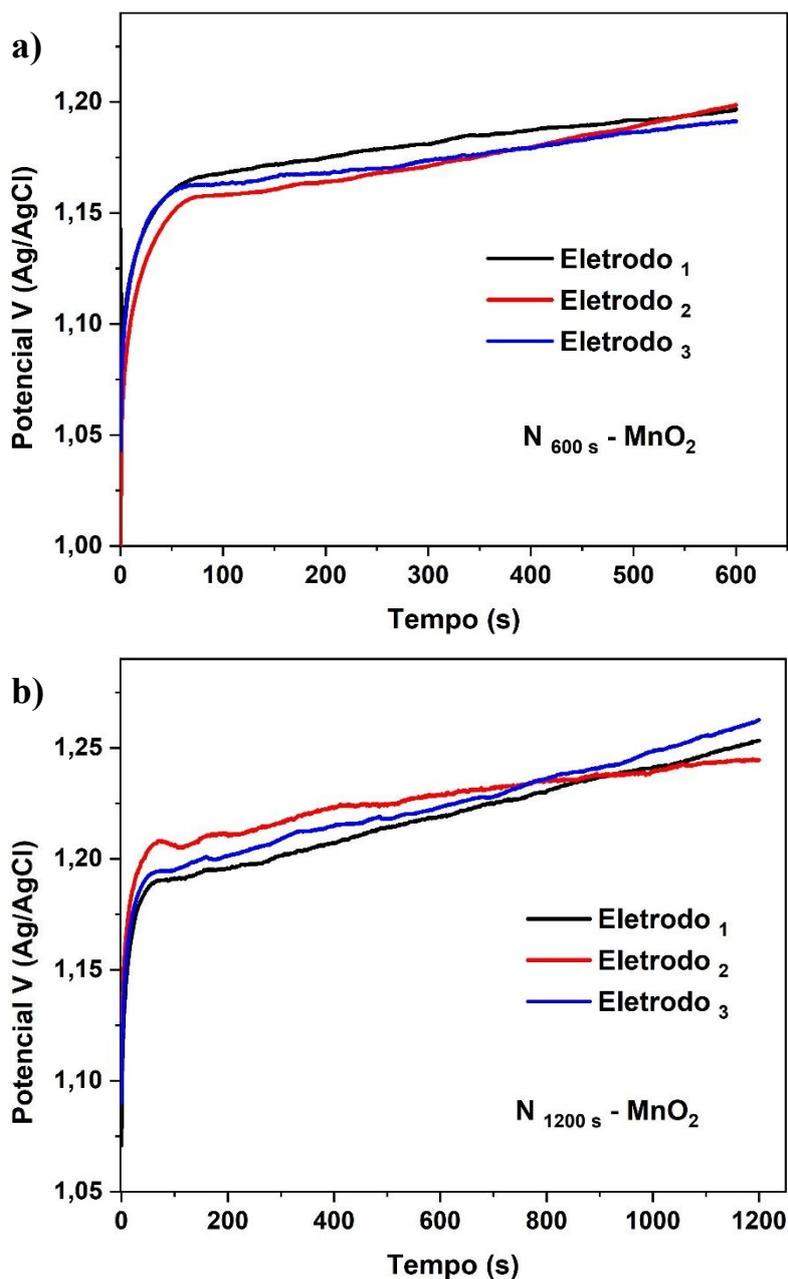
Após as análises observadas nas Equações 11, 12 e 13 dos mecanismos das reações para a formação dos óxidos de manganês, podemos observar na Figura 15, os perfis de deposição oriundos dos eletrodos de sulfato- MnO_2 . A forma das curvas corresponde a um processo de eletrodeposição tridimensional (HEERMAN; TARALLO, 1999). Como pode ser visto, em todos os casos, acontece um aumento no potencial seguido de um pequeno decréscimo até atingir um potencial estável e formar um patamar até o final da deposição.

Na Figura 15 a), observamos os óxidos de $\text{S}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$, sendo que a primeira etapa do processo é relacionada a nucleação dos materiais nos substratos e ocorreram em aproximadamente 200 s. Já segunda etapa é representada pela formação do patamar, cujo são relacionadas aos crescimentos dos filmes.

Já através da Figura 15 b) cujo material sintetizado foi o $\text{S}_{1200\text{s}}\text{-MnO}_2$, são notados o mesmo comportamento de nucleação da Figura 15 a), contudo, esses materiais apresentaram um aumento nos seus potenciais de formações, tal comportamento estar condicionado, ao tempo em que as deposições ocorreram, isto é, as formações para a Figura 15 b) foram de 1200 s, e isso promoveu um aumento nos potenciais em todos os eletrodos feitos nessa condição.

Na Figura 16 a) dispomos as deposições dos materiais obtidos do $\text{N}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$ feitos em 600 s, cuja nucleação ocorreu em 150 s e a partir deste tempo foram formados os materiais. Para o $\text{N}_{1200\text{s}}\text{-MnO}_2$, a nucleação aconteceu em aproximadamente 200 s e a partir deste tempo foram formados os materiais.

Figura 16. Curvas de eletrodeposição dos a) $N_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e b) $N_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

Foi possível estabelecer parâmetros como disposto na Tabela 3, pois no tempo de deposição em 600 s os materiais obtiveram massas (mg) menores, quando comparados com os eletrodos de 1200 s. As deposições foram feitas em formas de triplicatas, as tensões finais obtidas dos eletrodos, a 600 s para os materiais oriundos de $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) alcançaram potenciais menores e maiores as massas quando comparados com os precursores de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

Tabela 3. Parâmetros obtidos dos eletrodos.

Concentrações (mol.L ⁻¹)		Tempo (s)	pH	Massas dos eletrodos em mg	Média das tensões finais dos eletrodos (V)
MnSO ₄	Na ₂ SO ₄				
0,5	0,5	600	5,2	0,45 ± 0,01	1,07
		1200		0,65 ± 0,01	1,38
Mn(NO₃)₂	Na₂SO₄	***	***	***	***
0,5	0,5	600	5,4	0,34 ± 0,01	1,19
		1200		0,75 ± 0,01	1,25

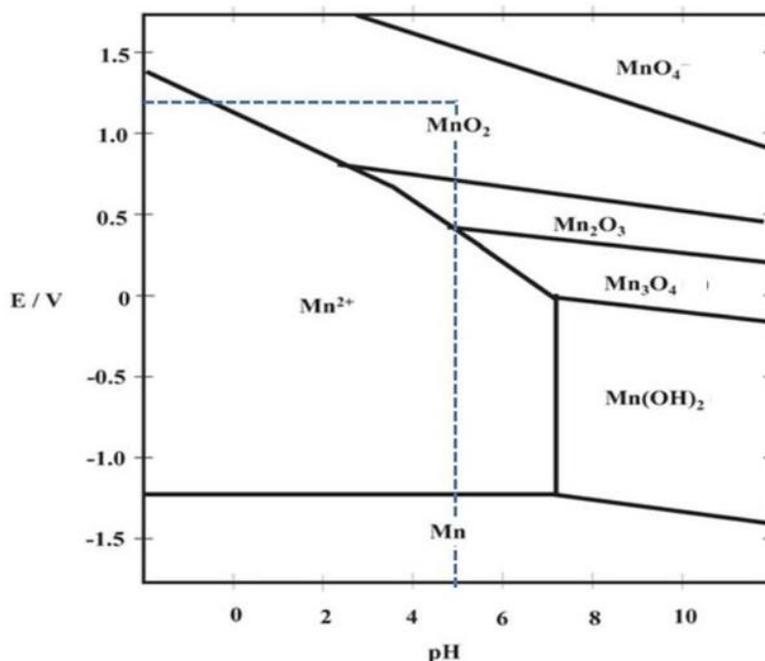
Fonte: Do autor.

Já para os tempos de 1200 s, os eletrodos de Mn(NO₃)₂ + Na₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹) obtiveram potenciais finais menores e conseqüentemente massas maiores que os materiais oriundos de MnSO₄.6H₂O + Na₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹), esses comportamentos, estão em consonância aos relatados feitos por Yousifi et al. (2013) e Therese e Kamath (1998).

De acordo, com Yousifi et al. (2013) e Therese e Kamath (1998), as diferenças das tensões finais das deposições estão relacionadas às quantidades de massas que são depositadas nas superfícies dos eletrodos, pois quanto menor for potencial final de deposição no eletrodo, maior será o acúmulo de massa no coletor de corrente, conforme pode-se visualizado na Tabela 3.

Outra forma de visualizar as relações dos parâmetros de sínteses obtidas foi via a diagrama de Pourbaix do manganês (YI; MAJID, 2017) Figura 17, as relações se deram, a partir dos pHs e dos potenciais obtidos nos materiais formados em todas as condições realizadas no trabalho. Pois, os nexos entre esses parâmetros indicam que os eletrodos obtidos no estudo formaram óxidos cerâmicos de MnO₂, já que as soluções precursoras obtiveram os valores de pHs maiores que 5,0 e os potenciais alcançados nos finais das deposições foram maiores que 1,00 V. Tais valores estão dispostos na Tabela 3 e corroboram para formação de MnO₂, nos substratos de tecido de carbono.

Figura 17. Diagrama de Pourbaix do manganês.



Fonte: Com adaptação (YI; MAJID, 2017).

A partir das características notadas nas formações dos materiais, sendo que cada condição foi no formato de triplicatas dos eletrodos, observou-se que em todas as condições realizadas nessa etapa, os potenciais finais das curvas das sínteses eletroquímicas ocorreram acima de 1,00 V, e os pHs das soluções precursoras apresentaram valores maiores que 5,0 e menores que 6,0, com isso os eletrodos obtidos formaram o MnO₂. Essa formação é corroborada ao ser observado no diagrama de Pourbaix (YI; MAJID, 2017). Vale salientar que condições mencionadas anteriormente, além de formarem materiais óxidos metálicos, o método de obtenção adotado é viável e reprodutivo.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MOFOLÓGICAS DOS MnO₂ SUPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO.

No presente capítulo são apresentados os resultados de MnO₂ suportados em tecido de carbono, sendo que via MEV foram realizados e observados os aspectos superfícies morfológicas em diferentes magnificações, já a caracterização de DRX foi aplicada com o intuito das fases estruturais presentes nos materiais.

4.1 Morfologia dos MnO₂ Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.

De modo a procurar informações da influência de tempo de síntese bem como, diferentes precursores para formações dos materiais, foi realizado um estudo pela MEV. Para tanto é válido salientar que substratos adotados para as deposições neste estudo são de tecidos de carbono, e por ser tecido, estes possuem algumas características.

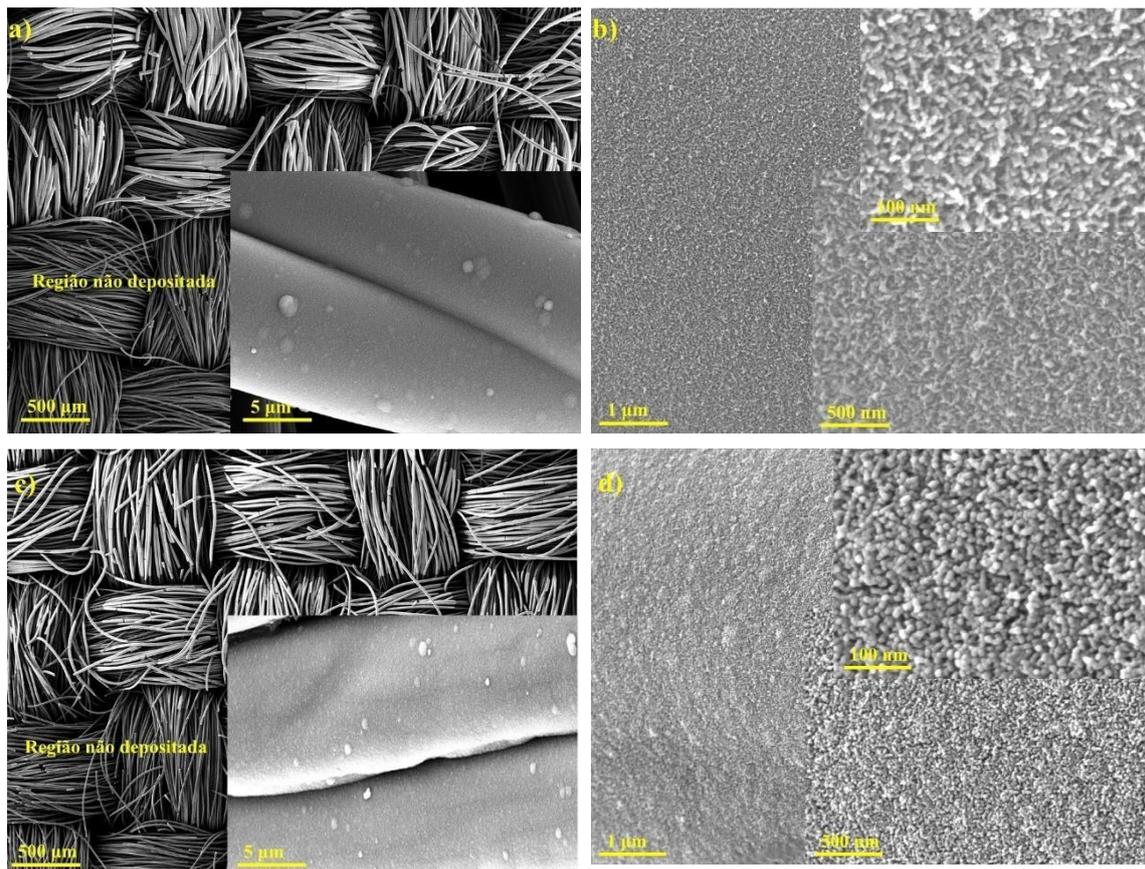
Conforme Thompson et al. (2018), na indústria têxtil existem vários tipos de tecidos em suas produções, e entre eles temos o cetim, sarja e o básico, para o referido trabalho os substratos em questão é classificado como básico, onde no sentido horizontal é denominado fios de tramas e no eixo vertical é chamado fios de urdume, formando assim um ângulo de 90 ° entre os eixos, essa formação é definida como entrelaçamento.

Nas Figuras 18 e 19 pode-se observar as imagens de MEV das amostras de sulfato-MnO₂ e nitrato-MnO₂ obtidas pela técnica de eletrodeposição a 1 mA.cm⁻². Tal método permite que os MnO₂ dos precursores de sulfato e nitrato tenham formas uniformes ao longo da superfície dos substratos essas considerações são relatadas nos estudos de Mishra et al. (2018), Dai et al. (2020) e Dupont e Donne (2014).

Na Figura 18 observar-se as micrografias de S-MnO₂, com a magnificação de 500 µm, nas Figuras 18 a) e c), também foram evidenciadas regiões em que ocorreu o recobrimento dos materiais e na outra região não.

Na Figura 18 b) do S_{600 s}-MnO₂ ao qual expõe a magnificação de 1 µm foi observado um formato superficial compacto, e ao fazer a ampliação da magnificação da imagem em 500 nm, notou-se a morfologia granular, essas características superficiais são típicas de óxidos metálicos (YOU et al., 2013; XI et al., 2017). Já na magnificação de 100 nm, pode-se observar que o aspecto granular tornou-se mais evidente, tais características são correspondentes aos formatos de *nanorods*, que também são reportados nos trabalhos de You et al. (2013) e Xi et al. (2018).

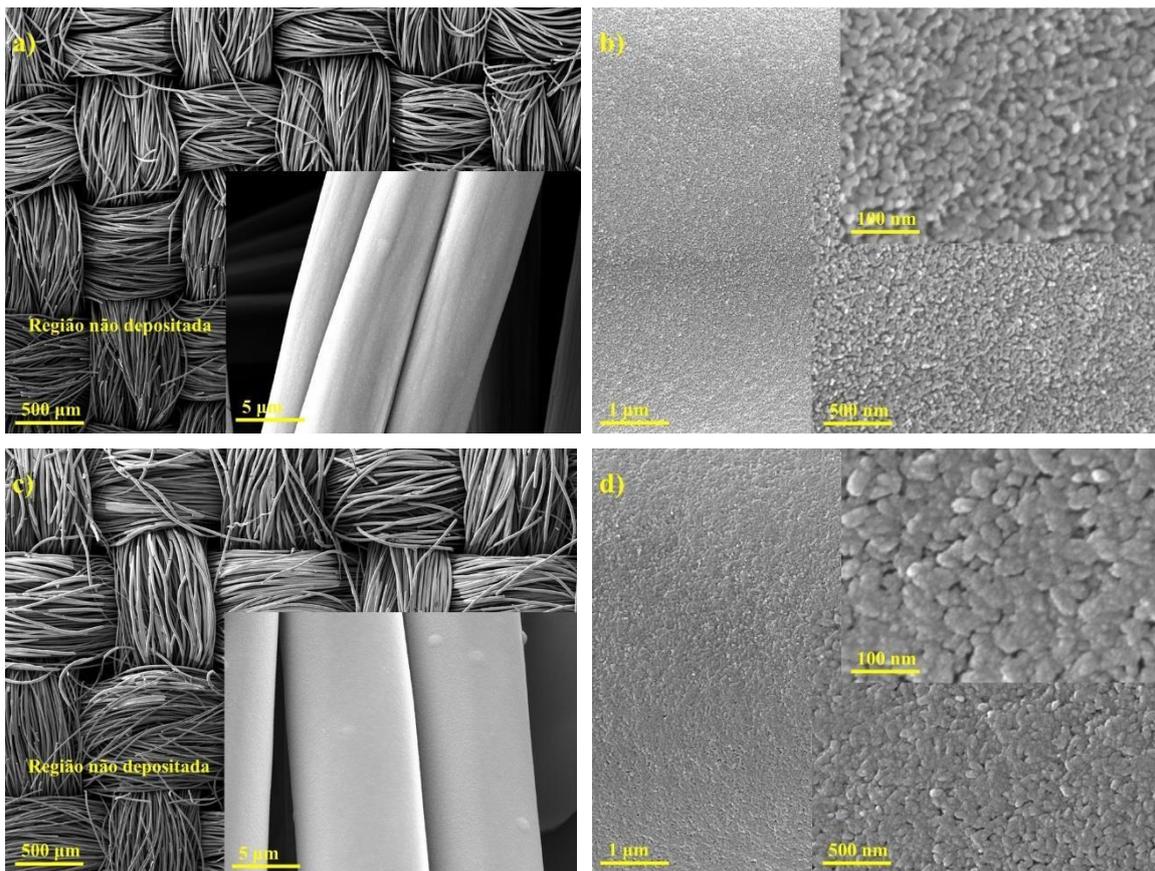
Figura 18. Imagens da MEV a) e b) $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$; c) e d) $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

Ao observar as imagens de MEV da Figura 18 d) na qual corresponde ao $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, notou-se que esses materiais também apresentaram aspectos superficiais granulares, essas aparências morfológicas são similares com os óxidos metálicos sintetizados em 600 s, contudo foram eletrodepositados em maior tempo, o fato de o tempo de formação ter ocorrido de forma mais prolongada, é que nas magnificações de 1 μm, 500 e 100 nm expuseram a sua superfície mais compacta em relação à Figura 18 b) $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$, sendo que essas aparências morfológicas também foram relatadas nos estudos de Yu et al. (2013) e Xi et al. (2018).

Figura 19. Imagens da MEV a) e b) $N_{600s}-MnO_2$; c) e d) $N_{1200s}-MnO_2$.



Fonte: Do autor.

Na Figura 19 estão expostas as micrografias de $N-MnO_2$, com a magnificação de $500\ \mu m$, nas Figuras 19 a) e c), também observamos que houve uma região em que ocorreu o recobrimento dos materiais e na outra região não, de forma similar ao descrito na Figura 18 a) e c), cujo há os entrelaçamentos do tecidos de carbono, dos fios de tramas e de urdume, foram realizados os *insets* nas Figuras 19 b) e d) com a magnificação de $5\ \mu m$ em que os fios dos substratos são recobertos como os óxidos oriundo de nitrato.

A Figura 19 b) do $N_{600s}-MnO_2$ expõe a magnificação de $1\ \mu m$, em que são observados um formato superficial compacto, e ao fazer a ampliação da magnificação da imagem em $500\ nm$ e $100\ nm$, notou-se que a morfologia também é granular, só que mais compacta quando comparada com as imagens da Figura 18, sendo que a forma obtida são em *nanorods*. Na análise de MEV, da Figura 19 d) $N_{1200s}-MnO_2$, também observamos aspectos superficiais semelhantes aos mencionados da Figura 19 b), sendo que o aspecto compacto ficou mais evidente para o $N_{1200s}-MnO_2$.

Inerente aos aspectos morfológicos dos materiais sintetizados no trabalho, é interessante mencionar que na literatura Mishra et al. (2018), Dupont e Donne (2014) e Chou, Cheng e Chen (2006) reportam, que o método de deposição adotado nesse estudo gerou materiais no formato de *nanorods*. Essa formação de materiais se deve ao caráter ácido das soluções precursores de sulfato (pH = 5,2) e nitrato de manganês (pH = 5,4).

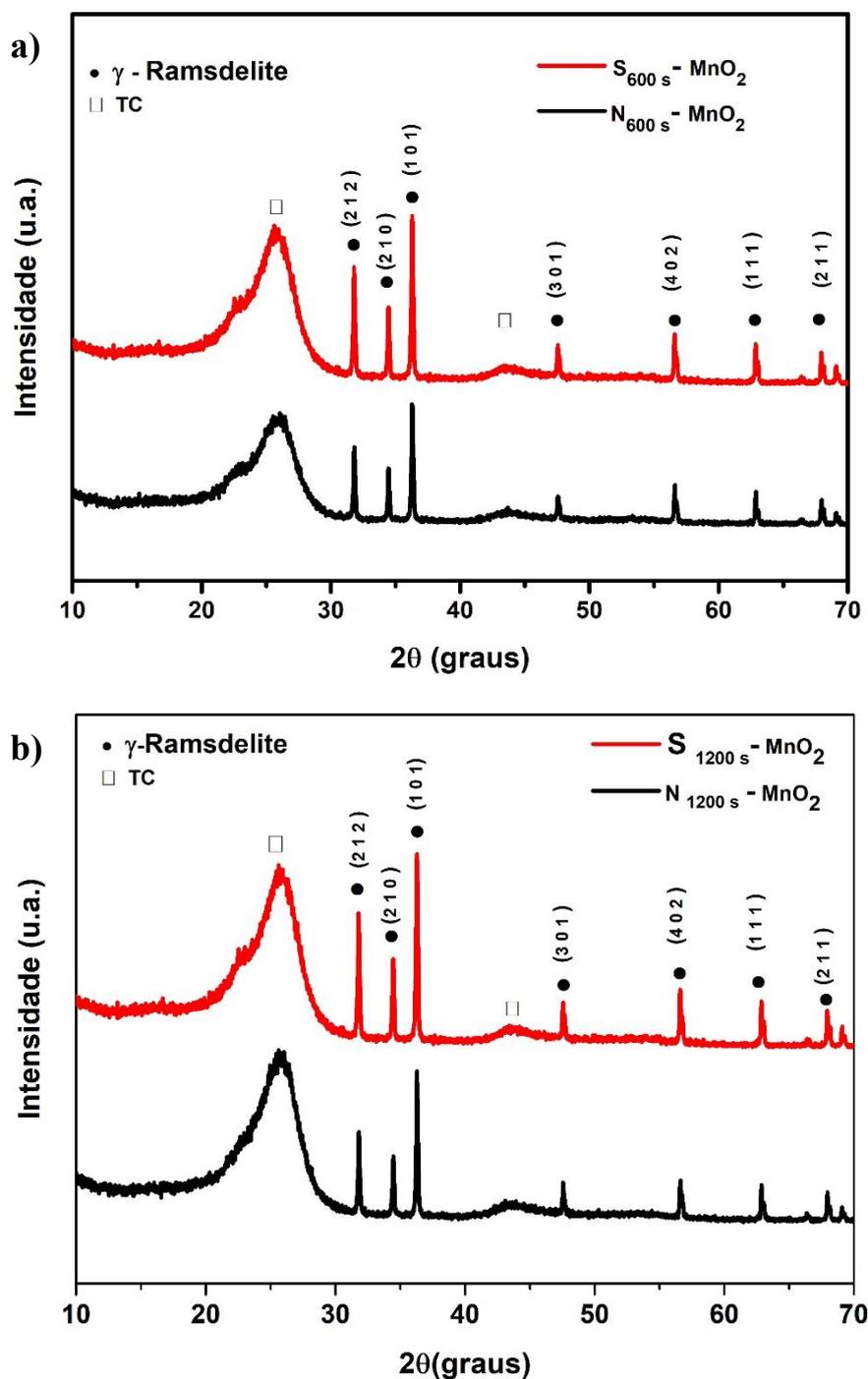
Um outro fator a ser mencionado é referente aos tamanhos dos raios atômicos dos precursores, já que o nitrato de manganês possui o tamanho do seu raio atômico menor, quando comparado com sulfato de manganês, pois o tamanho do raio influencia na energia superficial na formação do material, sendo que quanto maior for raio atômico do reagente de partida, favorecerá à formação de *nanorods* em forma granular não-compacto, essas considerações também foram feitas nos trabalhos de Mishra et al. (2018), Dupont e Donne (2014), Heerman e Tarallo (1999) e Yousifi et al. (2013).

Os óxidos oriundos do sulfato de manganês, apresentaram aspectos superficiais menos compactos quando comparados com os materiais obtidos por nitrato de manganês via MEV. O tempo de deposição também influenciou no comportamento morfológico dos materiais, já que nos tempos de 1200 s tanto para o S_{1200 s}-MnO₂ e o N_{1200 s}-MnO₂ obtiveram formatos superficiais mais compactos ao serem confrontados com os óxidos realizados em 600 s de ambos os precursores, considerações sobre os tempos de formações de MnO₂ foram realizadas em estudos de Mishra et al. (2018), Dai et al. (2020) e Chou, Cheng e Chen (2006).

4.2 Estrutura dos MnO₂ Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.

Com a finalidade de observar-se a parte estrutural dos materiais formados, assim como as fases cristalinas predominantes foram realizadas as caracterizações via difração de raios X (DRX), oriundas das amostras de MnO₂. Condições das análises já foram mencionadas na seção experimental 2.5. Nas Figuras 20 a) e b) são apresentados os difratogramas dos materiais de S-MnO₂ e N-MnO₂ obtidos nos tempos de 600 e 1200 s pelo método de eletrodeposição, nessa ordem.

Figura 20. Difratogramas a) $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $N_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e b) $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $N_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

Por meio dos resultados obtidos via DRX foram notadas características amorfas nos materiais obtidos como expostos nas Figuras 20 a) e b), a seguir na Tabela 4 são informados os valores dos picos de difração que os eletrodos apresentaram nas regiões não cristalinas.

Tabela 4. Posições dos picos de difração dos substratos adotados para as sínteses em função do ângulo de Bragg.

Substrato de Tecido de Carbono (TC)	$S_{600s-MnO_2}$	$S_{1200s-MnO_2}$	$N_{600s-MnO_2}$	$N_{1200s-MnO_2}$
	2 θ (graus)	2 θ (graus)	2 θ (graus)	2 θ (graus)
	25,72	26,15	25,42	25,93
43,37	43,67	43,26	43,58	

Fonte: Do autor.

Essa amorficidade observada no substrato adotado nesse estudo, estar relacionada a sua natureza, já que é material carbonáceo, no caso o tecido de carbono (TC), os comportamentos dos difratogramas obtidos no trabalho, são similares aos relatados nas literaturas de Xi et al. (2017) e Zhang et al. (2019). Ainda pelos resultados obtidos do DRZ notou-se características cristalinas nos S-MnO₂ e N-MnO₂ conforme as Figuras 20 a) e b), e na Tabela 5 são informados os valores dos picos de difração dos eletrodos nas regiões cristalinas.

Tabela 5. Posições dos picos de difração dos eletrodos em função do ângulo de Bragg.

Planos Cristalográficos (hkl)	$S_{600s-MnO_2}$	$S_{1200s-MnO_2}$	$N_{600s-MnO_2}$	$N_{1200s-MnO_2}$
	2 θ (graus)	2 θ (graus)	2 θ (graus)	2 θ (graus)
212	31,61	31,82	32,01	31,95
210	34,41	34,52	34,91	34,39
101	36,20	36,48	36,34	36,34
301	47,44	47,49	47,72	47,62
402	56,53	56,57	56,65	56,67
111	62,91	62,92	63,05	63,07
211	67,88	67,95	68,02	68,05

Fonte: Do autor.

Pelos picos expostos nos difratogramas dos materiais eletrodepositados (Figura 20 a) e b)), esses são correspondentes à fase ramsdellite do MnO₂ (γ -MnO₂), sendo que presente análise confirmou que os materiais formados aqui são materiais cerâmicos, e conforme, o arquivo JCPDS n° 44-142, é possível constatar que o γ -MnO₂, possuem os seguintes parâmetros de rede de $a = 9,37 \text{ \AA}$, $b = 2,85 \text{ \AA}$ e $c = 4,47 \text{ \AA}$ (RUS et al., 2016; WANG et al., 2011). Os picos mais intensos dos óxidos cerâmicos estão em aproximadamente em $2\theta = 31^\circ$ e 36° , com planos cristalográficos (hkl) de (212) e (101),

e através da Equação (10), foram encontrados os tamanhos médios dos cristalitos, para os S-MnO₂ e N-MnO₂ em 600 e 1200 s, os valores estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Tamanhos médio dos cristalitos dos eletrodos de MnO₂.

Planos Cristalográficos (hkl)	Tamanho Médio do Cristalito (nm) do S_{600 s}-MnO₂	Tamanho Médio do Cristalito (nm) do S_{1200 s}-MnO₂	Tamanho Médio do Cristalito (nm) do N_{600 s}-MnO₂	Tamanho Médio do Cristalito (nm) do N_{600 s}-MnO₂
212	20,56	19,32	20,80	20,27
101	21,24	21,40	21,14	21,27

Fonte: Do autor.

Pelos cálculos efetuados resultaram em tamanhos médios dos cristalitos dos óxidos cerâmicos oriundos de sulfato e nitrato nos tempos adotados no trabalho são próximos, sendo que ao observarmos a Figura 20 a) cujo são apresentados os materiais de S_{600 s}-MnO₂ e N_{600 s}-MnO₂, foi realizado o comparativo nas diferenças de intensidades nos seus picos que correspondem os planos cristalográficos (212) e (101), de maneira análoga também notou-se diferenças nos picos referentes aos planos cristalográficos já citados, da Figura 20 b) nos eletrodos S_{1200 s}-MnO₂ e N_{1200 s}-MnO₂.

Essas diferenças de intensidades nos picos, observadas via DRX dos materiais, estão relacionados aos formatos granulométricos obtidos nos seus eletrodepósitos, tais observações já foram mencionadas nos relatos via MEV, sendo que os eletrodos obtidos em 600 s (Figura 20 a)) obtiveram por granulometrias finas, enquanto os materiais resultantes de 1200 s (Figura 20 b)), apresentaram formatos granulares mais finos, essas considerações cristalográficas também são relatadas nos estudos de Zhang et al. (2019) e Wang et al. (2011).

Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados relacionados as caracterizações eletroquímicas dos óxidos cerâmicos obtidos nos tempos de 600 e 1200 s, com a finalidade de estudar os desempenhos e relacionar as respostas com as características morfológicas e microestruturais já expostas no presente capítulo.

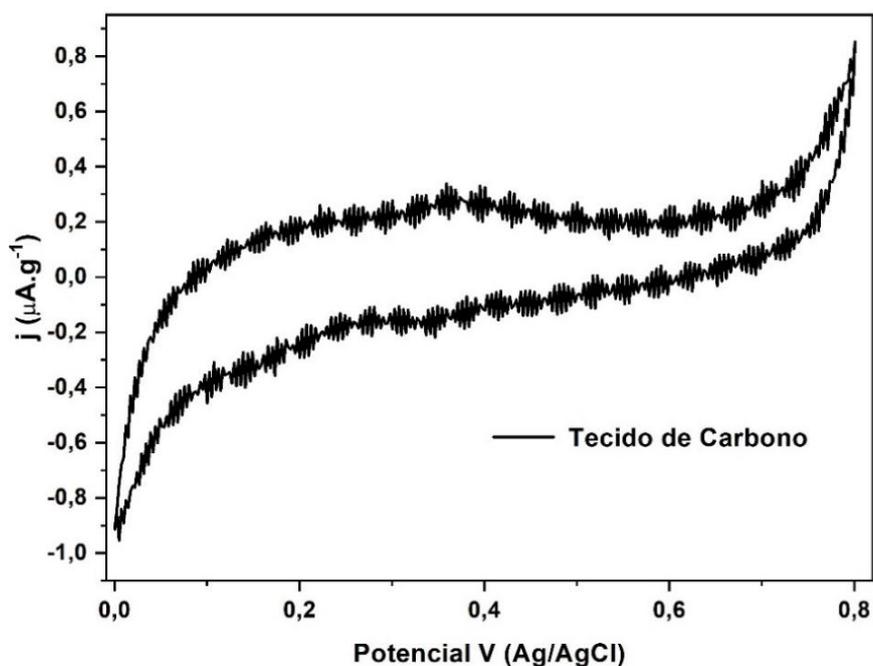
5. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICOS DOS MnO_2 SUPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO.

No presente capítulo são apresentados e discutidos, as caracterizações eletroquímicas pelos métodos de VC, CDG e EIE foram observadas as influências dos precursores nas respostas eletrônicas dos materiais bem como os tempos de deposições adotados neste estudo, e ainda a partir dos tratamentos dos dados de EIE foram realizados os cálculos em termos da capacitância complexa e potência complexa.

5.1 Caracterizações Eletroquímicas de VC e CDG dos Materiais de MnO_2 Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.

Inicialmente, realizou-se a voltametria cíclica (VC) do tecido de carbono (TC), com a finalidade de averiguar se o substrato adotado nesta tese tem influência de atividade eletroquímica junto ao material depositado, uma vez que foi notada amorficidade do material nas análises via DRX. A caracterização eletroquímica por VC ocorreu na velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} na janela de potencial de 0,0 a 0,8 V, com o eletrólito de Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 21. Curva voltamétrica do tecido de carbono a 100 mV.s^{-1} .

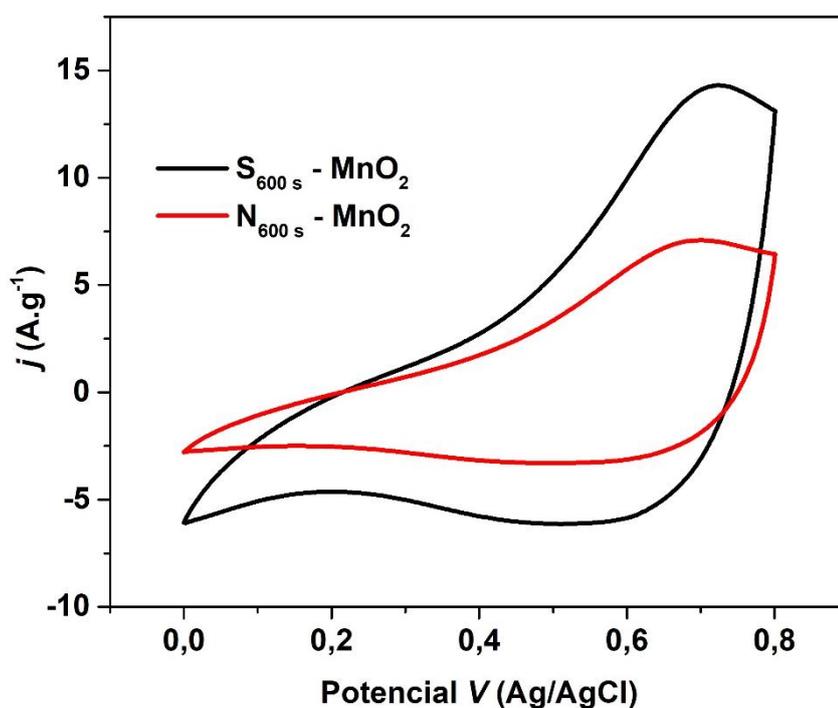


Fonte: Do autor.

No voltamograma do substrato (TC) Figura 21 notou-se que não há atividade eletroquímica, sendo que foi observado pontos de ruídos eletroquímicos na voltametria cíclica, os pontos de descontinuidades, na curva voltamétrica, são atribuídos ao formato em que o tecido de carbono é conformado, já referente a densidade de corrente alcançada, a ordem foi de $\mu\text{A.g}^{-1}$, vale salientar que a parte mecânica, ao que tange resistências de ensaios como tração, rasgo ou ainda impacto, não foram objetos de estudo deste trabalho.

As amostras depositadas de S-MnO₂ e N-MnO₂ nos tempos de 600 e 1200 segundos, foram caracterizadas de maneira análoga ao tecido de carbono, sendo a diferentes velocidades entre 1 a 200 mV.s^{-1} (resultados de VC via anexo), na faixa de potencial de 0,0 a 0,8 V, e o eletrólito de Na₂SO₄ a 0,5 mol.L^{-1} . A fim, de se notar as diferenças eletroquímicas existentes entre os precursores usados na tese, foram analisados os S-MnO₂ e N-MnO₂ a 25 mV.s^{-1} que podem ser observados nas Figura 22 e Figura 23.

Figura 22. Curvas voltamétricas em a) S_{600 s}-MnO₂ e N_{600 s}-MnO₂ a 25 mV.s^{-1} .

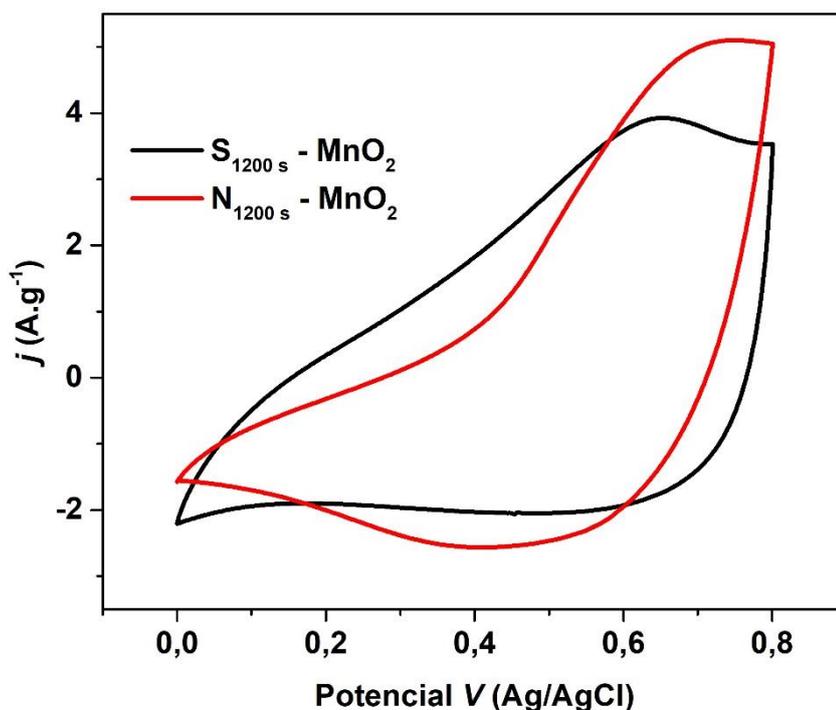


Fonte: Do autor.

A Figura 22 mostra os comportamentos voltamétricos dos materiais de MnO₂ de S-MnO₂ e N-MnO₂ a 600 s. O S_{600 s}-MnO₂ obteve comportamento melhor nos ombros

anódico e catódico, quando comparado com o nitrato- MnO_2 , isso se deve aos processos eletroquímicos que estão ocorrendo na superfície do eletrodo, cujo valores de cargas (Q) obtidas são resultantes desses processos, pois o $\text{S}_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ obteve valores de 0,06061 Coulomb (C) e $-0,06034$ C nas regiões anódica e catódica, respectivamente, já para o $\text{N}_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ os resultados obtidos são de 0,02967 C na região anódica e $-0,02925$ C no ombro anódico.

Figura 23. Curvas voltamétricas do $\text{S}_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $\text{N}_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ a $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Fonte: Do autor.

Ao observarmos as curvas de voltamétricas Figura 23 dos materiais de $\text{S}_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $\text{N}_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, o óxido oriundo do nitrato, alcançou o comportamento ligeiramente melhor nas regiões anódica e catódica, mas ao compararmos com o $\text{S}_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, os valores de cargas para esse material nos ombros anódico e catódico foi de 0,05224 C e $-0,05193$ C, respectivamente, enquanto para o óxido oriundo de nitrato os resultados dos picos de oxirredução foram de 0,04802 C e $-0,04731$ C nas regiões anódica e catódica.

Pelos cálculos de capacitância específica ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$), utilizando a Equação (01) voltamogramas dos materiais, foram de 672 e $433\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, para o $\text{S}_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e

$N_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$, nesta ordem, já para o $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ a capacitância foi de 400 F.g^{-1} e de 318 F.g^{-1} para $N_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$.

Vale salientar, que os aspectos morfológicos dos materiais sintetizados em 1200 s, embora já ter sido pontuado neste trabalho essas características superficiais observados via MEV, estas influenciam diretamente nas respostas eletroquímicas, o $N_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, apresentou em sua morfologia a formação de materiais na forma de *nanorods* mais compacta quando compara ao $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, nas ampliações de 500 e 100 nm como já exposto nas Figuras 19 b) e d).

Essas características morfológicas na forma em *nanorods* mais compactas, como observados nos materiais de 1200 s não possibilitam as trocas iônicas tão efetivas entre eletrodo/eletrólito, já as formas de *nanorods* finas possibilitam interações maiores entre os sítios ativos presentes nos materiais feitos em 600 s com o eletrólito, sendo que esses aspectos também são relatados nos trabalhos Shi et al. (2017), Kazazi (2018), Xi et al. (2017), Rus et al. (2016).

Ao observarmos as Figura 22 e Figura 23, os voltamogramas dos materiais de $S\text{-MnO}_2$ e $N\text{-MnO}_2$, nos tempos de deposições e na velocidade empregada, o comportamento voltamétrico dos óxidos cerâmicos, é compreendido por dois mecanismos propostos para armazenamento de carga.

Na varredura anódica e catódica, o mecanismo correspondente ao processo pseudocapacitivo, baseia-se na intercalação/extração de prótons ou cátions de metais alcalinos (C^+) do eletrólito nas estruturas de MnO_2 , que pode ser denotado como Equação (13). Para o processo de dupla camada elétrica é proposto o segundo mecanismo, o qual provém da adsorção/dessorção de cátions do eletrólito na superfície do MnO_2 , como indicado na Equação (14), como são relatados nos trabalhos de Costa et al. (2020) e Davoglio et al. (2018).



onde $C = \text{Na}$.

De acordo com os estudos realizados por Wei et al. (2009), Wei et al. (2011), as formações dos ombros anódicos e catódicos são evidências das reações de adsorção e dessorção de sódio e prótons na estrutura do óxido de manganês, pois na velocidade

empregada para as VC dos S-MnO₂ e N-MnO₂ nos tempos de 600 e 1200 s, deve-se à difusão do íon Na⁺ na estrutura do material.

Na Tabela 7, são apresentados os valores de capacitância específica das sínteses dos materiais de S-MnO₂ e N-MnO₂ em 600 e 1200 s, os cálculos foram feitos embasados na Equação (01) a partir dos valores de ΔQ das curvas de VC de 1 a 200 mV.s⁻¹. Observando os resultados obtidos para o S_{600 s}-MnO₂ e N_{600 s}-MnO₂, notou-se que o óxido de manganês oriundo do sulfato alcançou valores de capacitância específica maiores quando comparados com o precursor de nitrato.

Esses resultados estão relacionados com a parte morfológica obtida nos materiais, sendo que tais considerações já foram comentadas no trabalho no âmbito das condições de deposições adotadas, bem como os seus precursores e as micrografias obtidas pelo MEV.

Tabela 7. Capacitância específica em função da velocidade de varredura do S-MnO₂ e N-MnO₂ nos tempos de 600 s e 1200 s.

Capacitâncias obtidas a partir da voltametria cíclica (VC)				
Velocidade de varredura (mV.s⁻¹)	S_{600 s}-MnO₂ (F.g⁻¹)	S_{1200 s}-MnO₂ (F.g⁻¹)	N_{600 s}-MnO₂ (F.g⁻¹)	N_{1200 s}-MnO₂ (F.g⁻¹)
1	1131	865	776	630
5	968	675	588	473
10	861	583	538	411
25	672	400	433	318
50	501	265	353	245
100	322	217	285	178
200	170	152	222	116

Fonte: Do autor.

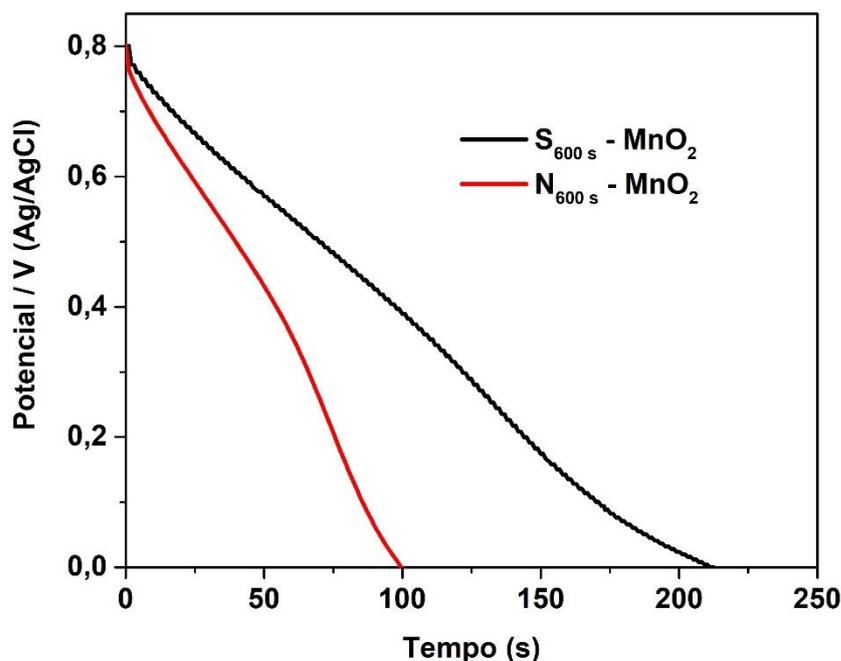
Já o óxido de S_{1200 s}-MnO₂ também apresentou comportamentos melhores quando comparado com o N_{1200 s}-MnO₂, contudo, os valores alcançados dos óxidos obtidos em maior tempo, são menores quando colocados com os materiais obtidos em 600 s em mesma velocidade de varredura, tais aspectos se devem à morfologia que eles apresentaram, pois possuem aspectos superficiais mais compactos.

Cabe ressaltar que em velocidades abaixo de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, os valores alcançados são acima de $350 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para os eletrodos obtidos em 600 s, enquanto para os de 1200 s os resultados foram maiores que $240 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, a velocidade de varredura empregada possibilita um maior tempo de ocorrência de interações dos sítios ativos com o eletrólito (WEI et al., 2011; COSTA et al., 2020).

Visto isso, os comportamentos capacitivos encontrados neste trabalho estão em consonância com o que a literatura reporta sintetizando a partir de deposições anódicas usando precursores Mn^{2+} , como são encontrados nos trabalhos Shi et al. (2017), Ye et al. (2017), Xi et al. (2017) e Costa et al. (2020).

Levando em consideração os desempenhos eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica, o método de carga–descarga galvanostática (CDG), foi usado a fim de observar o armazenamento de energia dos materiais. Foram obtidos os perfis de descargas dos eletrodos na janela de potencial de $0,8\text{--}0,0 \text{ V}$, de forma análoga do que realizados nas análises de VC, com diferentes densidades de corrente.

Figura 24. Curvas de descargas galvanostática na densidade de corrente de $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ de $\text{S}_{600 \text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $\text{N}_{600 \text{ s}}\text{-MnO}_2$.



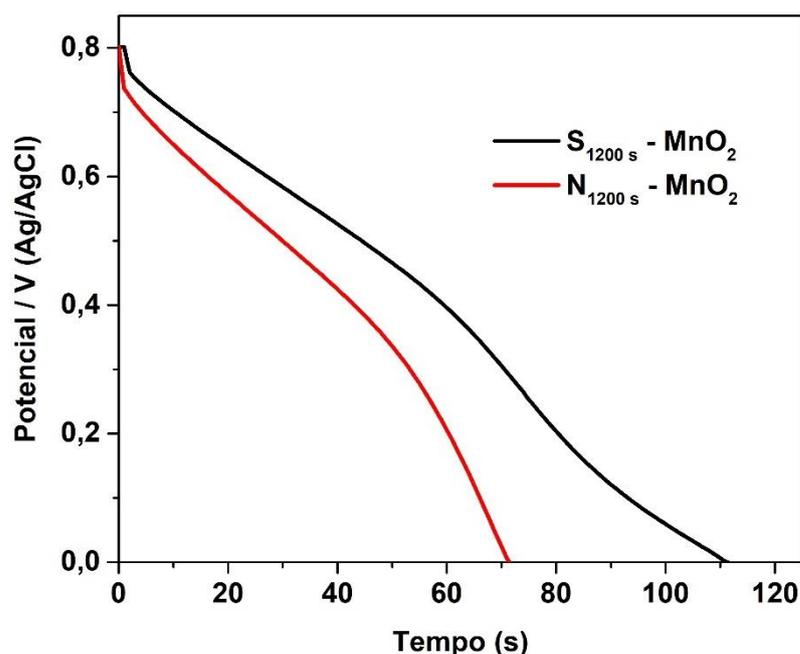
Fonte: Do autor.

As Figura 24 e Figura 25 são apresentadas as curvas de descargas, e a partir destas foram realizados os cálculos para os valores de capacitância específica, conforme a

Equação (02), em que são levados em consideração os tempos de descarga e a intensidade de corrente imposta no teste. Os resultados obtidos dos óxidos metálicos de γ -MnO₂ obtidos a 600 e 1200 s, foram submetidos a uma densidade de corrente de 1 A.g⁻¹.

Os valores de capacitâncias do S-MnO₂ e do N-MnO₂ a 600 s obtidos são de 533 e 280 F.g⁻¹, nesta ordem, enquanto os materiais obtidos em 1200 s tiveram como resultados 253 e 144 F.g⁻¹, respectivamente, para ambos os parâmetros de formações dos materiais, e estão em concordância com os valores obtidos pela VC, quando comparados as capacitâncias específicas na velocidade de 100 mV.s⁻¹.

Figura 25. Curvas de descargas galvanostática na densidade de corrente de 1 A.g⁻¹ de S_{1200 s}-MnO₂ e N_{1200 s}-MnO₂.



Fonte: Do autor.

Ao analisar as curvas de CDG para materiais, eles apresentaram desvios nas curvas de descarga fugindo do formato linear, essas formas têm relatos em literatura (MA et al., 2019; ZHANG et al., 2012; HUANG et al., 2015). A não linearidade nos comportamentos das curvas recebem a denominação de platô, e esse é relacionado há estados de valência existentes nos MnO₂, sendo que essas alterações foram observadas nas curvas voltamétricas e CDG de γ -MnO₂; tais considerações são reportadas no trabalho de Hu e Tsou (2002).

Ainda ao observarmos as curvas de descargas das Figuras 24 e 25, notou-se que houve uma queda ínfima entre os potenciais de 0,8 a 0,7 V em todos os materiais, isso reflete a resistência iônica, ou seja, é a resistência intrínseca do eletrodo ao contato com o eletrólito (GUILLEMET et al., 2012). Já na Tabela 8, são expostos os cálculos dos valores de capacitância específica via CDG do S-MnO₂ e do N-MnO₂ em 600 e 1200 s (curvas de CDG via anexo), foram obtidos conforme a Equação (02), a partir dos valores das curvas de densidades de corrente de 0,5 a 10 A.g⁻¹.

Tabela 8. Capacitância específica em função das densidades de correntes do S-MnO₂ e N-MnO₂ nos tempos de 600 s e 1200 s.

Capacitâncias obtidas a partir da carga–descarga galvanostática (CDG)				
Densidade de corrente (A.g⁻¹)	S_{600 s}-MnO₂ (F.g⁻¹)	S_{1200 s}-MnO₂ (F.g⁻¹)	N_{600 s}-MnO₂ (F.g⁻¹)	N_{1200 s}-MnO₂ (F.g⁻¹)
0,5	709	508	358	179
1	533	280	253	144
3	353	165	168	132
5	288	100	140	80
7	280	70	137	70
10	225	***	125	***

Nota: *** Não obteve resposta

Fonte: Do autor.

Para os materiais depositados em 1200 s, a densidade de corrente de 10 A.g⁻¹ não obteve respostas em ambos os MnO₂, isso se deve ao fato de que com o aumento da corrente o material ativo não consegue reagir completamente com a condição imposta, e conforme há um aumento de densidade de corrente as respostas eletroquímicas diminuem (WEI et al., 2011; DAVOGLIO et al., 2018).

Embora os óxidos eletrodepositados em maior tempo tenham uma maior massa, as reações eletroquímicas ocorrem na superfície do eletrodo, o eletrólito não consegue as interações com os sítios ativos, sendo assim incapaz de contribuir com o aumento de capacitância; tais considerações também são mencionadas nos trabalhos de Xi et al. (2017) e Dai et al. (2020).

Tomando como ponto de referência os resultados obtidos no estudo, que os óxidos obtidos em menor tempo apresentaram resultados melhores do que os de 1200 s, ambas as condições obtiveram resultados interessantes, pois se torna válido fazer comparações com outros resultados já relatados recentemente (QI et al., (2019), ZHU et al., (2018); TANGGAMJANAVALUKUL et al., (2018)), onde são usadas outras condições de obtenção bem como métodos, substratos, reagentes precursores e outros fatores experimentais.

Por exemplo, Qi et al. (2019), obtiveram o MnO_2 a partir de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ usando o método de eletrofiação a 5 mA, e os autores reportaram a capacitância específica de 441 F.g^{-1} a 2 A.g^{-1} na presença do eletrólito de Na_2SO_4 a 1 mol.L^{-1} . No trabalho realizado por Zhu et al. (2018), estes relataram a síntese de MnO_2 por via hidrotermal usando o KMnO_4 como precursor e a sua capacitância foi de 154 F.g^{-1} em uma densidade de corrente de 1 A.g^{-1} com o uso do sulfato de lítio Li_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

No relato feito por Tanggamjanavalukul et al. (2018), os autores adotaram o método hidrotermal para a obtenção do óxido de manganês a partir da solução acetato de manganês, e obtiveram 154 F.g^{-1} em 1 A.g^{-1} adotando o Na_2SO_4 a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Aghazadeh et al. (2016), sintetizaram o MnO_2 a partir da solução de 5 mM de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ usando a corrente de 2 mA.cm^{-2} sobre a placa de platina, para a performance eletroquímica foi usado o eletrólito de Na_2SO_4 a 1 mol.L^{-1} , e o material alcançou a capacitância de 242 F.g^{-1} à densidade de corrente de 2 A.g^{-1} .

Esses exemplos corroboram a viabilidade do método e do procedimento adotado neste trabalho para a obtenção dos materiais de MnO_2 , bem como a potencialidade deste material em tecido de carbono para aplicações em eletrodos para supercapacitores.

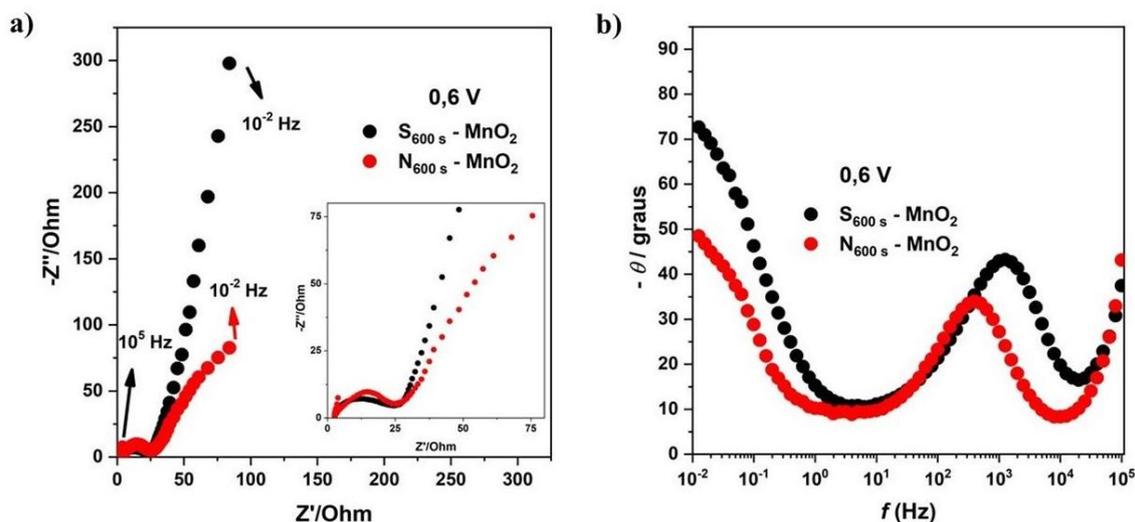
5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos Materiais de MnO_2 Oriundos dos Precursores de Sulfato e Nitrato de Manganês.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), como já mencionada anteriormente, é uma técnica de caracterização eletroquímica muito útil, a qual permite estudar os diferentes comportamentos dos materiais associados com a sua capacitância e resistência. Nas Figuras 26 e 27 encontram-se representadas as impedâncias dos MnO_2 obtidos em 600 e 1200 s dos precursores de sulfato e nitrato de manganês, pelas análises de EIE, pode-se observar que os comportamentos para todas as amostras são típicos de

materiais capacitivos e materiais do tipo bateria tem comportamento similar (SHI et al., (2021); ZHANG et al., (2013); COSTA et al., (2020)). Vale frisar que todos os parâmetros de interesse das parcelas dos diagramas de Nyquist e Bode dos eletrodos de MnO_2 , foram obtidos por meio do programa Nova, versão 2.14, e estão listados na Tabela 8.

Na Figura 26 a), são apresentados o plano de Nyquist dos eletrodos $\text{S}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$ e $\text{N}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$ analisados no potencial de 0,6 V em ambos os materiais. Notou-se que na região de alta frequência (10^5), iniciou-se a formação do semicírculo, antes de formar o semiarco e a R_e do $\text{S}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$ e $\text{N}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$ obtidas foram de 2,68 e 6,85 Ω , respectivamente. A presença do semicírculo está relacionada ao processo de resistência de transferência de cargas, ou seja, a dificuldade em que o eletrólito tem em atingir os sítios ativos dos materiais e ir para o seio da solução eletrolítica (LASIA, 2001; TABERNA; SIMON; FAUVARQUE, 2003).

Figura 26. Gráfico de Nyquist a) $\text{S}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$; $\text{N}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$ e Bode b) $\text{S}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$; $\text{N}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

Inerente as regiões de frequências médias, calculou-se as frequências de relaxações (f_c). Esse parâmetro é relacionado há troca iônica entre os íons do eletrólito e os sítios ativos do material, promovendo assim uma melhor resposta em termos de desempenho eletroquímico (DUPONT; DONNE, 2014; HEERMAN, TARALLO, 1999; NASCIMENTO et al., 2020).

Tabela 9. Parâmetros calculados a partir dos gráficos de Nyquist e Bode.

Dados a partir dos gráficos da EIE				
Amostras	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	f_c (Hz)	- Θ (°)
S _{600s} -MnO ₂	2,68	24,51	400	73,60
N _{600s} -MnO ₂	6,85	33,60	1200	49,12
S _{1200s} -MnO ₂	2,67	25,10	630	73,49
N _{1200s} -MnO ₂	2,83	36,82	1250	64,73

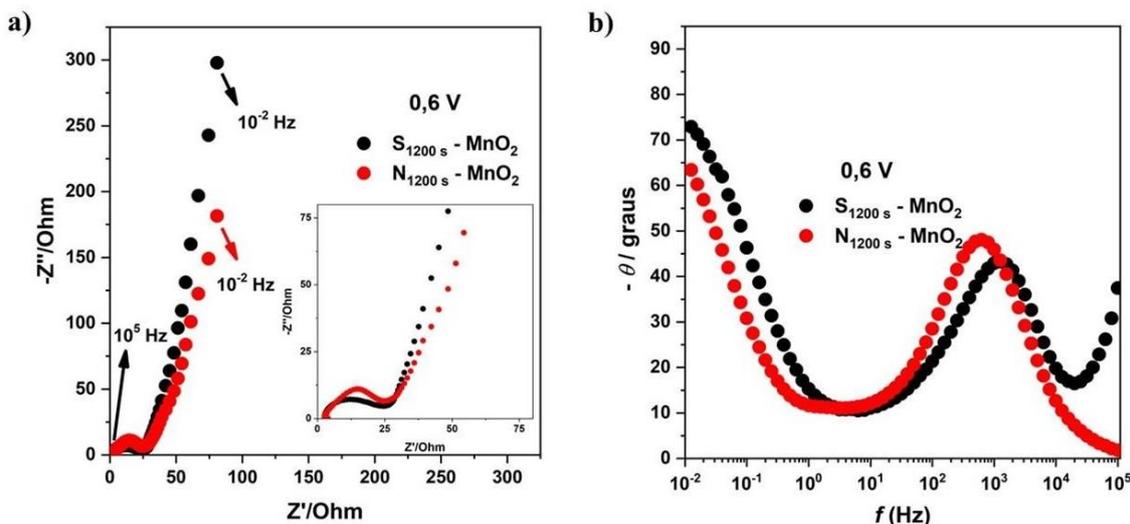
Fonte: Do autor.

A frequência de relaxação (Tabela 9) dos óxidos de S_{600 s}-MnO₂ e N_{600 s}-MnO₂, alcançaram valores próximos de 400 e 1200 Hz, nessa ordem, sendo que o MnO₂ oriundo do nitrato obteve o valor de f_c assim tendo uma maior resistência iônica entre os materiais realizados em 600 s. Ao analisar o comportamento de Bode (Figura 26 b)) doseletrodos S_{600 s}-MnO₂ e N_{600 s}-MnO₂ as representações dos ângulos de fases (- θ) o S_{600 s}-MnO₂ resultou em 73,60 ° e o N_{600 s}-MnO₂ obteve 49,12 °, esses ângulos resultantes, confirmam que nos óxidos não há a resistência de Warburg.

Essa resistência é típica de materiais, em que ocorrem processos redox que têm a predominância difusional, embora os eletrodos obtidos nesse estudo apresentaram reações de oxirreduções, não foram observados regimes difusionais nos S_{600 s}-MnO₂ e no N_{600 s}-MnO₂. Assim sendo, o material oriundo de sulfato de manganês tem propriedades pseudocapacitivas melhores quando comparado a base de nitrato manganês.

Na Figura 27 a), apresenta o plano de Nyquist dos eletrodos S_{1200 s}-MnO₂ e N_{1200s}-MnO₂. A R_e do S_{1200 s}-MnO₂ e N_{1200 s}-MnO₂ foram de 2,67 e 2,83 Ω , nessa ordem. O semicírculo formado, corresponde ao comportamento resistivo que é relacionado com a resistência do bulk do material e a resistência interna do eletrodo. As R_{tc} dos S_{1200 s}-MnO₂ e N_{1200 s}-MnO₂ foram de 25,10 e 36,82 Ω , respectivamente.

Figura 27. Gráfico de Nyquist a) $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$; $N_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e Bode b) $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$; $N_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

A frequência de relaxação (f_c) (Figura 27 a)) dos óxidos de $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $N_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, alcançaram valores aproximados de 630 e 1250 Hz, nessa ordem, obtendo resistências ôhmicas de 25,10 e 36,82 Ω , por essa ordem. No gráfico de Bode para os óxidos de $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $N_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, (Figura 27 b)), os materiais obtiveram as representações dos ângulos de fases em 73,49 $^\circ$ e 64,73 $^\circ$, respectivamente, tais comportamentos de Bode são análogos aos materiais obtidos em 600 s.

A partir das observações da EIE, pelos gráficos de Nyquist para os materiais oriundos do sulfato para ambos os tempos de deposição, eles obtiveram comportamentos melhores, ou seja, melhores desempenhos pseudocapacitivos quando comparados com os materiais óxidos oriundos de nitrato, embora os materiais a partir de sulfato, tenham apresentados os semicírculos menores, sendo que via cálculo foram confirmados, que a f_c dos MnO_2 a partir de sulfato tenham comportamentos de atividade iônica melhor que as sínteses obtidas por nitrato.

Tanto que o parâmetro (f_c) pode-se relacionar com os comportamentos de pseudocapacitâncias observados das análises de voltametria cíclica e carga-descarga galvanostática. Já nas observações realizadas nos comportamentos obtidos por Bode o ângulo de fase, está relacionado aos processos cinéticos que ocorrem nos MnO_2 , e pelas análises realizadas concluímos que o precursor de sulfato de manganês é o melhor sal,

pois os materiais formados a partir desse sal apresentaram os ângulos de fases maiores que nitrato.

5.3 Comportamentos de Capacitância de Potência Complexa dos Materiais de MnO_2 Obtidos via Sulfato de Manganês.

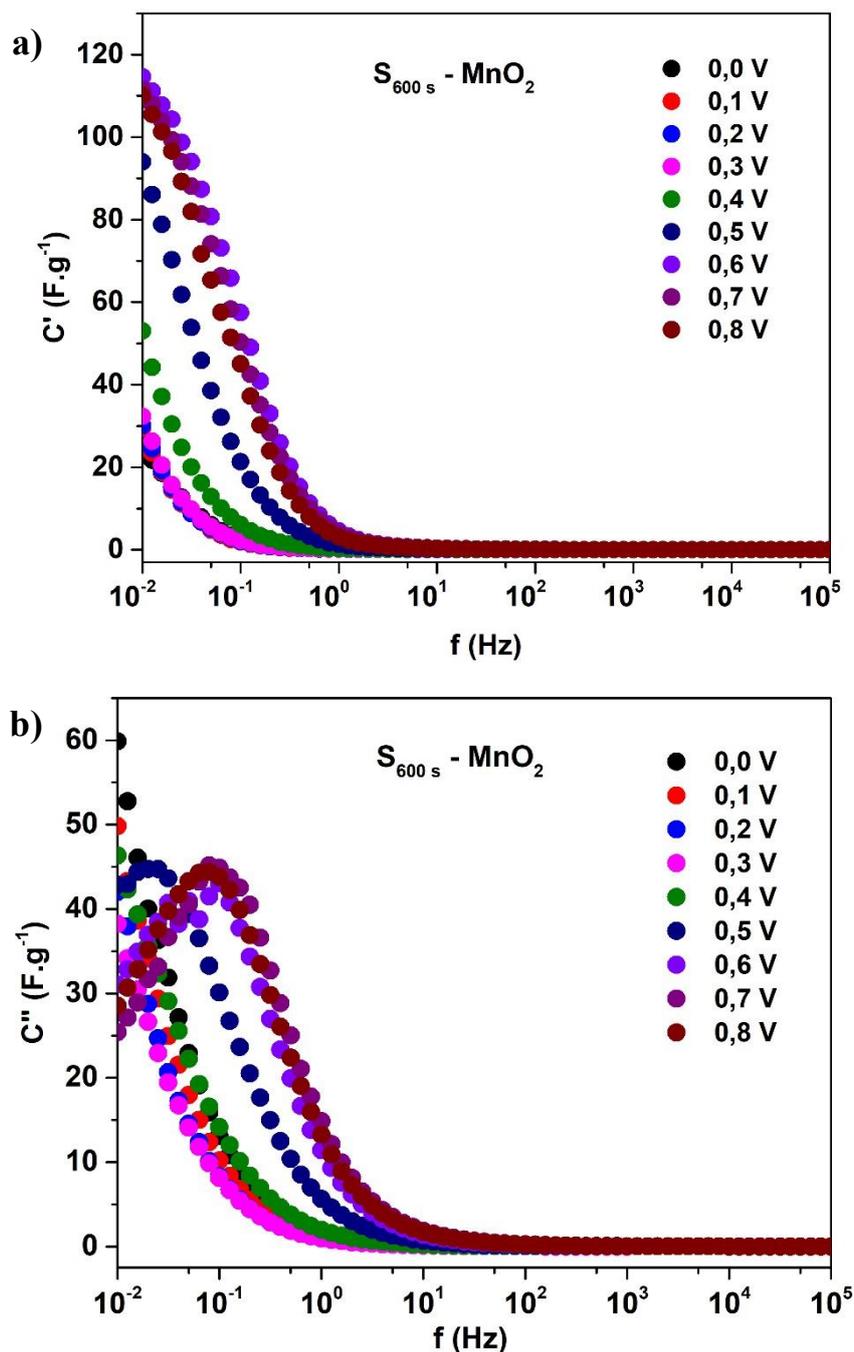
A partir dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica, foram calculados os comportamentos de capacitância complexa, conforme mostrado na seção 1.5.4 pelas Equações (05) e (06), as regiões real e imaginária da capacitância complexa, para os óxidos $\text{S}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$ e $\text{S}_{1200\text{s}}\text{-MnO}_2$, já que esses materiais foram os que obtiveram as melhores respostas eletroquímicas. O estudo de capacitância complexa permite avaliar melhor as regiões de baixa frequência e a resposta capacitiva dos materiais (YANG et al., 2013; OZ et al., 2016).

As Figura 28 a) e b) representam as variações da parte real e imaginária da capacitância em função da frequência, as análises foram feitas na mesma janela de potencial da VC e CDG. Na Figura 28 a), podemos observar às capacitâncias complexas dos potenciais de $\text{S}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$, cuja parte real $C'(\omega)$ muda a partir de 10^0 a 10^{-2} Hz, à medida que a frequência vai diminuindo, capacitância do material tende aumentar, como é apresentado no gráfico de $C'(\omega)$ em função da frequência (Hz).

A partir, das frequências maiores que 10^0 Hz, ainda foi visto que as capacitâncias da parte real da janela de potencial do $\text{S}_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$ permanece constante. Nos materiais pseudocapacitivos, são esperados que as capacitâncias de $C'(\omega)$ ocorram em frequências baixas, pois há mais tempo para que haja interações dos sítios ativos do material com o eletrólito (COSTA et al., 2020; NAVALPOTRO et al., 2018).

A parte imaginária $C''(\omega)$ como nota-se na Figura 28 b), que representa a energia irreversível dissipada no sistema, sendo associada aos processos de relaxamento durante o transporte de íons, a constante do tempo de relaxamento é $\tau_0 = \frac{1}{2f\pi}$.

Figura 28. a) Capacitância complexa parte real $C'(\omega)$ e b) Capacitância complexa parte imaginária $C''(\omega)$ do $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

Notou-se que os potenciais de 0,0 a 0,4 V, não houve formação de um pico característico em dada frequência, já nos potenciais 0,5 a 0,8 V, foram observados picos e esses, são associados ao duplo efeito de componentes resistivos que dissipam energia por perda ôhmica e componentes capacitivos que armazenam energia elétrica, de forma concomitante (NAVALPOTRO et al., 2018).

Na Tabela 10, são mostrados os valores de τ_0 , cujo potencial de 0,6 V apresentou o menor valor, e os valores de capacitância na parte real $C'(\omega)$, cujo potencial que alcançou a maior capacitância também foi em 0,6 V.

Tabela 10. Parâmetros eletroquímicos do $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$, calculados a partir da capacitância complexa.

Potenciais (V)	C' (F.g ⁻¹)	τ_0 (s)
0,0	25,69	***
0,1	32,44	***
0,2	29,75	***
0,3	30,03	***
0,4	53,24	***
0,5	94,19	7,96
0,6	114,06	1,60
0,7	112,10	1,77
0,8	110,50	2,27

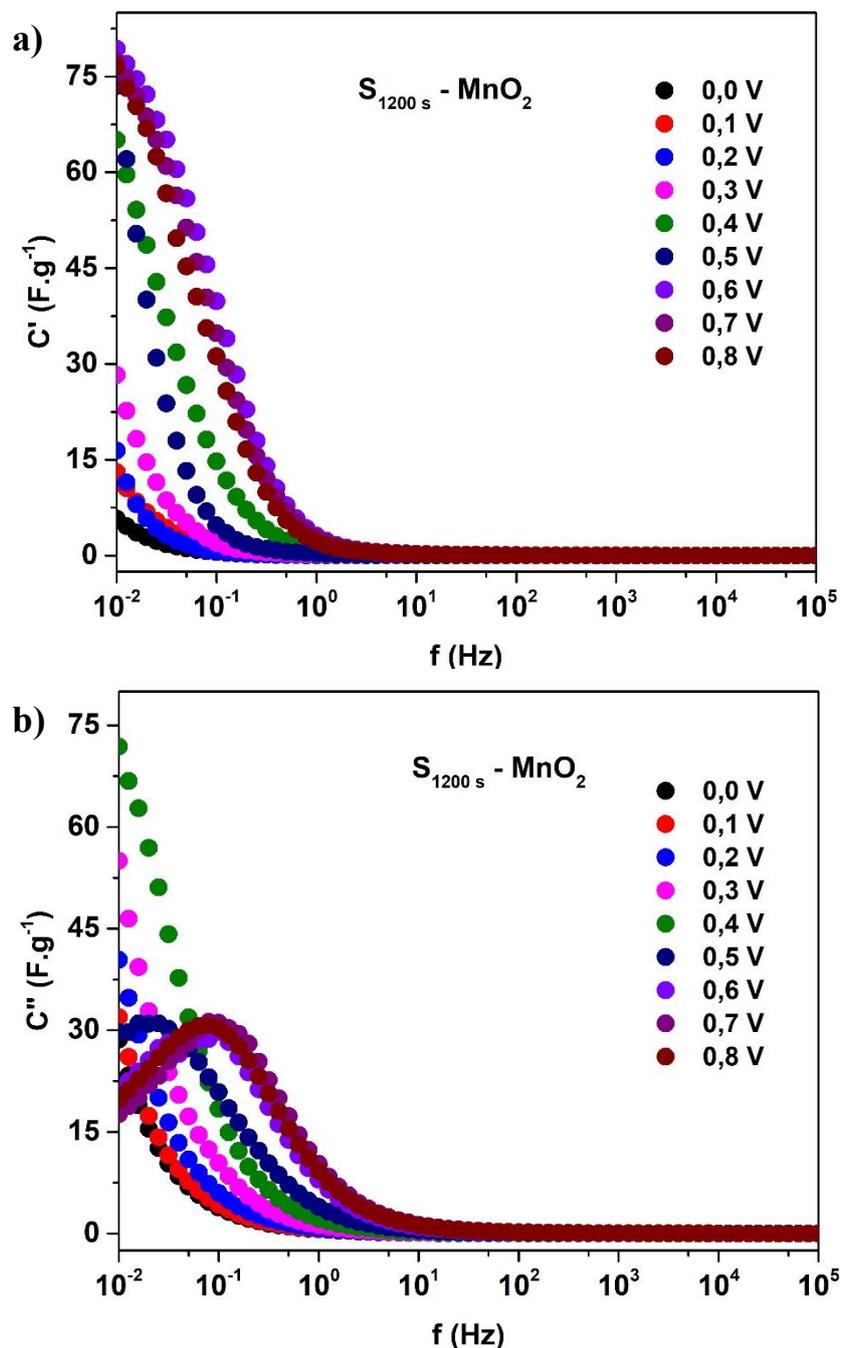
Nota: *** Não obteve resposta

Fonte: Do autor.

Para o óxido $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ também teve o seu comportamento em capacitância complexa observado, como é exposto nas Figuras 30 a) e b), que representam as variações da parte real e imaginária da capacitância em função da frequência da janela de potencial que foram analisadas a VC e CDG.

Na Figura 29 a), são apresentadas às capacitâncias complexas do $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, o seu comportamento é similar ao observado no $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$, sendo que a parte real $C'(\omega)$ a mudança a começar ocorrer de 10^0 a 10^{-2} Hz, à medida que a frequência vai diminuindo, a capacitância do material tende a aumentar, como é apresentado no gráfico de $C'(\omega)$ em função da frequência, já a partir de 10^0 Hz, as capacitâncias da parte real dos potenciais analisados de $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ estes permanecem constantes.

Figura 29. a) Capacitância complexa parte real $C'(\omega)$ e b) Capacitância complexa parte imaginária $C''(\omega)$ do $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

Já na parte imaginária $C''(\omega)$ presente na Figura 29 b) o $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ também, observou-se comportamento parecido com o material de $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$, contudo, os picos formados nos potenciais 0,5 a 0,8 V alcançaram capacitâncias imaginárias menores quando comparado com o $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e nos potenciais 0,0 a 0,4 V, não obtiveram as formações dos picos na $C''(\omega)$.

A Tabela 11, mostramos os valores de τ_0 , sendo que o potencial de 0,6 V apresentou o menor valor, e os valores de capacitância na parte real $C'(\omega)$, cujo potencial que alcançou a maior capacitância foi em 0,6 V, assim como observado no $S_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$.

Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos do $S_{1200\text{s}}\text{-MnO}_2$, calculados a partir da capacitância complexa.

Potenciais (V)	C' (F.g ⁻¹)	τ_0 (s)
0,0	5,79	***
0,1	13,10	***
0,2	16,43	***
0,3	28,35	***
0,4	65,05	***
0,5	73,32	7,96
0,6	79,59	1,60
0,7	77,25	1,99
0,8	76,68	2,27

Nota: *** Não obteve resposta

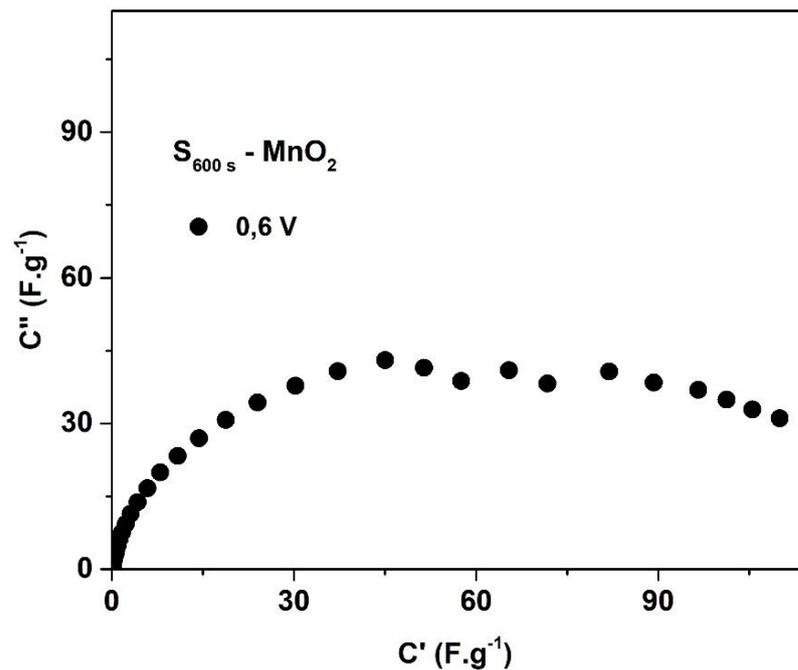
Fonte: Do autor.

Observando os comportamentos de capacitância complexa pode-se distinguir os mecanismos que possibilitam o armazenamento para os óxidos metálicos adotados para a análise. De acordo, com Navalpotro et al. (2018), os processos redox e capacitivos que ocorrem no material, acontecem em diferentes frequências e, esses são dependentemente influenciados pelas frequências.

O eletrodo de $S_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$, obteve $C'(\omega)$ maior ao comparar com o $S_{1200\text{s}}\text{-MnO}_2$ para todos os potenciais, esse comportamento é atribuído devido os aspectos morfológicos que os materiais distingui entre si, contudo as frequências (Hz) para obterem tais valores são similares, tanto que os resultados de τ_0 de 0,5, 0,6 e 0,8 V, são idênticos entre o $S_{600\text{s}}\text{-MnO}_2$ e $S_{1200\text{s}}\text{-MnO}_2$, esses comportamentos indicam que a cinética da reação redox é menor que a dos fenômenos capacitivos, para ambos materiais,

contudo em 0,6 V nas duas condições estudadas a τ_0 foi menor, indicando que as reações neste potencial acontecem de forma rápida.

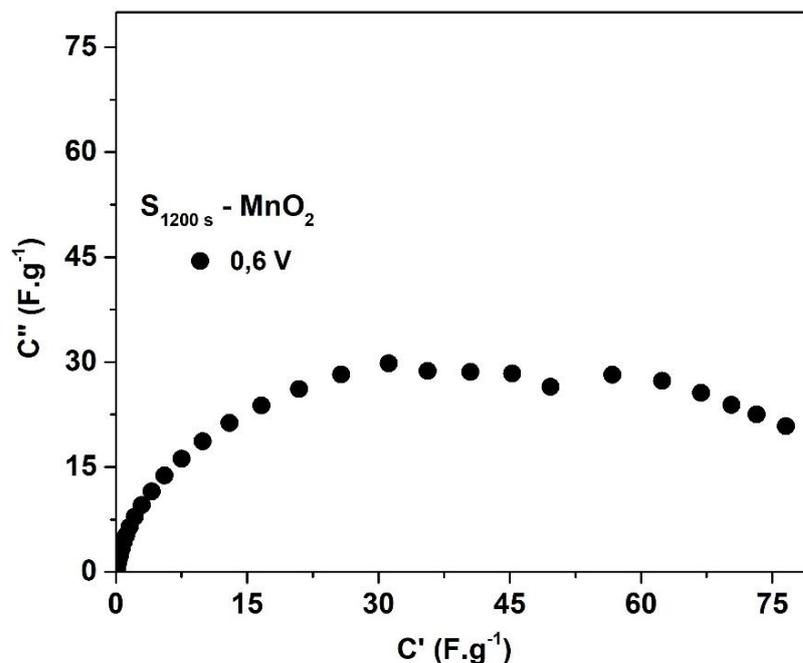
Figura 30. Comportamentos de $C'(\omega)$ vs $C''(\omega)$ de a) $S_{600s}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

Ainda através dos resultados de capacitância complexa, as respostas capacitivas em baixa frequência foram avaliadas em termos das funções $C'(\omega)$ vs $C''(\omega)$. Este comportamento pode-se associar ao processo de difusão iônica e a capacitância estática (armazenamento de carga) que o material pode apresentar (GUTIERREZ et al., 2017; PATIL et al., (2015)). Para análise foi adotado o potencial de 0,6 V para o $S_{600s}\text{-MnO}_2$ e $S_{1200s}\text{-MnO}_2$, conforme as Figura 30 a) e Figura 31, já que neste ponto τ_0 em ambos os materiais a constante de relaxação foi menor.

Figura 31. Comportamentos de $C'(\omega)$ vs $C''(\omega)$ de a) $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

As formações de $C'(\omega)$ vs $C''(\omega)$ para os $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ são observadas nas Figura 30 e Figura 31. Foram observados que houve as formações dos semicírculos nos materiais, e estas formações caracterizam que há contribuições difusionais e não-faradaicas ocorrendo em valores intermediárias e de baixa frequência, refere-se também que nos potenciais analisados não há o controle de transferência de elétrons.

As diferenças de $34,47\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ entre o precursor de sulfato de manganês dos óxidos para os tempos de 600 e 1200 s respectivamente, expõe que o material com maior capacitância em baixa frequência (10^{-2} Hz), tem melhor interatividade de transporte iônico entre o eletrodo/eletrólito. Tal comportamento também torna possível afirmar que o $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ apresentou o melhor desempenho capacitivo a baixa frequência que o $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, cujo referidos potenciais os materiais têm o seu comportamento mais capacitivo, já que pelos cálculos de $C'(\omega)$, pode-se observar tal desempenho.

Visto isso, de forma análoga à capacitância complexa, os dados de EIE podem ser estudados em condições de potência complexa, podendo ser interpretado por ponto de vista do sistema elétrico Costa et al. (2020). Os cálculos são realizados de acordo com o exposto na seção 1.5.5 pelas Equações (08) e (09) com as regiões real e imaginária da capacitância complexa, cuja medida do fluxo de potência é conhecida como potência real

ou potência ativa, e cuja parte da potência devido à energia armazenada é a potência imaginária ou reativa.

Pois, materiais com propriedades capacitivas oscilam entre os estados resistivos puros em altas frequências e estados capacitivos puros em baixas frequências (AGUILERA et al., 2018). Nestes gráficos são observados os parâmetros que são as potências ativa $P(\omega)$ e reativa $Q(\omega)$, a sua intercessão de $|Q/S| = |P/S|$, corresponde ao estado em que o eletrodo libera as energias armazenadas com mais eficiência, esse ponto representa no sistema o momento em que o material deixa de ser resistivo e se torna capacitivo (TARBENA; SIMON; FAUVARQUE, 2003).

Nas Figura 31 e Figura 32 são apresentadas as potências ativas e reativas normalizadas em função da frequência, para os óxidos de $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$, nessa ordem. Os parâmetros forma calculados a partir das potências complexas, e os comportamentos eletroquímicos mais capacitivos estão dispostos na Tabela 12, o ponto calculado para os materiais foi intercessão de $|Q/S| = |P/S|$, nesse intercepto foi aferido a constante do tempo de relaxação, $\tau_0 = \frac{1}{2f\pi}$.

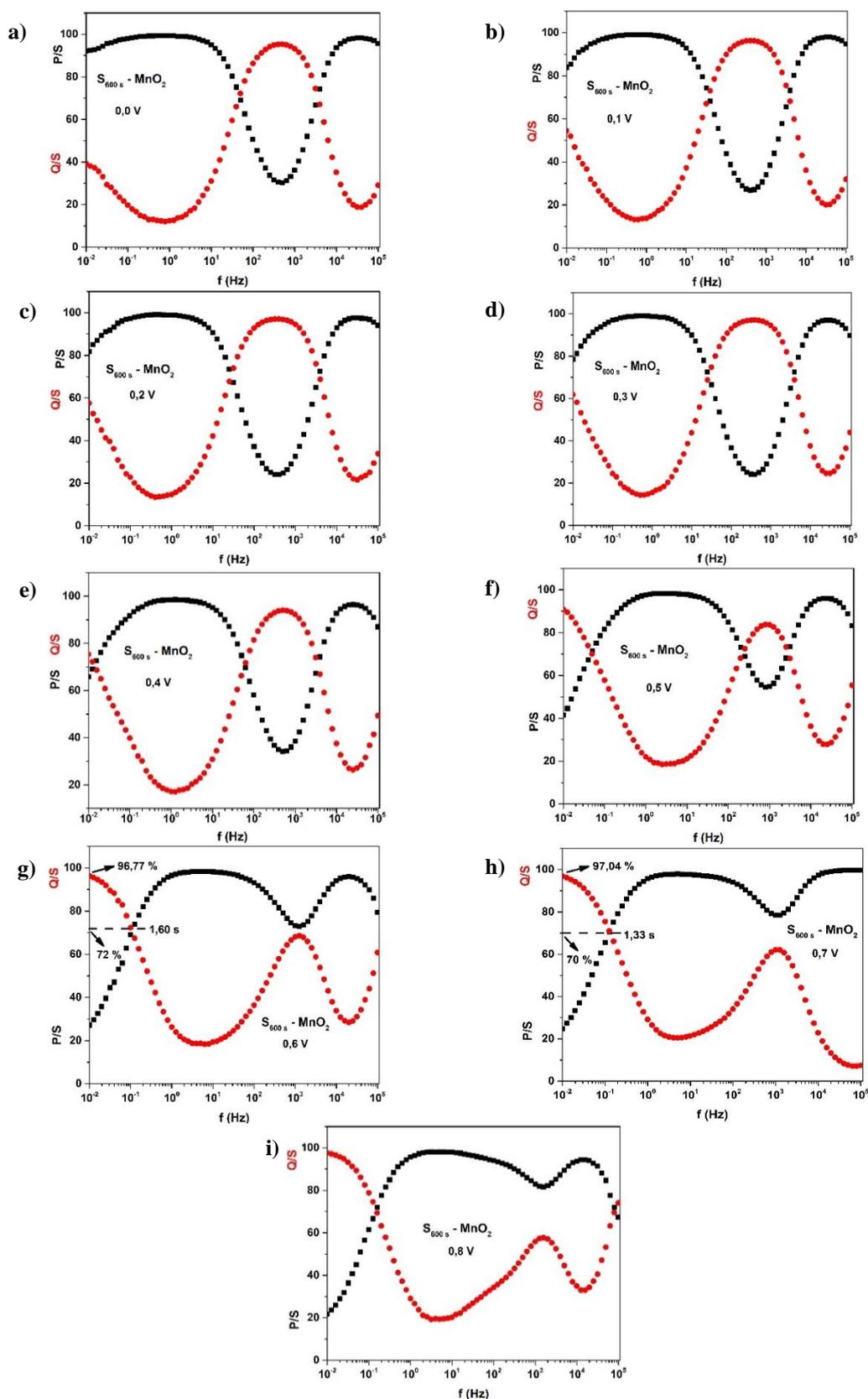
Tabela 12. Parâmetros eletroquímicos do $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ calculados a partir da potência complexa.

Eletrodos	Potenciais (V)	τ_0 (s)	$Q/S = P/S$ (%)	Capacitivo (%)
$S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$	0,6	1,60	72	96,77
	0,7	1,33	70	97,04
$S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$	0,6	1,60	68,85	97,00
	0,7	1,25	70	97,29

Fonte: Do autor.

Pelos cálculos de potência complexa, foram realizados os estudos de potenciais do $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ (Figura 32), e resultaram em diferentes comportamentos com a variação da janela de potencial, pois nos potenciais de 0,0 a 0,3 V e 0,8 V, pode-se notar que há dois pontos de interseções, já em 0,4 e 0,5 V apresentaram três pontos de interseções, ou seja, ocorreu mais de um ponto em que o material, passando de resistivo para capacitivo.

Figura 32. Potência complexa, potência ativa $P(\omega)$ e reativa $Q(\omega)$ $S_{600s}-MnO_2$.



Fonte: Do autor.

Ao observar os comportamentos de potência complexa dos potenciais 0,6 e 0,7 V, são vistos que houve apenas um ponto de interseção de $|Q/S| = |P/S|$, e constante do tempo de relaxação, τ_0 , coincidiu com o cálculo feito na capacitância complexa para 0,6 V, sendo de 1,60 s, enquanto em 0,7 V a τ_0 obtida foi de 1,33 s.

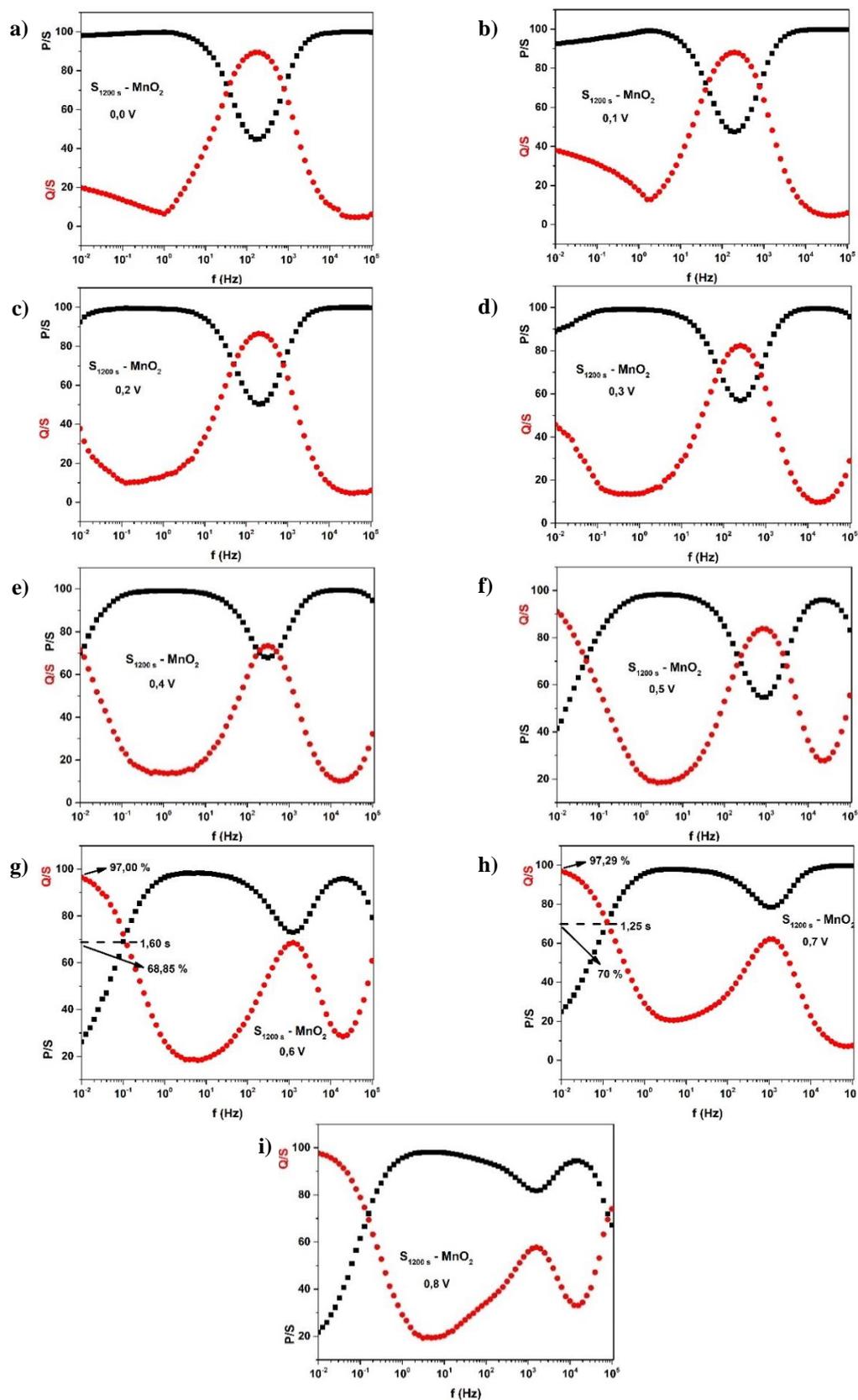
Contudo, o potencial de 0,7 V a τ_0 não coincidiu ao resultado alcançado em $C''(\omega)$, cabe salientar que o intercepto de $|Q/S| = |P/S|$, corresponde o momento em que o sistema deixa de ser resistivo para capacitivo de forma mais eficiente. Ressalta-se ainda, que pode-se afirmar mediante aos resultados que para os parâmetros de 0,6 e 0,7 V, não ocorre controle difusional no material, e assim apresentam-se os parâmetros mais capacitivos do $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$.

De forma análoga a Figura 33, são expostos os comportamentos das potências ativas e reativas normalizadas, do estudo de potencial para o óxido de $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$. Os parâmetros eletroquímicos, também foram calculados a partir das potências complexa e, na Tabela 12 estão dispostos os pontos calculados da τ_0 sob a intercessão de $|Q/S| = |P/S|$, em que têm os aspectos mais capacitivos.

Ao analisarmos os comportamentos de potência complexa do $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ na Figura 33, foi observado aspectos similares, quando comparados a Figura 32. Pois, nos potenciais 0,0 a 0,3 V e 0,8 V, também foram notados que houve dois pontos de interseções, já em 0,4 e 0,5 V apresentaram três momentos de intercepto, ou seja, há três processos de transferência cargas, ocorrendo em baixas, médias e altas frequências.

Por assim, estes parâmetros anteriormente relatados, apresentam, a liberação de energia armazenada e potência ao sistema, alcançado resultados similares aos potenciais de $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$, sendo que as fundamentações para os referidos desempenhos já foram comentadas no trabalho.

Figura 33. Potência complexa, potência ativa $P(\omega)$ e reativa $Q(\omega)$ $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$.



Fonte: Do autor.

Outra observação similar do $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ (Figura 32) para $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ (Figura 33) são os potenciais 0,6 e 0,7 V, cujos obtiveram apenas um ponto de intercepção de $|Q/S| = |P/S|$, e a constante do tempo de relaxação, τ_0 de 1,60 s, coincidiu com o cálculo feito na capacitância complexa para 0,6 V, e também idêntico com o $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$, já em 0,7 V a τ_0 obtida foi de 1,25 s, contudo o potencial de 0,7 V a τ_0 não foi coincidente ao resultado alcançado em $C''(\omega)$, mas é válido salientar que o interceptode $|Q/S| = |P/S|$, corresponde o momento em sistema deixa de ser resistivo para capacitivo de modo mais eficaz.

Ainda ao observamos nas Figuras 32 e 33 as interseções das potências ativas e reativas normalizadas, nos potenciais de 0,6 e 0,7 V do $S\text{-MnO}_2$, em 600 s quanto 1200 s, os interceptos foram de maiores que 68%, para ambos os tempos de eletrodeposição, sendo que a eficiência, é medida em porcentagem o qual material alcança o seu comportamento capacitivo máximo em função da variação com a frequência e pelas respostas obtidas por $|Q/S| = |P/S|$.

Com isso pôde-se averiguar que o $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ em 0,6 e 0,7 V, as suas potências reativas normalizadas $|P/S|$ foram de 96,77 e 97,04%, respectivamente, enquanto o $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ os valores foram 97,00 e 97,29 % nesta ordem. Pelos valores obtidos de energia reativa os óxidos, apresentam-se bons materiais para eletrodos visando a aplicação de capacitores eletroquímicos, sendo que o pela presente análise o tempo de deposição do óxido cerâmico não traz grande influência no desempenho do material, cujo a diferença entre $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$ e $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ é ínfima.

Vale salientar que o substrato (tecido de carbono) usado nas formações de MnO_2 não influenciou os desempenhos eletroquímicos, sendo que tal relato foi feito por Feng et al. (2018) e Qi et al. (2019). Pelos estudos de potência complexa aplicada no trabalho, os valores para a τ_0 foram idênticos para o potencial de 0,6 V tanto para o $S_{600\text{ s}}\text{-MnO}_2$, quanto $S_{1200\text{ s}}\text{-MnO}_2$ devido aos interceptos das $|Q/S| = |P/S|$, sendo as intercessões obtidas são foram maiores que 68 %, e as $|P/S|$ dos dois óxidos de manganês resultaram em valores superiores a 96,50% das suas energias reativas, já o parâmetro de 0,7 V em ambos os materiais para as energias reativas $|P/S|$ resultaram maiores que 97 %.

CONCLUSÕES

Neste trabalho no sentido geral, podemos ressaltar que o MnO_2 via eletrodeposição usando o método de deposição anódica, adotando precursores catiônicos Mn^{2+} , usando como substrato o tecido de carbono nos tempos de 600 e 1200 s de eletrodeposição, em que resultou ser um parâmetro fundamental nas sínteses dos óxidos de S- MnO_2 e N- MnO_2 . Essa variável exerceu uma forte influência nas características morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos materiais obtido.

Quando observados os aspectos morfológicos dos materiais depositados em tecido de carbono, resultaram em materiais em formatos de *nanorods*. Já na caracterização de DRX, foi possível constatar que os materiais obtidos são óxidos cerâmicos, bem como a sua fase em todas as condições estudo foi o γ - MnO_2 . As diferenças morfológicas e cristalinas foram determinantes nas análises eletroquímicas, pois pelas técnicas de VC o S- MnO_2 obteve perfis voltamétricos melhores que o N- MnO_2 devidos às cargas anódica e catódica mensuradas e a quantidade de material resultante nos eletrodos.

Já através dos testes de CDG também foram observados que os resultados em termos de capacitância específica (F.g^{-1}), também apresentaram desempenhos melhores para o S- MnO_2 . Pelas análises de EIE, os gráficos de Nyquist dos materiais de S- MnO_2 , expuseram atividades iônicas melhores ao comparados com os óxidos de N- MnO_2 . Nos comportamentos por Bode, os processos cinéticos nos S- MnO_2 , também apresentaram desempenhos superiores ao N- MnO_2 .

A partir dos dados de EIE foi desenvolvido os cálculos de capacitâncias complexa, sendo que foram notadas similaridades entre os tempos de deposições adotados, ao que se refere à $C'(\omega)$ os processos redox e capacitivos que os materiais têm, já o $C''(\omega)$ prediz a energia dissipada do sistema, o potencial de 0,6 V, apresentou a maior capacitância ativa e o processo de τ_0 idênticos em 1,60 s.

Nos desempenhos em termos de potências complexas os interceptos das curvas $|Q/S| = |P/S|$ ocorreram acima de 68 %, e as $|P/S|$ de S_{600 s}- MnO_2 e S_{1200 s}- MnO_2 resultaram em valores superiores a 96,50 %, a partir desses resultados esses materiais têm elevada atratividade para aplicação em eletrodos para dispositivos de armazenamento de energia, sendo válido salientar que o substrato adotado no trabalho além de ser flexível, em termos de manuseio, também não promove alterações de comportamento eletrônico nos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFIF, A. et al. Advanced materials and Technologies for hybrid supercapacitors for energy storage—A review. **Journal of Energy Storage**. v. 25, p. 100852, 2019.

AFONSO, J.C. Manganês no Brasil: Descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica. **Química Nova**. v. 42, p. 1172–1183, 2019.

AGHAZADEH, M. et al. Facile preparation of MnO₂ nanorods and evaluation of their supercapacitive characteristics, **Applied Surface Science**, v. 364, p. 726–731, 2016.

AGUDOSI, E.S. et al. Optimisation of NiO electrodeposition on 3D graphene electrode for electrochemical energy storage using response surface methodology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 822, p. 114992, 2021.

AGUIAR, P.C.M. et al. Estudo da eletrodeposição do hidróxido de colbato aplicado a supercapacitores. **JCEC/ REQ2**. v. 3, p. 696–704, 2017.

AGUILERA, L; et al. Influence of the deposition temperature on the properties of electrodeposited nickel hydroxide films: A study performed by EIS. **Materials Science and Engineering B**. v. 238–239, p. 1–6, 2018.

AN, T; Cheng, W. Review: Recent progress in stretchable supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 6, p. 15478–15494, 2018.

AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. Pseudocapacitive oxide materials for high- rate electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 7,p. 1597–1614, 2014.

BADWAL, S.P.S. et al. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. **Frontiers in Chemistry**. v. 2, p. 1–28, 2014.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2nd ed., New York. **John Wiley & Sons**, p. 554, 2001.

BONACCORSO, F. et al. Review: Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. **Science**. v. 347, p. 1–9, 2015.

CAKICI, M.; REDDY, K.R.; MARROQUIN, F.A. Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like MnO_2 structured electrodes. **Chemical Engineering Journal**. v. 309, p. 151–158, 2017.

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

CHERUSSERI, J. et al. Flexible supercapacitor electrodes using metal-organic frameworks. **Nanoscale**. v. 12, p. 17649–17662, 2020.

CHOI, C. et al. Elastomeric and dynamic MnO_2/CNT core-shell structure coiled yarn supercapacitor. **Advanced Energy Material**. v. 6, p. 1502119, 2016.

CHOU, S.; CHENG, F.; CHEN, J. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured $\gamma\text{-MnO}_2$ films, **Journal of Power Sources**. v. 162, p. 727–734, 2006.

CONWAY, B.E. Electrochemical supercapacitors scientific fundamentals and technological applications. New York: **Kluwer Academic/Plenum**. p. 17, 1999.

COSTA, J.C.M. et al. Galvanostatic synthesis of MnO_2 in carbon cloth: an electrochemical impedance spectroscopy study. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 24, p. 1727–1733, 2020.

DAI, X.; ZHANG, M.; LI, J.; YANG, D. Effects of electrodeposition time on a manganese dioxide supercapacitor. **RSC Advances**. v. 10, p. 15860–15869, 2020.

DAVOGLIO, R.A. et al. Synthesis and characterization of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanoneedles for electrochemical supercapacitors. **Electrochimica Acta**. v. 261, p. 428–435, 2018.

DE CARVALHO, L.A.; DE ANDRADE, A.R.; BUENO, P.R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**. v. 29, p. 796–804, 2006.

DE SOUZA et al. Hierarchical porous carbon derived from acai seed biowaste for supercapacitor electrode materials. **Journal of Materials Science: Materials Electronics**. v. 31, p. 12148–12157, 2020.

DUAN, J.; TANG, Q. A revolution of photovoltaics: persistent electricity generation beyond solar irradiation. **Dalton Transactions**. v. 48, p. 799–805, 2019.

DUPONT, M. F.; DONNE, S. W. Nucleation and growth of electrodeposited manganese dioxide for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 219–225, 2014.

FENG, D.Y. et al. Highly loaded manganese oxide with high rate capability for capacitive. **Journal of Power Sources**. v. 396, p; 238–245, 2018.

GANESH, V.; PITCHUMANI, S.; LAKSHMINARAYANAN, V. New symmetric and asymmetric supercapacitors based on high surface area porous nickel and activated carbon. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 1523–1532, 2006.

GUAN, L.; YU, L.; CHEN G.Z. Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. **Electrochimica Acta**. v. 206, p: 464–478, 2016.

GUILLEMET, P. et al. Modeling pseudo capacitance of manganese dioxide. **Electrochimica Acta**. v. 67, p. 41–49, 2012.

GUTIERREZ, F. A. et al. Mesoscopic behaviour of multi-layered graphene: the meaning of supercapacitance revisited. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 19, p.6792–6806, 2017.

HEERMAN, L.; TARALLO, A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 470, p. 70–76, 1999.

HU, C.C.; TSOU, T.W. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide by anodic deposition. **Electrochemical Communications**. v. 4, pp. 105–109, 2002.

HUANG, M. et al. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 3, p. 21380–21423, 2015.

HUANG, W.; LI, J.; XU, Y. Nucleation and growth of porous MnO₂ coatings prepared on nickel foam and evaluation of their electrochemical performance. **Materials**. v. 11, p. 716, 2018.

IAMPRASERTKUN, P. et al. Insight into charge storage mechanisms of layered MnO₂ nanosheets for supercapacitor electrodes: In situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy. **Electrochimica Acta**. v. 249, p. 26–32, 2017.

JIANG, Y.; LIU, J. Definitions of pseudocapacitive materials: A brief review. **Energy Environmental Materials**, v. 2, p: 30–37, 2019.

JOST, K.; DION, G.; GOGOTSI, Y. Textile energy in perspective. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 2, p. 10776–10787, 2014.

JOST, K. et al. Natural fiber welded electrode yarns for knittable textile supercapacitors. **Advanced Energy Materials**. v. 5, p. 1401286, 2015.

KAZAZI, M. Effect of electrodeposition current density on the morphological and pseudocapacitance characteristics of porous nano-spherical MnO₂ electrode. **Ceramics International**. v. 44, p. 10863–10870, 2018.

KOTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**. v. 45, p: 2483–2498, 2000.

LASIA, A. Nature of the two semi-circles observed on the complex plane plots on porous electrodes in the presence of a concentration gradient. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 500, p. 30–35, 2001.

LIU, C. et al. Advanced Materials for Energy Storage. **Advanced Materials**. v. 22, p. E28–E32, 2010.

LIU, L. et al. Watchband-like supercapacitors with body temperature inducible shape memory ability. **Advanced Energy Materials**. v. 6, p. 1600763, 2016.

LIU, Y. et al. Controllable synthesis of CuS hollow microflowers structures for asymmetric supercapacitors, **Applied Surface Science**. v. 442, p. 711–719, 2018.

LOKHANDE, C.D.; DUBAL, D.P.; JOO, O.S. Metal oxide thin film based supercapacitors. **Current Applied Physics**. v. 11, p. 255–270, 2011.

LUKATSKAYA, M. R.; DUNN, B.; GOGOTSI, Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–13, 2016.

LV, H. et al. A review on nano–microstructured materials constructed by electrochemical technologies for supercapacitors. **Nano–Micro Letters**. v. 12, p. 1–52, 2020.

MA, N. et al. Effect of intercalated álcali ions in layered manganese oxide nanosheets as neutral electrochemical capacitors. **Chemical Communications**. v. 55, p. 1213–1216, 2019.

MARTINS, J.C. et al. Eletrochemical behavior of polyaniline: A study by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in low–frequency. **Solid State Ionics**. v. 346, p. 115198, 2020.

MAYNARD J.B. The chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of earth-surface environments. **Economic Geography**. v. 105, p. 535–552, 2010.

MISHRA, R.K. et al. Influence of electrodeposition modes on the electrochemical performance of MnO₂ films prepared using anionic MnO₄[–] (Mn⁷⁺) precursor. **Ceramics International**. v. 44, p. 5710–5718, 2018.

MOTE, V.D.; PURUSHOTAM, Y.; DOLE, B.N. Williamson–Hall analysis inestimation of lattice strain in nanometer–sized ZnO particles. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 6, p. 6, 2012.

NASCIMENTO, M.C. et al. Sodium sulfate influence on the electrodeposition of MnO₂ films for application in supercapacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, p. 2543–2553, 2020.

NAVALPOTRO, P. et al. Insights into the energy storage mechanism of hybrid supercapacitors with redox electrolytes by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 263, p. 110–117, 2018.

NGUYEN, T. et al. Hydrogen bubbling– induced micro/nano porous MnO₂ films prepared by electrodeposition for pseudocapacitor electrodes. **Electrochemical Acta**. v. 202, p. 166–174, 2016.

ORAZEM, M.E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. 2nd ed., **Wiley & Sons**, Hoboken, p. 22–23, 2008.

OZ, A. et al. Analysis of impedance spectroscopy of aqueous supercapacitors by evolutionary programming: finding DFRT from complex capacitance. **Solid State Ionics**. v. 288, p. 311–314, 2016.

PATIL, A.V. et al. Immittance electroanalysis in diagnostics. **Analytical Chemistry**. v. 87, p. 944–950, 2015.

PICCOLI, J. et al. Redox capacitive assaying of c–reactive protein at a peptide supported aptamer interface. **Analytical Chemistry**, v. 90, p. 3005–3008, 2018.

PORTET, C. et al. Influence of carbon nanotubes addition on carbon–carbon supercapacitor performances in organic electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 139, p. 371–378, 2005.

QI, H.; et al. Hierarchical nanocarbon–MnO₂ electrodes for enhanced electrochemical capacitor performance. **Energy Storage Materials**. v. 16, p. 607–618, 2019.

RELAKAR, B.P. et al. Effect of electrodeposition potential on surface free energy and supercapacitance of MnO₂ thin films. **Journal Electronic Materials**. v. 47, p. 2731–2738, 2018.

RUS, E.D. et al. Electrochemical behavior of electrolytic manganese dioxide in aqueous KOH and LiOH solutions: a comparative study, **Journal of the Electrochemical Society**. v. 163, p. A356–A363, 2016.

SANCHEZ, J. S. et al. Porous NiCoMn ternary metal oxide/graphene nanocomposites for high energy storage devices. **Electrochemical Acta**. v. 279, p. 44–56, 2018.

SHI, X. et al. Defective carbon nanotube forest grown on stainless steel encapsulated in MnO₂ nanosheets for supercapacitors. **Electrochemical Acta**. v. 278, p. 61–71, 2018.

SONOC, A.; JESWIET, J. A review of lithium supply and demand and a preliminary investigation of a room temperature method to recycle lithium ion batteries to recover lithium and other materials. **Procedia CIRP**. v. 15, p. 289–293, 2014.

TANGGAMJANAVALUKUL, C. et al. Charge storage mechanisms of birnessite-type MnO₂ nanosheets in Na₂SO₄ electrolytes with different pH values: *In situ* electrochemical X-ray absorption spectroscopy investigation. **Electrochimica Acta**. v. 273, p. 17–25, 2018.

TARBERNA, P. L.; SIMON, P.; FAUVARQUE, J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon–carbon supercapacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. A292–A300, 2003.

THERESE, G. H. A.; KAMATH, P. V. Cathodic reduction of different metal salt solutions Part I: synthesis of metal hydroxides by electrogeneration of base, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p. 839–543, 1998.

THOMPSON, A. J. et al. High fidelity of the compression behaviour of 2D woven fabrics. **International Journal of Solids and Structures**. v. 154, p. 104–113, 2018.

TSAI, Y. et al. An effective electrodeposition mode for porous MnO₂/Ni foam composite for asymmetric supercapacitors. **Materials**. v. 09, p. 246, 2016.

WANG, G.; LEI, Z.; JIUNAN Z. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**. v. 41, p. 797–822, 2012.

WANG, J.G. et al. Coaxial carbon nanofibers/MnO₂ nanocomposites as freestanding electrodes for high-performance electrochemical supercapacitors, **Electrochimica Acta**. v. 56, p. 9240–9247, 2011.

WEI, W. et al. Electrochemical cyclability mechanism for MnO₂ electrodes utilized as electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**. v. 186: p. 543–550, 2009.

WEI, W. et al. Morphology evolution in anodically electrodeposited manganese oxide nanostructures for electrochemical supercapacitor applications—effect of supersaturation ratio. **Electrochimica Acta**. v. 56, p. 1619–1628, 2011.

WINTE, M.; BRODD, R.J. What are batteries, fuel cells and supercapacitors?. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 4245–4270, 2004.

WU, Y.; VAN REE, T; Metal oxides in energy technologies. Amsterdam. **Elsevier**, p. 1–16, 2018.

XI, S. et al. Direct synthesis of MnO₂ nanorods on carbon cloth as flexible supercapacitor electrode. **Journal of Nanomaterials**. v. 2017, p. 1–8, 2017.

XIE, W.L. et al. Three–dimensional Ni/MnO₂ nanocylinder array with high capacitance for supercapacitor. **Results Physics**. V. 12, p. 1411–1416, 2019.

YANG, C. et al. Complex impedance with transmission line model and complex capacitance analysis of ion transport and accumulation in hierarchical core-shell porous carbons. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 160, p. H271–H278, 2013.

YE, Z. et al. Morphology controlled MnO₂ electrodeposited on carbon fiber paper for high–performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**. v. 351, p. 51–57, 2017.

YI, C.P.; MAJID, S.R. The electrochemical performance of deposited manganese oxide–based film as electrode material for electrochemical capacitor application, **Semiconductors–Growth and Characterization**, v. 7, p. 157–158, 2017.

YOUSEFI, T.; et al. Synthesis, characterization, and supercapacitor studies of manganese (IV) oxide nanowires, **Materials Science in Semiconductor Processing**.v. 16, p. 868–876, 2013.

YU, M.; et al. Manganese dióxido nanorod arrays on carbon fabric for flexible solid–state supercapacitores. **Journal Power Sources**. v. 239, p. 64–71, 2013

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery fundamentals and applications. **CRC Press, Taylor & Francis Group**, p. 151–152, 2017.

ZHANG, J. et al. Hierarchical MnO₂/activated carbon cloth electrode prepared by synchronized electrochemical activation and oxidation for flexible asymmetric supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**. v. 372, p. 1047–1055, 2019.

ZHANG, Q. et al. Nanomaterials for energy conversion and storage, **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 3127–3171, 2013.

ZHANG, Y. et al. Crystallization design of MnO₂ towards better supercapacitance, **CrystEngComm**. v. 14, p. 5892–5897, 2012.

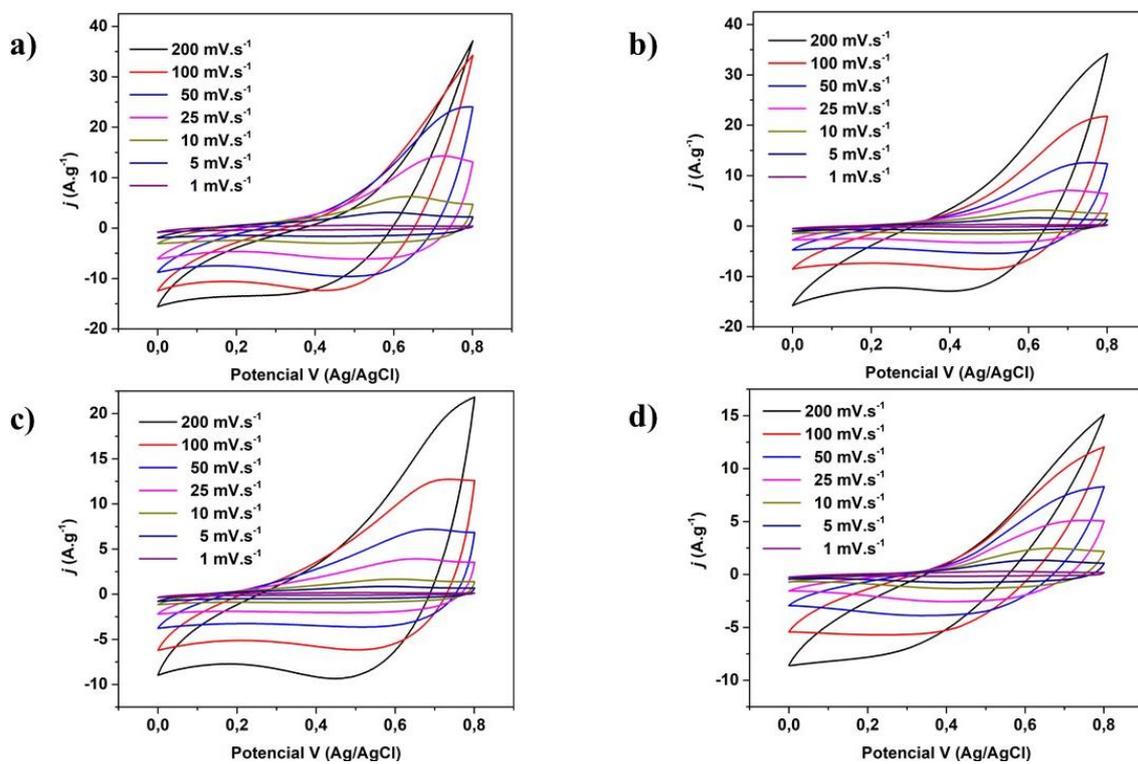
ZHAO, P. et al. Partially nitrogenized mesoporous Co₃O₄ nanoflakes as a binder-free positive electrode for high-performance flexible solid-state asymmetric supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 873, pp. 159725, 2021.

ZHU, J. et al. Facile synthesis of MnO₂ grown on nitrogen-doped carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors with electrochemical performance. **Journal of Power Sources**. v. 393, p. 135–144, 2018.

ANEXOS

Voltamtrias cíclica dos S-MnO₂ e N-MnO₂.

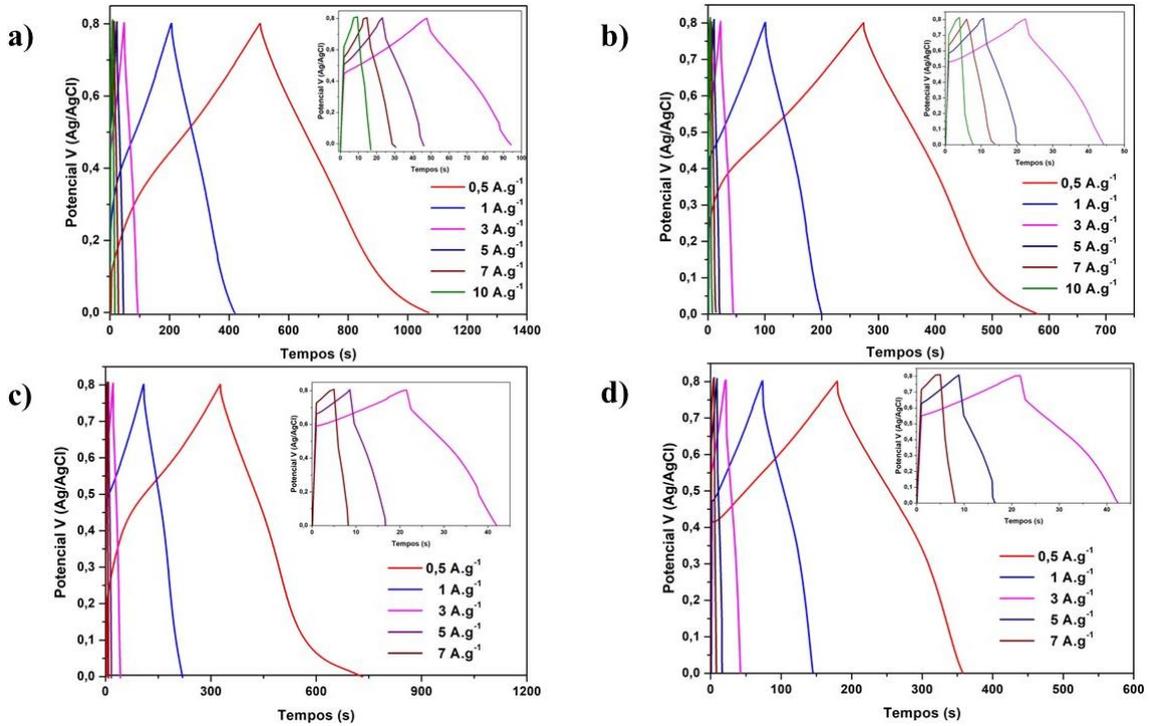
Anexo 1. Voltametria cíclica dos materiais nas velocidades de 1 a 200 mV.s⁻¹; a) S_{600 s}-MnO₂, b) N_{600 s}-MnO₂, c) S_{1200 s}-MnO₂ e d) N_{1200 s}-MnO₂.



Fonte: Do autor.

Curvas de CDG's dos dos S-MnO₂ e N-MnO₂

Anexo 2. Carga–descarga galvanostática dos materiais nas densidades de correntes de 1 a 10 A.g⁻¹; a) sulfato–MnO₂ (600 s), b) nitrato–MnO₂ (600 s), c) sulfato–MnO₂ (1200 s) e d) nitrato–MnO₂ (1200 s).



Fonte: Do autor.

RESULTADOS DA PESQUISA

Artigos resultantes do doutorado publicados:

- Galvanostatic synthesis of MnO₂ in carbon cloth: an electrochemical impedance spectroscopy study. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Vol. 24, pp. 1727–1733, 2020. doi.org/10.1007/s10008-020-04532-2.
- Sodium sulfate influence on the electrodeposition of MnO₂ films for application in supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Vol. 24, pp. 2543–2553, 2020. doi.org/10.1007/s10008-020-04773-1.