



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ARTHUR DE FARIAS SILVA RENTE**

**INFLUÊNCIA DO pH DO BANHO E DA DENSIDADE DE CORRENTE NO  
COMPORTAMENTO CAPACITIVO DE ELETRODOS DE  $MnO_2$  OBTIDOS  
POR ELETRODEPOSIÇÃO ANÓDICA**

**BELÉM -PA**

**2025**

ARTHUR DE FARIAS SILVA RENTE

**INFLUÊNCIA DO pH DO BANHO E DA DENSIDADE DE CORRENTE NO  
COMPORTAMENTO CAPACITIVO DE ELETRODOS DE MnO<sub>2</sub> OBTIDOS  
POR ELETRODEPOSIÇÃO ANÓDICA**

Dissertação apresentada ao  
programa de Pós-Graduação em Química  
– PPGQ, do Instituto de Ciências Exatas e  
Naturais – ICEN, como requisito para  
obtenção do título de mestre em Química  
Orientador: prof. Dr. Rodrigo Della Noce

**BELÉM - PA**

**2025**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)  
autor(a)

---

R422i Rente, Arthur de Farias Silva.  
INFLUÊNCIA DO pH DO BANHO E DA DENSIDADE DE  
CORRENTE NO COMPORTAMENTO CAPACITIVO DE  
ELETRODOS DE MnO<sub>2</sub> OBTIDOS POR  
ELETRODEPOSIÇÃO ANÓDICA / Arthur de Farias Silva  
Rente. — 2025.  
53 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Rodrigo Della Noce  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-  
Graduação em Química, Belém, 2025.

1. eletrodeposição anódica, eletrodos de  
supercapacitores, MnO<sub>2</sub>, modo galvanostático. I. Título.

CDD 541

---

**ARTHUR DE FARIAS SILVA RENTE**

**INFLUÊNCIA DO pH DO BANHO E DA DENSIDADE DE CORRENTE NO  
COMPORTAMENTO CAPACITIVO DE ELETRODOS DE MnO<sub>2</sub> OBTIDOS  
POR ELETRODEPOSIÇÃO ANÓDICA**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química – PPGQ, do Instituto de  
Ciências Exatas e Naturais – ICEN,  
como requisito para obtenção do  
título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Della  
Noce

Data da Aprovação: 30/01/2025.

Conceito: Excelente.

Comissão Examinadora:



---

Prof. Dr. Rodrigo Della Noce (**UFPA**)

Orientador e Presidente da Sessão



---

Prof. Dr. Adriano Caldeira Fernandes (**UFPA**)

Membro



---

Prof. Dr. Waldomiro Gomes Paschoal Júnior (**UFPA**)

Membro

## **Agradecimentos**

Durante essa jornada, tenho muito a agradecer. Primeiramente, a Deus, pois tenho plena certeza de que nada disso seria possível sem Ele. Manifesto minha imensa gratidão aos meus familiares, especialmente a Manoel Rente, Odete Rente e Augusto Rente, que foram os pilares que me sustentaram ao longo de todo esse período. Agradeço também à minha sensacional namorada, Brenda Letícia, por sua parceria, companheirismo e pelas conversas que tanto me ajudaram durante essa caminhada. Não poderia deixar de reconhecer a contribuição inestimável do meu orientador, Rodrigo Della Noce, por sua paciência, compreensão e dedicação. Sou profundamente grato por sua orientação acadêmica, por me acolher no LECAC (Laboratório de Eletroquímica e Célula a Combustível) e por me ensinar a manusear o potenciostato, GPES e NOVA. Sempre estando disponível para oferecer o suporte que precisei. Minha gratidão se estende à CAPES pela bolsa concedida, que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço, ainda, ao LMMiLiE (Laboratório Multiusuário de Microscopia e Litografia Eletrônica) pelas análises de MEV e EDS, juntamente a parceria com o professor Waldomiro Gomes Paschoal Júnior, na qual nos ajudou com essas caracterizações. Agradeço também e ao LEMAG (Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria) na qual o professor Edson Passamani Caetano nos ajudou com as medidas de raios-X. Toda essa ajuda nas caracterizações físicas, sem dúvida, foram essenciais para o progresso e continuidade da minha pesquisa. Não posso deixar de mencionar e agradecer a todos do LECAC pelo companheirismo e pelos momentos de descontração que tornaram essa jornada mais leve e especial. Meu muito obrigado ao Pedro, Yan, Matheus, Gregório, Ricardo, Paulo, Walber e Leandro, que, de diferentes formas, fizeram parte desse percurso. A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para essa jornada, meu mais sincero agradecimento.

## Lista de figuras

Figura 1 Esquema sistemático geral de uma bateria .....	15
Figura 2 Diagrama esquemático do armazenamento de carga em capacitores convencionais .....	17
Figura 3 Patente do supercapacitor desenvolvida por H.I. Becker para a General Electric Company.....	18
Figura 4: esquema do supercapacitor exibindo a separação de cargas na interface eletrodo eletrólito .....	19
Figura 5 - Estruturas cristalinas $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -, $\delta$ - e $\lambda$ - $MnO_2$ .....	22
Figura 6 Fluxograma da metodologia.....	24
Figura 7 Potenciostato/Galvanostato.....	25
Figura 8. (A) Placa de aço com material ativo de $MnO_2$ eletrodepositado; (B) Célula eletroquímica com área de $2\text{ cm}^2$ ; (C): Rede de platina.....	26
Figura 9 (A) eletrodo referência de Ag/AgCl; (B) eletrodo $MnO_2$ ; (C) Célula eletroquímica com área de $1,65\text{ cm}^2$ ; (D) rede de platina .....	28
Figura 10 imagens do MEV com aumento de 2000 vezes pH 4 e diferentes densidades de corrente.....	30
Figura 11 imagens da MEV com aumento de 2000 vezes, diferentes pH, densidade de corrente $2\text{ mA.cm}^{-2}$ .....	32
Figura 12 Difração de raios X (DRX) dos filmes de $MnO_2$ obtidos sob diferentes valores de pH e densidades de corrente .....	34
Figura 13 Espectro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) do filme depositado a $2\text{ mA.cm}^{-2}$ e pH 4 .....	35
Figura 14 Voltametria cíclica obtida para os eletrodos de $MnO_2$ em diferentes densidades de corrente e pH 4 (a). voltametria cíclica obtida para os eletrodos de $MnO_2$ em $2\text{ mA.cm}^{-2}$ e diferentes valores de pH (b).....	36
Figura 15 curvas de carga e descarga galvanostática em diferentes densidades de corrente e pH 4 (a) densidade de corrente $2\text{ mA.cm}^{-2}$ em diferentes valores de pH (b) .....	37

Figura 16 capacitância em função da densidade de corrente (a) capacitância em função do pH do banho (b) .....38

Figura 17 Curva de carga e descarga exibindo o comportamento a 0,5 A.g<sup>-2</sup> na densidade de corrente de 2 mA.cm<sup>-2</sup> e pH 4 .....41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Valores da capacitância específica para depósitos de dióxido de manganês preparados em diferentes densidades de corrente..... 39

Tabela 2 Valores da capacitância específica dos eletrodos de dióxido de manganês preparados em diferentes valores de pH da solução. ....39

## Resumo

Os eletrodos de  $\text{MnO}_2$  são obtidos por eletrodeposição anódica sobre substrato de aço inoxidável, a temperatura ambiente, a partir de um banho de sulfato de manganês 0,1 M, em diferentes densidades de corrente, de  $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $5 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (modo galvanostático), e valores de pH de 2 a 6. A morfologia do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, verificando-se a deposição compacta, homogênea e bidimensional dos filmes, com a presença de microfissuras que proporcionam sítios ativos para a incorporação de íons do eletrólito suporte de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), favorecendo a capacitância específica do material. Em densidades de corrente mais baixas, de 200 e  $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , o filme formado apresenta-se homogêneo, enquanto o aumento da densidade de corrente para  $2 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  resulta em fissuras na superfície do material. Alterações morfológicas também são identificadas em função do pH: próximo da neutralidade (pH 6), as fissuras tornam-se evidentes, enquanto em pH mais ácido, como 2 e 3, a estrutura permanece uniforme, enquanto em pH 4 é observada uma estrutura irregular. A estrutura dos filmes formados, analisada por difratometria de raios-X, revela a presença da fase alfa ( $\alpha$ ) em todas as condições estudadas, independentemente da densidade de corrente aplicada e do pH do banho. A caracterização eletroquímica dos filmes, realizada pelas técnicas de voltametria cíclica e curvas de carga e descarga (cronopotenciometria), indica uma janela de potencial de trabalho de 1,1 V e valores de capacitância específica variando de 13 a  $371,8 \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ , dependendo da densidade de corrente aplicada e do pH do banho. O maior valor de capacitância específica foi obtido com densidade de corrente de  $2 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e pH 4.

Palavras chaves: Eletrodeposição anódica. Eletrodos de Supercapacitores.  $\text{MnO}_2$ . Modo Galvanostático

## Abstract

MnO<sub>2</sub> electrodes are obtained by anodic electrodeposition on stainless steel substrate at room temperature from a 0.1 M manganese sulfate bath, under different current densities, ranging from 200  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  to 5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (galvanostatic mode), and pH values from 2 to 6. The material morphology is analyzed by scanning electron microscopy, revealing compact, homogeneous, and two-dimensional film deposition, with the presence of microcracks that provide active sites for the incorporation of sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) electrolyte ions, enhancing the material's specific capacitance. At low current densities, such as 200 and 500  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , the formed film is homogeneous, while increasing the current density to 2  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  results in cracks on the material's surface. Morphological changes are also identified as a function of pH: near neutrality (pH 6), cracks become evident, whereas in more acidic pH levels, such as 2 and 3, the structure remains uniform. At pH 4, an irregular structure is observed. The structure of the formed films, analyzed by X-ray diffraction, reveals the presence of the alpha ( $\alpha$ ) phase under all studied conditions, regardless of the applied current density and bath pH. Electrochemical characterization of the films, carried out using cyclic voltammetry and charge-discharge curves (chronopotentiometry), indicates a working potential window of 1.1 V and specific capacitance values ranging from 13 to 371.8  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ , depending on the applied current density and bath pH. The highest specific capacitance value is obtained at a current density of 2  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  and pH 4.

Keywords: Anodic Electrodeposition. Supercapacitor Electrodes. MnO<sub>2</sub>. Galvanostatic Mode.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>BATERIAS</b>	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>CAPACITORES</b>	<b>16</b>
<b>2.4</b>	<b>SUPERCAPACITORES OU CAPACITORES ELETROQUÍMICOS</b>	<b>18</b>
<b>2.5</b>	<b>CLASSIFICAÇÃO DOS SUPERCAPACITORES</b>	<b>19</b>
<b>2.6</b>	<b>DIÓXIDO DE MANGANÊS (MnO<sub>2</sub>)</b>	<b>20</b>
<b>2.7</b>	<b>FASES CRISTALINAS DO MnO<sub>2</sub></b>	<b>21</b>
<b>2.8</b>	<b>ELETRODEPOSIÇÃO</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Geral</b>	<b>23</b>
<b>3.2</b>	<b>Específicos</b>	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>24</b>
<b>4.1</b>	<b>Preparação do banho de eletrodeposição</b>	<b>24</b>
<b>4.2</b>	<b>Obtenção dos filmes de mno<sub>2</sub></b>	<b>25</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização física dos filmes de mno<sub>2</sub></b>	<b>27</b>
<b>4.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b>	<b>27</b>
<b>4.5</b>	<b>Difração de raios-x (DRX)</b>	<b>27</b>
<b>4.6</b>	<b>Caracterização eletroquímica de MnO<sub>2</sub></b>	<b>28</b>
<b>4.7</b>	<b>Voltametria cíclica (VC)</b>	<b>28</b>
<b>4.8</b>	<b>Cronopotenciometria (curva de carga e descarga - CCD)</b>	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>30</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização física</b>	<b>30</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização eletroquímica</b>	<b>35</b>

<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o intuito de reduzir a dependência energética oriunda de combustíveis fósseis e diversificar a matriz energética com recursos renováveis, diversos dispositivos de armazenamento de energia, como as baterias, capacitores e os capacitores eletroquímicos, também conhecidos como supercapacitores, estão sendo produzidos e desenvolvidos por métodos eletroquímicos (SHAO e colab., 2018). Os supercapacitores são dispositivos de armazenamento e conversão de energia elétrica promissores, utilizados em carros elétricos e aparelhos portáteis como celular e notebook. Os eletrodos de supercapacitores podem ser obtidos a partir de diversos insumos como o carvão ativado. (TITANI e colab., 2024), polímeros condutores (WUSTONI e colab., 2024), hidróxidos metálicos (DAI, Yuming e colab., 2024) e óxidos metálicos (DELLA NOCE e colab., 2017). Dentre os óxidos metálicos, o dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) é comumente utilizado na fabricação de eletrodos de supercapacitores, pois apresenta diversas vantagens como característica eletroativa, extensa faixa de transição redox, facilidade em transferir cargas, longos ciclos de carga e descarga, baixo custo de obtenção e elevada pseudocapacitância teórica ( $\approx 1370 \text{ F g}^{-1}$ ) (ZHAO et al., 2020). Além do uso em eletrodos para supercapacitores o manganês pode ser aplicado em diversas áreas, como a catálise (ÁLVAREZ-HERNÁNDEZ e colab., 2024), célula combustível (VALIPOUR e colab., 2019), entre outras. A sua extensa aplicação se deve as suas características apresentando uma diversidade estrutural, porosidade e morfologia abrangendo vários polimorfismos, como as fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ , entre outras, onde esse polimorfismo é resultado da conformação dos octaedros de ( $\text{MnO}_6$ ) podendo acomodar cátions em suas estruturas cristalinas, bem como alterando as suas propriedades eletroquímicas (GHOSH, 2020). Os eletrodos de supercapacitores podem ser obtidos por diversos métodos físicos e químicos, como sol-gel. (HUANG e colab., 2021), deposição física a vapor (UZAKBAIULY e colab., 2021) deposição química a vapor (ZANG e colab., 2020), deposição por feixe de íons (RATAN e colab., 2021), precipitação química (MALA e colab., 2023), e eletrodeposição (DELLA NOCE e colab., 2017). Este último método se destaca devido ao seu baixo custo, alta reprodutibilidade, obtenção de eletrodos a temperatura ambiente, alta seletividade do material eletroativo.

Apesar das diversas vantagens do  $\text{MnO}_2$ , ainda apresenta uma baixa condutividade. Nesse sentido, várias pesquisas estão sendo conduzidas para melhorar a condutividade desse material eletroativo, incluindo o uso de carbono (YUE e colab., 2022), nanotubos de carbono (ZHOU, Yang e colab., 2021), dopagem com níquel (SWAIN e colab., 2020). Além disso, pesquisas recentes demonstram a influência da densidade de corrente nas propriedades eletroquímicas e morfológicas dos eletrodos, em geral quanto maior a densidade de corrente, maior a capacitância específica encontrada (DAI, Xiaoli e colab., 2022).

Estudos demonstram também a forte influência do pH do banho na morfologia e estrutura de metais e ligas metálicas. (OLIVEIRA e colab., 2021). Apesar deste último estudo ser voltado apenas para metais e ligas metálicas, o pH do banho pode alterar a morfologia e estrutura do material formado e conseqüentemente o comportamento capacitivo em eletrodos de supercapacitores.

Neste trabalho é relatado o estudo da eletrodeposição anódica a temperatura ambiente, variando a densidade de corrente ( $200 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $5 \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) e o pH do banho (2 a 6) para a obtenção de eletrodos de supercapacitores eletroquímicos com o intuito de encontrar os melhores parâmetros para a obtenção do material com a maior capacitância específica possível. Até o momento, a literatura carece no que diz respeito a estudos sistemáticos que abordem os efeitos do pH do banho e da densidade de corrente no que diz respeito a produção anódica de eletrodos de supercapacitores partindo do  $\text{MnSO}_4$  como precursor. Este trabalho, portanto, busca preencher essa lacuna ao realizar uma investigação desses parâmetros e como isso resulta no comportamento capacitivo dos eletrodos de  $\text{MnO}_2$ .

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA**

O armazenamento de energia elétrica está ganhando cada vez mais espaço na sociedade, impactando os campos técnico, científico, econômico e ambiental, devido ao processo de transição para a chamada energia verde (DISSANAYAKE e KULARATNA-ABEYWARDANA, 2024). Como resultado, diversos dispositivos estão sendo estudados e desenvolvidos com o objetivo de promover a utilização confiável da energia renovável. Segundo (ZHAO et al., 2020) a energia solar e eólica abastecerá em 2050 cerca de 50% da energia mundial e a cota de contribuição do carvão e gás natural cairá cerca de 31% até 2050.

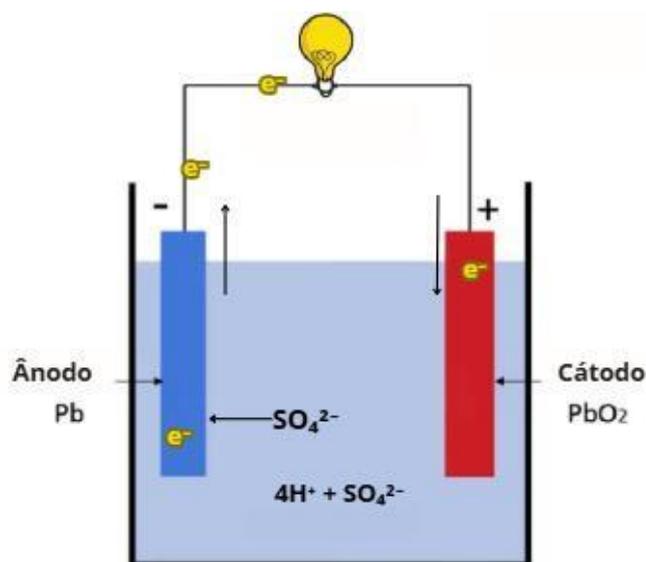
A demanda do mercado por dispositivos portáteis, como notebooks, celulares e tablets, está se intensificando. Com isso, avança a pesquisa sobre dispositivos de armazenamento de energia, buscando sistemas mais eficientes com alta potência, alta energia e longa vida útil. Diversos dispositivos estão altamente difundidos em nossa sociedade. Os dispositivos eletroquímicos, por exemplo, apresentam baixo custo de produção, longa vida útil, alta densidade de energia, boa reversibilidade e são livres de poluição, como é o caso das baterias de íons de lítio (DUTTA e colab., 2023).

Além disso, em áreas críticas como a aviação e a médica, é essencial ter um sistema de armazenamento e fornecimento de energia confiável, isso garante que, em caso de falha no abastecimento local, equipamentos importantes como ventiladores, respiradores e monitores cardíacos, comunicação, navegação e controle de voo continuem funcionando interruptamente (P. TEIXEIRA e L. T. BORGES, 2021). Com base nessas informações, é evidente a importância dos dispositivos de armazenamento de energia e seus efeitos na sociedade. Eles desempenham um papel importante na redução da dependência econômica e energética oriunda dos combustíveis fósseis, ao mesmo tempo em que proporcionam maior confiabilidade ao sistema de abastecimento de energia, mitigando os impactos de possíveis interrupções (KALAIR e colab., 2021).

## 2.2 BATERIAS

As baterias são dispositivos essenciais que convertem energia química em energia elétrica por meio de um processo eletroquímico (CAI, Qianqian e colab., 2025). Cada bateria contém células eletroquímicas compostas por ânodo, cátodo e eletrólito (ZHOU, Kang e colab., 2025). Quando conectadas a um circuito, ocorrem reações de oxidação no ânodo, liberando elétrons que fluem para o cátodo, onde ocorrem reações de redução. Esse fluxo de elétrons gera corrente elétrica utilizada para alimentar dispositivos (KIM e YOH, 2025). Os íons do eletrólito movem-se para manter a neutralidade de carga (LI e colab., 2025). Quando os reagentes se esgotam, a bateria fica descarregada, sendo recarregada ao fornecer energia externa para reverter as reações químicas, permitindo que os reagentes sejam reutilizados (KALAIR e colab., 2021), como ilustrado na figura 1.

Figura 1 Esquema sistemático geral de uma bateria



Fonte: O autor

As baterias de íons de lítio, funcionam com base no conceito de extração e inserção de íons  $\text{Li}^+$  nos eletrodos, através do eletrólito, durante a descarga e carga, respectivamente. No entanto, sua capacidade reversível é limitada pelo número de elétrons trocados e pela estabilidade da estrutura do material (REDDY e colab., 2022). Recentemente, baterias de maior densidade energética, como as de lítio-enxofre (Li-

S) e lítio-ar (Li-ar), têm despertado interesse global. As baterias Li-S reduzem o enxofre nos cátodos durante a descarga, produzindo  $\text{Li}_2\text{S}$ . Já as Li-ar possuem um ânodo de lítio, um cátodo poroso e um eletrólito. Durante a descarga, o oxigênio é dissolvido no eletrólito, reduzido na superfície do eletrodo, formando  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , que é decomposto durante o carregamento (WANG, Huanfeng e colab., 2020).

Embora as baterias sejam amplamente utilizadas em nossa sociedade em uma variedade de aplicações, elas ainda enfrentam algumas limitações significativas. Estas incluem tempo prolongado de carregamento, vida útil limitada, riscos de superaquecimento, baixa densidade de potência, custos elevados de fabricação e questões ambientais relacionadas ao descarte inadequado pois contém metais pesados. (HOSSAIN LIPU et al., 2020).

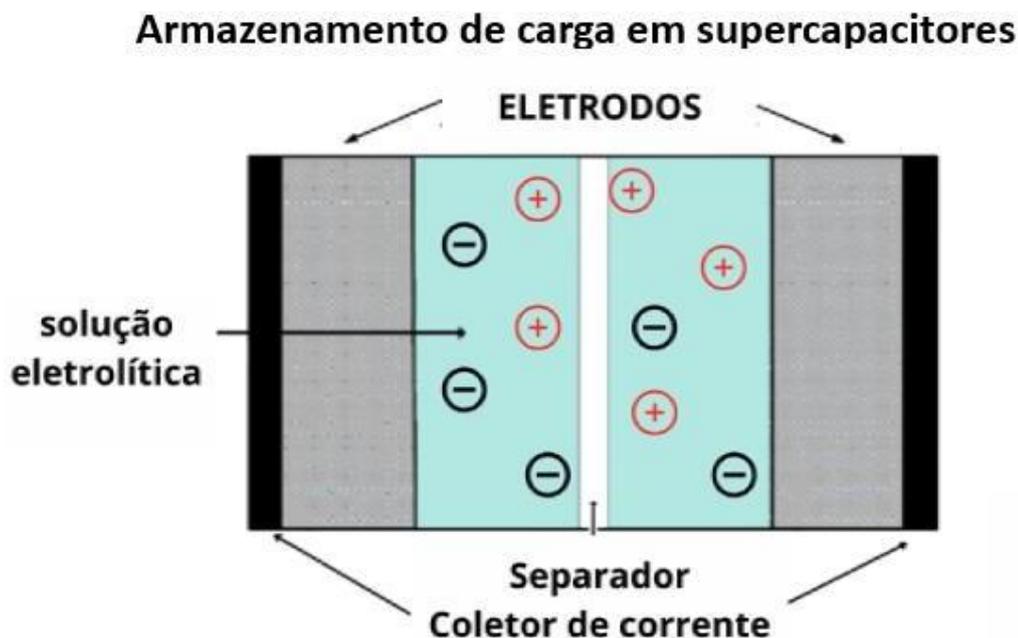
Como alternativa às desvantagens das baterias, os supercapacitores têm sido objeto de intensa pesquisa, devido à sua impressionante densidade de potência, velocidade de carga/descarga e longo ciclo de vida.

## **2.3 CAPACITORES**

Nos anos de 1745-1746 Leyden Jar apresenta o que seria o primeiro capacitor, feito em um jarro de vidro (material dielétrico) com folhas metálicas (que atuam como eletrodos) as cargas elétricas são armazenadas nas folhas metálicas e posteriormente descarregadas com o auxílio de um fio metálico (POONAM et al., 2019).

Os capacitores são dispositivos de armazenamento de carga elétrica. Atualmente, são compostos por duas placas condutoras separadas por um material isolante dielétrico. Os capacitores acumulam cargas elétricas quando conectados a uma fonte de energia. Eles ajudam a regular a corrente elétrica, filtrar ruídos e fornecer energia temporária em momentos de alta demanda. A principal característica desses dispositivos é a capacidade de armazenar e liberar carga rapidamente. Além disso, o interior de um capacitor dielétrico consiste em um material isolante. Sua capacidade de armazenamento de carga depende da polarização dos dipolos na proximidade do eletrodo e da interface do material dielétrico como ilustrado na figura 2 (WANG et al., 2020).

Figura 2 Diagrama esquemático do armazenamento de carga em capacitores convencionais



*Fonte: O autor*

Nos últimos anos, uma quantidade significativa de pesquisadores tem se dedicado incansavelmente à busca por aprimoramentos que otimizem o desempenho dos capacitores eletroquímicos (IQBAL e AZIZ, 2022). Isso inclui explorações de novos materiais, métodos de síntese aprimorados e investigações sobre as relações entre as propriedades estruturais dos eletrodos e seu comportamento eletroquímico (ZHENG e colab., 2018). Diante desse desafio, há um foco crescente em materiais de eletrodos emergentes, como metal-orgânicos (MOFs), estruturas orgânicas covalentes (COFs), MXenes, nitretos metálicos, fósforo negro, LaMnO<sub>3</sub> e RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>/grafite. Essas pesquisas visam não apenas aperfeiçoar os capacitores existentes, mas também abrir caminho para novas e promissoras aplicações em armazenamento de energia e no ramo da eletrônica. (WANG et al., 2017).

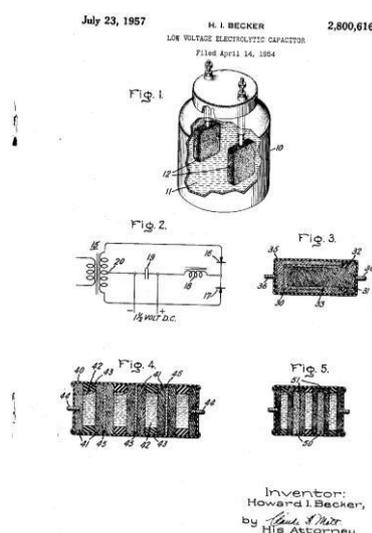
Esse esforço de pesquisa representa uma evolução importante, especialmente considerando as limitações dos materiais tradicionalmente utilizados, como cerâmica, vidro e dielétricos poliméricos, conforme observado em estudos anteriores (LUO e colab., 2019). O desenvolvimento de cerâmicas e dielétricos compósitos poliméricos, juntamente com a preocupação crescente com a toxicidade do chumbo, tem impulsionado a inovação na área de capacitores (CAI, Ziming e colab., 2018; ZHAO, Qiancheng e colab., 2016).

Embora os capacitores possuam algumas vantagens, ainda apresentam limitações significativas. Entre elas, se destaca a baixa densidade de energia e a capacitância relativamente baixa. Essas características podem restringir sua eficácia em certas aplicações, especialmente quando comparadas a outras tecnologias de armazenamento de energia como por exemplo os supercapacitores eletroquímicos (RASHID KHAN e LATIF AHMAD, 2025).

## 2.4 SUPERCAPACITORES OU CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

No século XVIII, H. Von Helmholtz introduziu o conceito da estrutura elétrica de dupla camada (EDL), destacando os mecanismos de armazenamento de carga e o potencial elétrico gerado na interface entre o eletrodo e o eletrólito introduzindo o mecanismo de armazenamento de carga e a capacitância elétrica de dupla camada (SCHOTT e colab., 2024). Quase cem anos depois, o mecanismo de carga e descarga dos capacitores foi experimentalmente comprovado em uma célula eletroquímica desenvolvida por H.I. Becker para a General Electric Company (figura 3). A partir desse marco, os primeiros supercapacitores foram comercializados e popularizados (LAKSHMI e VEDHANARAYANAN, 2023).

Figura 3 Patente do supercapacitor desenvolvida por H.I. Becker para a General Electric Company



Fonte: <https://patents.google.com/patent/US2800616A/en>

Os supercapacitores, também conhecidos como ultracapacitores ou capacitores eletroquímicos, são dispositivos sólidos que armazenam energia elétrica

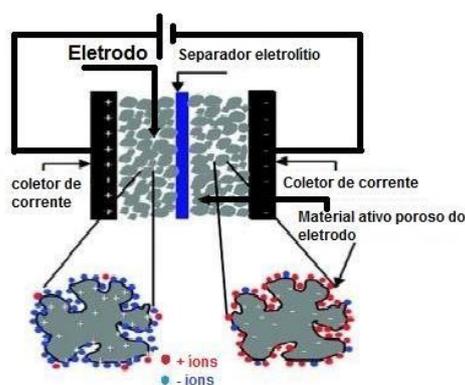
na forma de cargas. Eles se destacam por sua alta capacitância específica, longa vida útil, elevada densidade de potência e baixo custo de manutenção. Além disso, os supercapacitores podem ser carregados rapidamente (em segundos) e são leves, o que os torna ideais para uma ampla gama de aplicações, desde tecnologias militares, como mapeamento geográfico, até veículos híbridos ou elétricos. Devido a essas características, os supercapacitores são excelentes substitutos para as baterias convencionais. (SHARMA; KUMAR, 2020).

A energia armazenada na forma de carga elétrica ocorre geralmente devido à formação de uma estrutura de dupla camada na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Dessa forma, não envolve reações de oxirredução dos eletrodos, mas sim reações faradaicas ou transferência de cargas rápidas e reversíveis na superfície do eletrodo. Devido a essa característica, os eletrodos apresentam um alto grau de reciclabilidade. (KHAN e colab., 2024).

## 2.5 CLASSIFICAÇÃO DOS SUPERCAPACITORES

Os capacitores eletroquímicos são divididos em duas grandes classes: capacitores eletroquímicos de dupla camada, apresentam sigla em inglês EDLC (Electric Double Layer Capacitor) e os pseudocapacitores (CHEN, L. Y. e colab., 2013). Os supercapacitores armazenam energia em forma de carga elétrica, depende da área superficial específica disponível no eletrodo, do tamanho do íon eletrolítico e da estabilidade da janela de potencial eletroquímico do eletrólito (MANALU e colab., 2022), como ilustra a figura 4

Figura 4: esquema do supercapacitor exibindo a separação de cargas na interface eletrodo eletrólito



Fonte: adaptado de (ZHANG, Li Li e ZHAO, 2009)

Por outro lado, a transferência de carga nos pseudocapacitores se dá pela superfície dos eletrodos por meio de reações rápidas influenciadas pelo potencial aplicado. Essas reações são termodinamicamente favoráveis dentro de certas faixas de potencial, onde ocorrem mudanças no estado de oxidação dos materiais dos eletrodos. Os capacitores eletroquímicos combinam os dois tipos de capacitância, mas a predominância de cada tipo varia. Assim, esses dispositivos são classificados de acordo com o mecanismo principal de armazenamento de carga. (SAINI, 2023).

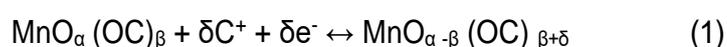
O pseudocapacitor pode ser entendido como um complemento ao capacitor eletroquímico de dupla camada (EDLC). Embora seu funcionamento não seja eletrostático, ele apresenta padrões de voltametria cíclica (CV) e carga-descarga galvanostática (GCD) semelhantes aos do EDLC. Por isso, o termo "pseudo" é utilizado para distingui-lo do EDLC. Nos pseudocapacitores, a transferência de carga ocorre na superfície ou próxima a ela, resultando em reações faradaicas superficiais. Essas reações são diferentes das que ocorrem em baterias e possuem uma cinética extremamente rápida, semelhante à dos EDLCs. Como resultado, os eletrodos pseudocapacitivos frequentemente mostram perfis de CV quase retangulares e curvas de GCD quase lineares (JIANG, Yuqi e LIU, 2019).

## **2.6 DIÓXIDO DE MANGANÊS (MnO<sub>2</sub>)**

Os supercapacitores enfrentam desafios como a baixa densidade de energia, o que tem motivado pesquisas focadas em desenvolver eletrodos mais eficientes. Nesse sentido, diversos óxidos metálicos, incluindo MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuO, estão sendo estudados e modificados para melhorar o desempenho dos supercapacitores eletroquímicos, buscando aumentar a densidade de energia e outras características desejáveis (KANDASAMY e colab., 2021). O dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) é reconhecido por suas amplas aplicações em áreas como catalisadores, peneiras moleculares e peneiras iônicas, devido às suas capacidades de troca iônica, adsorção molecular, e suas propriedades catalíticas, eletroquímicas e magnéticas. Além disso, o MnO<sub>2</sub> destaca-se como um dos materiais de eletrodo mais promissores, graças à sua elevada capacitância teórica de 1.370 F g<sup>-1</sup>, ampla faixa de potencial, alta atividade eletroquímica e características ecológicas. No entanto, a baixa condutividade e área superficial limitam seu uso em supercapacitores. Para superar

esses desafios, materiais compósitos com estrutura porosa, de película fina ou em camadas, têm sido desenvolvidos visando melhorar a condutividade elétrica e aumentar a área superficial específica do MnO<sub>2</sub> (WU e colab., 2020).

O manganês apresenta diversos estados de oxidação Mn(III)/Mn(II) Mn(IV)/Mn(III) e Mn(VI)/Mn(IV). Uma das questões fundamentais associadas à perda de pseudocapacitância nesse material está relacionada às distribuições reversíveis de oxigênio, que implicam nas transições eletrônicas. A equação geral 1 apresenta o processo de oxi-redução do eletrodo de Mn.



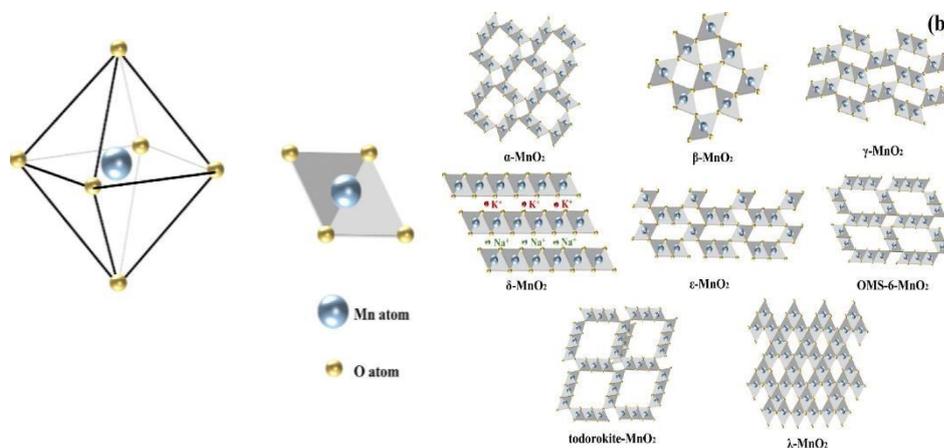
Os compostos MnO<sub>α</sub> (OC)<sub>β</sub> e MnO<sub>α-β</sub> (OC)<sub>β+δ</sub> referem-se aos diferentes estados de oxidação do MnO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O. No primeiro caso, MnO<sub>α</sub> (OC)<sub>β</sub>, o manganês (Mn) está em um estado de oxidação que sugere uma oxidação mais gradual ou lenta ao longo de uma reação eletroquímica. Isso implica que o Mn está perdendo elétrons em um ritmo mais controlado. Por outro lado, no segundo caso, MnO<sub>α-β</sub> (OC)<sub>β+δ</sub>, o manganês está em um estado de oxidação mais baixo, indicando uma menor quantidade de oxigênio combinado com o manganês. Isso sugere que o Mn está em um estado de oxidação menos avançado em relação ao estado mais alto de oxidação que ele pode alcançar. A reação ilustra os processos envolvidos no comportamento do MnO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O durante as interações com os prótons H<sup>+</sup> e cátions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), que estão presentes no eletrólito que está sendo representado na equação pelo C<sup>+</sup>.(YADAV e colab., 2017).

## 2.7 FASES CRISTALINAS DO MnO<sub>2</sub>

O dióxido de manganês é amplamente pesquisado por suas propriedades capacitivas, apresentando diversas estruturas cristalográficas, incluindo α, β, γ, δ e λ (CHEN, Yi e colab., 2024), como ilustrado na Figura 5. Essas estruturas diferem na maneira como os octaedros MnO<sub>6</sub> estão interligados, formando túneis ou intercadas com diferentes lacunas. As propriedades capacitivas do MnO<sub>2</sub> são atribuídas à intercalação e desintercalação de prótons ou cátions, o que ocorre de

maneira rápida e reversível, contribuindo para sua eficiência e estabilidade como material para armazenamento de energia (YAO e colab., 2024) .

Figura 5 - Estruturas cristalinas  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - e  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ .



Fonte:(MAJUMDAR, 2021)

A literatura estabelece uma ordem das fases cristalográficas em relação à capacitância específica dos eletrodos de dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), caracterizada por  $\beta < \lambda < \gamma < \delta < \alpha$  . Esta sequência indica que a capacidade de armazenamento de carga varia entre as diferentes fases, com a fase  $\beta$  apresentando a menor capacitância específica e a fase  $\alpha$  a maior (MAJUMDAR, 2021). Este comportamento está intimamente ligado ao processo de intercalação de íons dos eletrólitos nas estruturas cristalográficas do  $\text{MnO}_2$ . Durante a intercalação, íons como prótons ( $\text{H}^+$ ) ou cátions metálicos são incorporados nas lacunas presentes nas camadas cristalinas do  $\text{MnO}_2$  (TANG e colab., 2023). A natureza e a geometria dessas lacunas variam entre as fases cristalográficas, afetando a eficiência da intercalação e, conseqüentemente, a capacitância específica. A disposição dos octaedros  $\text{MnO}_6$  em cada fase cristalográfica também influencia a facilidade de movimentação dos íons dentro da estrutura. Estruturas mais abertas com maiores espaços Inter laminares tendem a facilitar a intercalação e desintercalação dos íons, resultando em maior capacitância específica. Em contraste, estruturas mais compactas aumentam a resistência à movimentação dos íons, reduzindo a capacitância específica (ZHANG et al., 2024).

Entre as diversas formas de óxido de manganês,  $\alpha\text{-MnO}_2$  e  $\delta\text{-MnO}_2$  são particularmente interessantes para aplicações eletroquímicas devido às suas estruturas abertas. A birnessita ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) apresenta uma estrutura bidimensional em

forma de camadas, enquanto o óxido de manganês na forma de espinélio ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) possui uma estrutura tridimensional com túneis que permitem a rápida difusão de íons. Essas características estruturais são vantajosas para a intercalação e desintercalação de íons, melhorando significativamente o desempenho desses materiais. Além disso, a estrutura tridimensional de  $\alpha\text{-MnO}_2$  e a estrutura em camadas de  $\delta\text{-MnO}_2$  oferecem elevada estabilidade mecânica e elétrica, contribuindo para a durabilidade e eficiência dos supercapacitores e baterias recarregáveis. (CHENG, 2022; DEVI et al., 2023; ZHANG et al., 2024).

## **2.8 ELETRODEPOSIÇÃO**

A obtenção de eletrodos para supercapacitores pode ser realizada por diversas técnicas, como deposição química de vapor, spray eletrostático, deposição por feixe eletrônico, sol-gel, entre outras. Essas técnicas são amplamente utilizadas em nanotecnologia para o desenvolvimento de novos materiais, pois permitem a fabricação controlada de estruturas em escala nanométrica (FOROUZANDEH e colab., 2022). No entanto, a eletrodeposição se destaca devido às suas várias vantagens, incluindo alta seletividade do material a ser depositado, baixo custo, flexibilidade e facilidade de controle do processo. Esta técnica é especialmente eficaz na fabricação de eletrodos para supercapacitores devido à alta precisão no controle das características do material depositado, como espessura e uniformidade, o que resulta em um desempenho eletroquímico otimizado. Além disso, a eletrodeposição permite a integração de diferentes materiais e a possibilidade de revestir substratos complexos, ampliando suas aplicações na fabricação de dispositivos de armazenamento de energia. (LEE e colab., 2021; YAN e colab., 2020).

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 Geral**

Obter eletrodos de  $\text{MnO}_2$  por eletrodeposição anódica a partir do banho de sulfato de manganês

### **3.2 Específicos**

Identificar as possíveis diferentes estruturas e morfologias dos eletrodepósitos de  $\text{MnO}_2$ ;

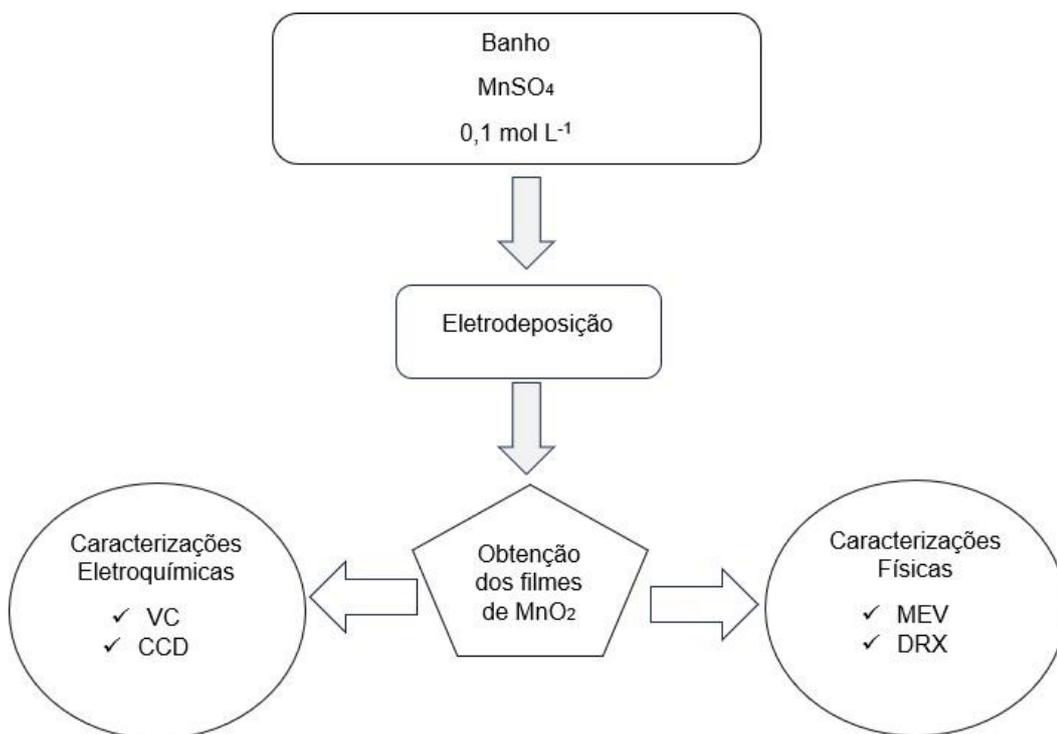
Investigar a faixa de potencial de trabalho dos eletrodos de  $\text{MnO}_2$ ;

Analisar a capacitância específica em função do pH do banho e da densidade de corrente.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho está apresentada no fluxograma abaixo

Figura 6 Fluxograma da metodologia



Fonte: o Autor

##### 4.1 Preparação do banho de eletrodeposição

Todas as soluções foram preparadas em meio aquoso, utilizando água deionizada. O banho para obtenção dos eletrodos de  $\text{MnO}_2$  foi preparado com sulfato de manganês II monohidratado ( $\text{MnSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) P.A da marca NEON, na concentração

de 0,1 mol/L. O pH do banho foi ajustado com soluções diluídas de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A ACS da marca NEON e hidróxido de sódio (NaOH) P.A da marca Synth. O banho foi mantido à temperatura ambiente, cerca de 25°C. Para minimizar o efeito da concentração, foram realizadas no máximo três eletrodeposições por banho.

## 4.2 Obtenção dos filmes de $\text{MnO}_2$

A obtenção do filme de  $\text{MnO}_2$  se deu por meio da eletrodeposição anódica, para isso foi utilizado o potenciostato/galvanostato da marca Autolab modelo PGSTAT302 (figura nº 7). Como substrato foi utilizado o aço inoxidável do tipo 304 AISI austenítico na forma de pequenas chapas, no tamanho de 2,5 cm de comprimento e 3 cm de largura, totalizando 7,5  $\text{cm}^2$  de área total; este aço além de ser um excelente coletor de corrente, apresenta uma boa estabilidade química e eletroquímica, além do seu baixo custo.

Figura 7 Potenciostato/Galvanostato

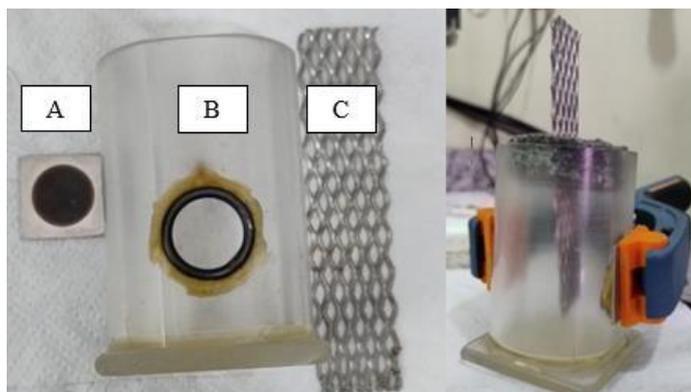


Fonte: O autor.

Antes da eletrodeposição, a placa de aço foi submetida a um tratamento físico, sendo polida com lixas de diferentes granulometrias (1200 e 2000) para melhorar a adesão do filme. Em seguida o substrato, passou por um ataque químico, sendo submersa por 30 segundos em uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 3 molar.

A obtenção dos filmes se deu com o auxílio de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, sendo o contra-eletródo e o eletródo de referência ligado na rede de platina e o eletródo de trabalho na placa de aço. A área exposta a solução é de 2 cm<sup>2</sup>, como ilustra a figura 8.

Figura 8. (A) Placa de aço com material ativo de MnO<sub>2</sub> eletrodepositado; (B) Célula eletroquímica com área de 2 cm<sup>2</sup>; (C): Rede de platina



Fonte: O Autor

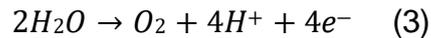
O eletródo de MnO<sub>2</sub> foi sintetizado pelo método galvanostático (controlado por corrente), com densidades de corrente variando entre 200  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  e 5  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A massa dos eletrodepósitos foi mantida constante em 0,4 mg. O tempo de eletrodeposição variou de 60 a 1620 segundos, de acordo com densidade de corrente e do pH, com deposições realizadas nos valores de pH de 2, 3, 4, 5 e 6. Para controlar a massa dos eletrodepósitos, a placa de aço foi pesada antes e após a eletrodeposição utilizando uma balança analítica BIOPRECISA modelo FA2104N.

A seguir, a equação química (2) descreve a formação do MnO<sub>2</sub> a partir da solução de sulfato de manganês, utilizando o processo de eletrodeposição anódica. Esta equação demonstra o que ocorre em cada eletródo (ânodo e cátodo) durante o processo.

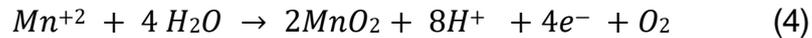
Ânodo:



Além dessa reação ocorre também no anodo a reação de evolução do oxigênio a partir da eletrólise da água, equação (3)



A reação global anódica é representada pela equação (4)



No catodo ocorre a seguinte reação, conforme a equação (5)



Após cada eletrodeposição, o meio se torna levemente ácido devido à liberação de íons hidrogênio ( $H^+$ ) durante a reação no ânodo. Esta acidificação do meio é uma consequência direta da formação do  $MnO_2$ . Portanto, é necessário ajustar o pH da solução após cada eletrodeposição para manter as condições ideais.

### **4.3 Caracterização física dos filmes de $mno_2$**

Os filmes de  $MnO_2$  foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-x (DRX).

### **4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A caracterização morfológica dos eletrodos sintetizados foi realizada utilizando o microscópio Oxford Instruments modelo VEGA3, operando com feixe de elétrons de 20.0 kV. A ampliação utilizada foi de 2.000 vezes facilitando a observação de eventuais alterações morfológicas nos diversos parâmetros estudados

### **4.5 Difração de raios-x (DRX)**

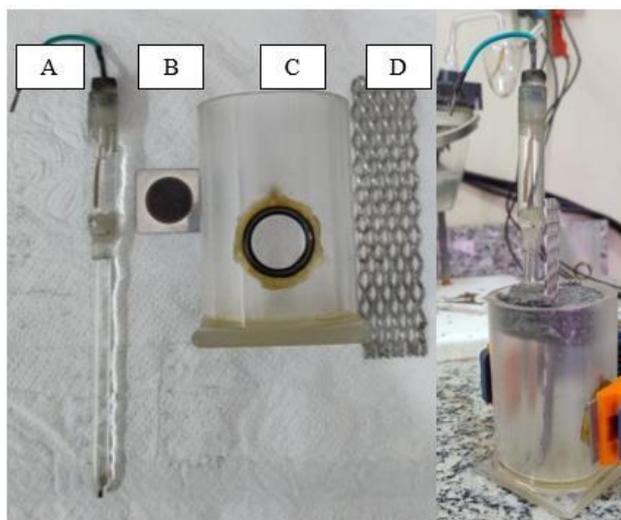
Para identificar a estrutura cristalina dos diferentes eletrodos investigados, empregou-se o método da difração de raios-x (DRX). Utilizou-se um difratômetro

Rigaku Geigerflex Analix, com incremento de  $0,01^\circ$  no ângulo de varredura e tempo de exposição de 8 segundos. O ângulo crítico utilizado foi de  $0,3^\circ$ .

#### 4.6 Caracterização eletroquímica de $\text{MnO}_2$

Inicialmente foi preparada uma solução de sulfato de sódio anidro P.A da marca Synth, na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os métodos utilizados para os estudos da performance eletroquímica dos eletrodos de  $\text{MnO}_2$  foi a voltametria cíclica (VC) e cronopotenciometria curva de carga e descarga (CCD). A caracterização eletroquímica foi executada com o auxílio do potenciostato/galvanostato. Os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente, em torno de  $25^\circ\text{C}$ , em uma célula eletroquímica, com volume de 100 mL e área de contato de  $1,65 \text{ cm}^2$ , no sistema convencional de três eletrodos, sendo eletrodo de referência de prata e cloreto de prata (Ag/AgCl), eletrodo de trabalho no material ativo e o contra-eletrodo a rede de platina. A figura 9 demonstra a célula e seus eletrodos.

Figura 9 (A) eletrodo referência de Ag/AgCl; (B) eletrodo  $\text{MnO}_2$ ; (C) Célula eletroquímica com área de  $1,65 \text{ cm}^2$ ; (D) rede de platina



Fonte: O Autor

#### 4.7 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que envolve a aplicação de um potencial variável em um eletrodo e a medição da corrente resultante. Ela permite

estudar as propriedades eletroquímicas, como a presença de picos de oxidação e redução do material ativo além dos picos de oxigênio e hidrogênio. Permite estimar a capacidade de armazenamento de carga e avaliar a estabilidade do material (RAFIEE e colab., 2024). Os testes foram desenvolvidos em diferentes velocidades de varreduras (100, 50, 25 e 10mV s<sup>-1</sup>). Com limites de potenciais definidos em -0.2 a 1.1 V.

#### 4.8 Cronopotenciometria (curva de carga e descarga - CCD)

Esta técnica consiste em aplicar uma corrente constante ao eletrodo de trabalho, provocando processos cíclicos de oxirredução, com (inserção e desinserção de íons). A partir da curva de carga e descarga é possível calcular a capacitância específica (F.g<sup>-1</sup>) dos eletrodos utilizando a equação (6).

$$C_e = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot V} \quad (6)$$

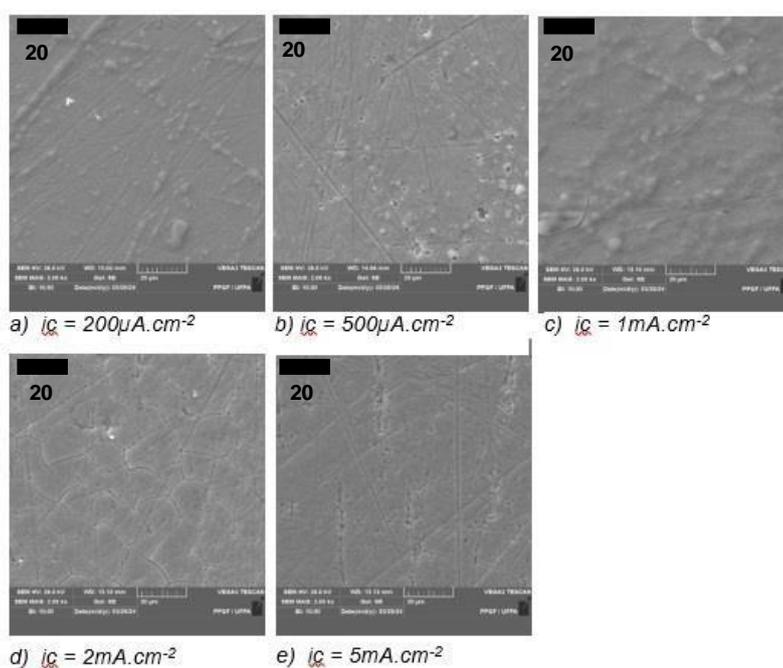
Onde C<sub>e</sub> é a capacitância específica, I é a corrente aplicada, Δt é a variação de tempo de descarga, m é a massa do depósito e V é a janela de potencial. Nesta técnica foi aplicada 1 Ampere por grama com uma faixa de potencial de 1.0 à -0.1 V, a parte mais importante do gráfico (potencial/tempo) é o tempo de descarga, na qual é possível calcular a capacitância específica do material.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSAO

### 5.1 Caracterização física

As imagens abaixo, obtidas por MEV com ampliação de 2.000 vezes, ilustram a morfologia do  $MnO_2$ . O pH do banho foi mantido constante em 4, enquanto a densidade de corrente variou de  $200 \mu A \cdot cm^{-2}$  a  $5 mA \cdot cm^{-2}$ .

Figura 10 imagens do MEV com aumento de 2000 vezes pH 4 e diferentes densidades de corrente



Fonte: O Autor.

A figura 10a ilustra a uniformidade do filme formado onde as ranhuras aparentes correspondem a marcas de lixas d'água utilizadas no polimento do substrato lixado. Na figura 10b pode ser observado formação de pequenas cavidades na superfície do material.

Em relação a figura 10c, demonstra uma homogeneidade do filme formado, com sutis cavidades visíveis. Na figura 10d, são observadas também microfissuras no

filme formado. A figura 10e demonstra uma uniformidade do depósito onde se observa a existência de ranhuras como mencionado anteriormente.

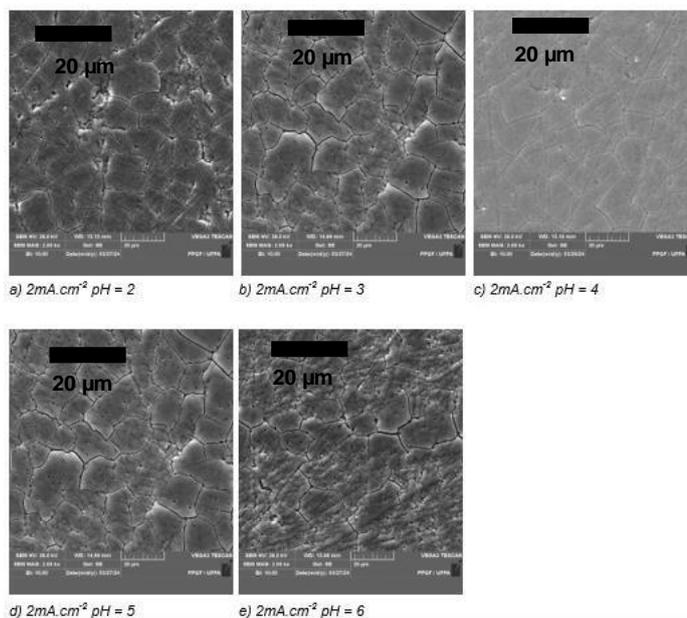
A partir das imagens obtidas é possível observar que em todos os depósitos formados, o filme cobre praticamente todo o substrato de aço, sendo compacto e homogêneo, em um crescimento bidimensional no plano. Muito provavelmente, as camadas internas dos filmes formados possuem porosidades diferentes, como observado no trabalho de Della Noce et al. onde filmes de  $\text{MnO}_2$  eletrodepositados por corrente catódica e analisados por MEV em seção transversal, mostraram essa diferença que posteriormente é evidenciada no resultado da capacitância específica dos materiais já que há alteração na área superficial dos mesmos, observação essa também encontrada em outros trabalhos na literatura (DA SILVA e colab., 2020; JIANG, Guosai e colab., 2022; LIU e colab., 2017; SK e colab., 2016).

A presença dos poros auxilia na difusão dos íons dentro do eletrodo, permitindo uma carga e descarga mais eficiente e reduzindo a resistência elétrica do eletrodo. Isso proporciona uma rota mais direta para o transporte de elétrons, contribuindo para um melhor desempenho do eletrodo. (CELZARD et al., 2002).

Outro estudo acerca do efeito da densidade de corrente no comportamento capacitivo de eletrodos de  $\text{MnO}_2$  foi apresentado por Banafsheh Babakhani e Douglas G. Ivey, nas condições de preparo de eletrodos no intervalo de  $0,25 \text{ mA.cm}^{-2}$  a  $35 \text{ mA.cm}^{-2}$ , com solução inicial de  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (acetato de manganês) e concentração de  $0,01 \text{ M}$ ,  $60^\circ\text{C}$  com pH 7,5 eletrodepositado em substrato de silício revestido com ouro. Neste estudo os autores indicam que a nucleação e o crescimento de cristais dependem fortemente da densidade de corrente, do pH do banho e da temperatura. Além disso, os autores relataram que a variação da densidade de corrente pode influenciar significativamente a estrutura morfológica do material eletroativo. Em densidades mais baixas, poucos grãos de óxidos se formam, resultando em um filme distribuído lentamente sobre a superfície do eletrodo. Com o aumento da densidade de corrente, mais grãos são gerados, preenchendo rapidamente a superfície e levando a um revestimento mais uniforme e poroso. (BABAKHANI e IVEY, 2011)

A figura 11 mostra as imagens obtidas por MEV onde o pH do banho foi variado de 2 a 6 mantendo-se a densidade de corrente igual a  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

Figura 11 imagens da MEV com aumento de 2000 vezes, diferentes pH, densidade de corrente  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .



Fonte: O Autor

Durante a eletrodeposição do óxido de manganês ( $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ), íons  $\text{H}^+$  são liberados, acidificando o meio. A solução de  $\text{MnSO}_4$  com  $\text{pH} > 7$  precipita o Mn na forma de hidróxido impedindo a eletrodeposição de seu óxido. Por outro lado, em pH muito baixo resulta em excesso de íons  $\text{H}^+$  em solução dificultando a formação do óxido, justificando a variação de pH estudado entre 2 e 6.

Além disso, para que a massa dos eletrodos seja mantida constante é necessário aumentar o tempo de deposição em pH mais baixo e reduzir o tempo em pH mais alto (ISSA e colab., 1978). As imagens obtidas indicam que a variação do pH do meio influenciou significativamente na morfologia do eletrodo obtido. Pode-se observar fissuras em todos os valores de pH estudados, exceto no pH 4 (figura 11c). As fissuras mais profundas possivelmente danificaram a estrutura do material interrompendo a continuidade da superfície do eletrodo e a difusão dos íons, bem como a perda da condutividade elétrica (ZHAO et al., 2020).

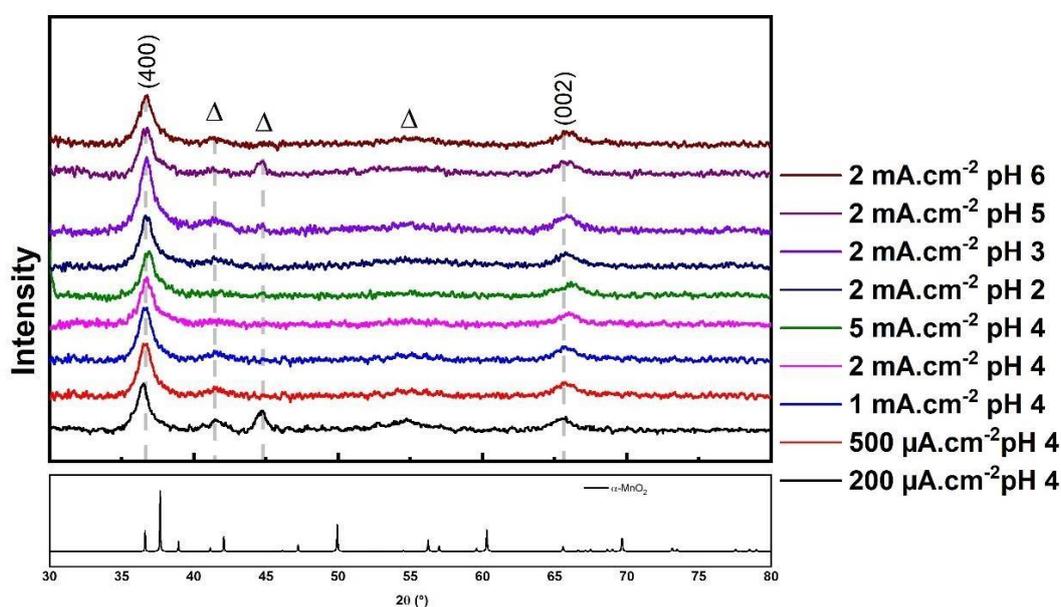
Embora o depósito obtido em pH 4 também apresente microfissuras, é possível que sua integridade estrutural não tenha sido significativamente afetada, sendo essas fissuras apenas superficiais. Nesse contexto, fissuras superficiais podem contribuir para um aumento da área de superfície, favorecendo a incorporação de íons e, conseqüentemente, elevando a capacitância do material (RAGHAVAN e colab., 2015). O estudo realizado por Banafsheh Babakhani e Douglas G. Ivey também investigou a influência do pH no intervalo de 5 a 8,5, sob uma densidade de corrente de  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Os autores descrevem que mudanças estruturais significativas podem ser atribuídas à formação de intermediários de MnOOH durante a deposição, os quais são estáveis em pH mais elevado e facilmente dissolvidos em pH mais baixo. À medida que o pH aumenta, observa-se uma transição na morfologia, resultando em revestimentos contínuos.

Outro estudo aponta que a presença de fissuras em filmes mais espessos é fundamental para que esses materiais possam resistir à ciclagem e ao processo de contração e expansão durante seu uso (BROUGHTON e BRETT, 2005). A partir das imagens obtidas, verifica-se que, em pH mais ácido (Figuras 11a e 11b), as fissuras são menos pronunciadas, sugerindo uma estrutura mais compacta do material depositado. No entanto, à medida que o pH aumenta (Figuras 11d e 11e), as fissuras se tornam mais evidentes e profundas, indicando uma possível deformação do material. A imagem correspondente ao pH 4 (Figura 11c) exibe fissuras mais superficiais, sugerindo um material mais poroso. Essas observações destacam que o pH da solução teve um impacto significativo na morfologia do filme de óxido de manganês.

Para investigar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados sob diferentes parâmetros de pH e densidade de corrente, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX), conforme ilustrado na Figura 12a. As medições realizadas a  $0,1^\circ$ , com tempo de aquisição de 8 s e ângulo crítico de  $0,3^\circ$ , indicaram a presença de  $\alpha\text{-MnO}_2$  nos picos em  $36,5^\circ$  (400) e  $65,6^\circ$  (002), de acordo com o código cristalográfico ISCD-20227. Os picos denotados pelo símbolo  $\Delta$  correspondem ao substrato de aço, o qual ainda pode ser observado mesmo na configuração de ângulo rasante. Esse efeito ocorre devido à reduzida espessura dos filmes depositados, que, em geral, é da ordem de 1  $\mu\text{m}$  ou menor, dependendo das condições experimentais utilizadas.

Todas as amostras apresentaram a mesma fase, com picos largos, sugerindo baixa cristalinidade e tamanho de grão reduzido. Além disso, observa-se uma tendência ao amorfismo com o aumento da densidade de corrente, o que corrobora resultados previamente reportados na literatura (GUND et al., 2015);(ROGIER e colab., 2020).

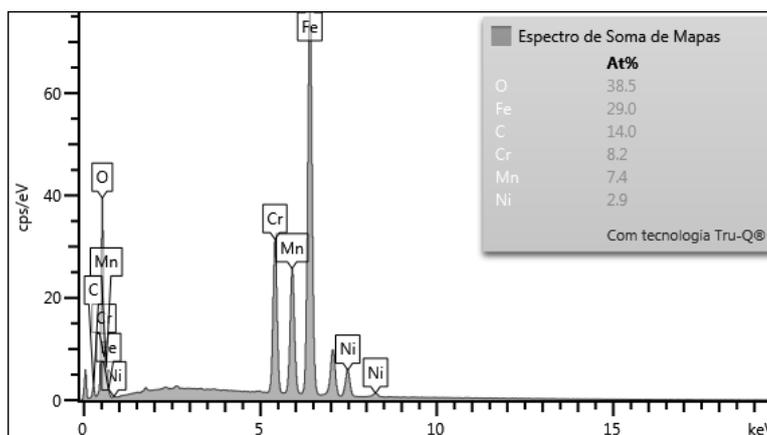
Figura 12 Difração de raios X (DRX) dos filmes de  $MnO_2$  obtidos sob diferentes valores de pH e densidades de corrente



Fonte: O autor

Para a confirmação da composição química dos eletrodos, foi empregada a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), permitindo a identificação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes. Os resultados obtidos, ilustrados na Figura 13, revelaram que a amostra sintetizada sob uma densidade de corrente de 2 mA·cm<sup>-2</sup> e pH 4 apresenta uma composição atômica de 74,4% de oxigênio e 25,6% de manganês, o que confirma a estequiometria esperada para o  $MnO_2$  eletrodepositado. Além desses elementos principais, a análise EDS também detectou a presença de Fe, Cr, C e Ni, atribuídos à interferência do substrato metálico utilizado no processo de deposição. Esses elementos podem influenciar a morfologia e a estrutura do filme depositado, sendo um fator a ser considerado na interpretação dos resultados eletroquímicos.

Figura 13 Espectro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) do filme depositado a  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e pH 4



Fonte: o Autor

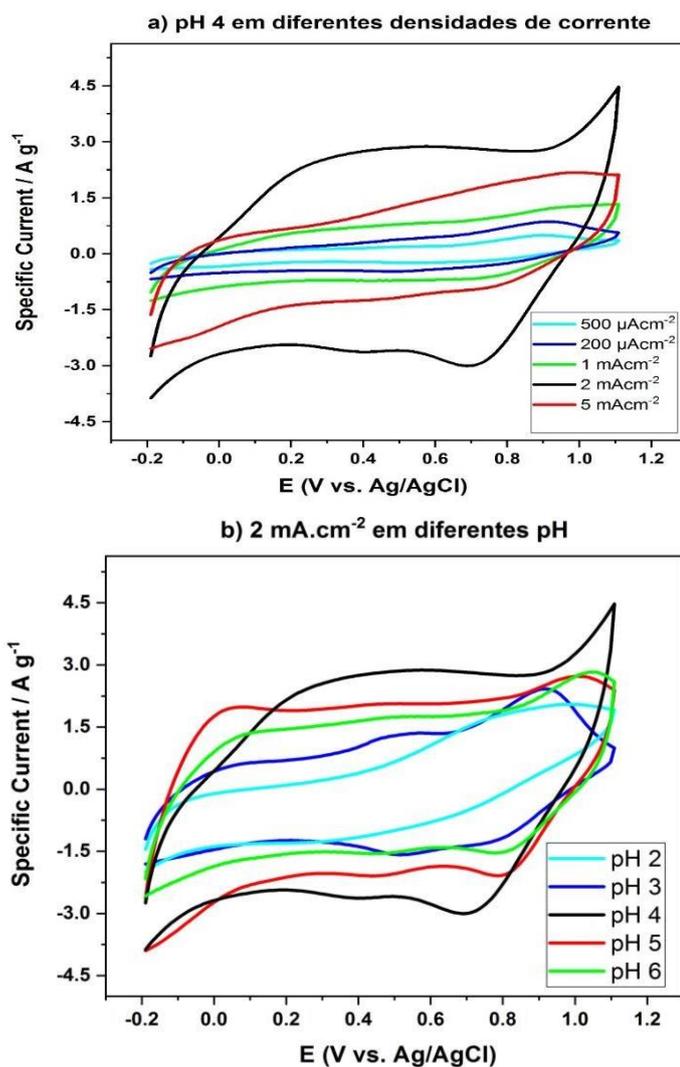
## 5.2 Caracterização eletroquímica

A caracterização da performance capacitiva dos eletrodos foi conduzida por duas técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica e cronopotenciometria (curvas de carga e descarga). A voltametria cíclica é uma técnica amplamente difundida na eletroquímica com a finalidade de identificar e analisar os processos de oxidação e redução que ocorrem no eletrodo. A partir do gráfico é possível observar as reações redox características do manganês, como a transição  $\text{Mn}^{+4} / \text{Mn}^{+3}$  permitindo, portanto, identificar a reversibilidade das reações eletroquímicas e o mecanismo de armazenamento de carga. (GOCKI; NOWAK; KAROŃ, 2023). Além disso, é possível ter conhecimento da janela de potencial de trabalho a ser utilizada posteriormente quando da realização das curvas de carga e descarga.

A segunda técnica utilizada é a cronopotenciometria, também conhecida como curvas de carga e descarga. Essa técnica é amplamente empregada na caracterização de materiais eletroquímicos devido à sua capacidade de fornecer informações sobre o comportamento capacitivo do eletrodo. Durante o experimento, aplica-se uma corrente constante ao eletrodo, e a variação de potencial é registrada ao longo do tempo. A partir dos dados obtidos, é possível calcular a capacitância específica do eletrodo, expressa em  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ , utilizando a relação entre a carga armazenada e a variação de potencial sendo normalizado pela massa de acordo com a equação 2.

Além disso, a cronopotenciometria é útil para avaliar a estabilidade cíclica e o desempenho do material em condições de carga e descarga contínuas. No presente estudo, todas as caracterizações eletroquímicas foram realizadas em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M, que serve como eletrólito devido à sua alta condutividade iônica e estabilidade química. (DELLA NOCE e colab., 2017; GOCKI e colab., 2023).

Figura 14 Voltametria cíclica obtida para os eletrodos de  $\text{MnO}_2$  em diferentes densidades de corrente e pH 4 (a). voltametria cíclica obtida para os eletrodos de  $\text{MnO}_2$  em  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e diferentes valores de pH (b)



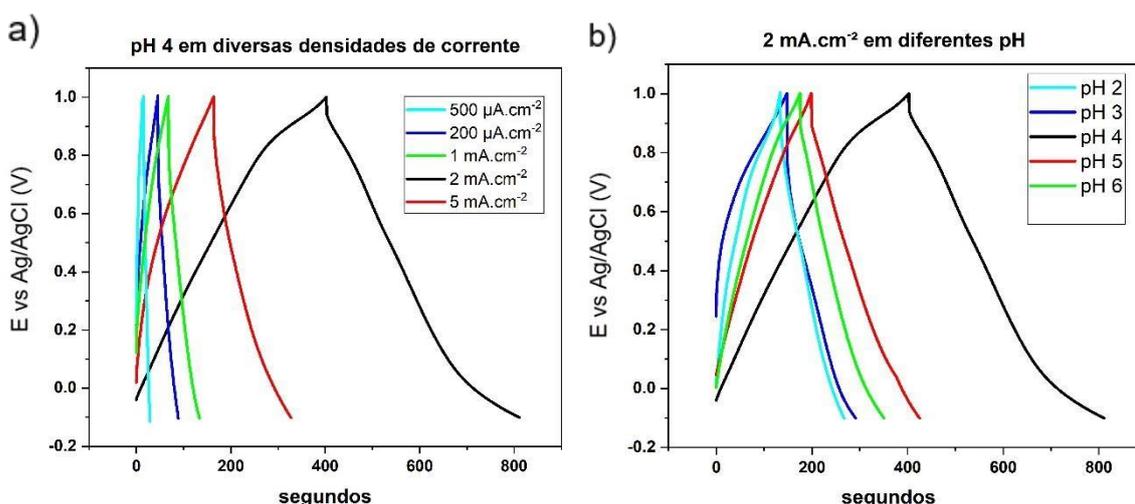
Fonte: O Autor.

A figura 14 apresenta o voltamograma cíclico (CVs), com velocidade de varredura de potencial de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  demonstrando formato quase retangular contínuo e reversível característico do  $\text{MnO}_2$  (LING e colab., 2023) nas diferentes densidades de corrente e pH 4, com uma janela de potencial de trabalho de 1,3 V. Sabe-se que o

aumento da corrente específica é proporcional à densidade de corrente, indicando maior atividade eletroquímica e, conseqüentemente, uma maior capacitância específica do material. No entanto, essa relação é válida até alcançar um parâmetro ótimo. Ultrapassando esse ponto, a capacitância tende a diminuir (DELLA NOCE e colab., 2017), sabe-se também quanto maior a área delimitada da curva CV maior a capacitância específica da amostra de  $\text{MnO}_2$  (YUAN e colab., 2010).

Na Figura 14a, observa-se o efeito da densidade de corrente sobre a corrente específica. À medida que a densidade de corrente aumenta, a corrente específica também aumenta, atingindo uma área máxima em  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . No entanto, ao ultrapassar essa densidade e chegar a  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ocorre uma diminuição na corrente específica, indicando uma redução na capacitância específica do material. A Figura 13b, ilustra os resultados para uma densidade de corrente de  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , com variação do pH do banho. Observa-se que, com o aumento do pH, a área da corrente específica também aumenta, atingindo um máximo em pH 4, o que sugere uma maior capacitância específica. Entretanto, em valores maiores de pH como 5 e 6, ocorre uma diminuição na área da corrente específica, indicando uma redução na capacitância específica do eletrodo.

Figura 15 curvas de carga e descarga galvanostática em diferentes densidades de corrente e pH 4 (a) densidade de corrente  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  em diferentes valores de pH (b)



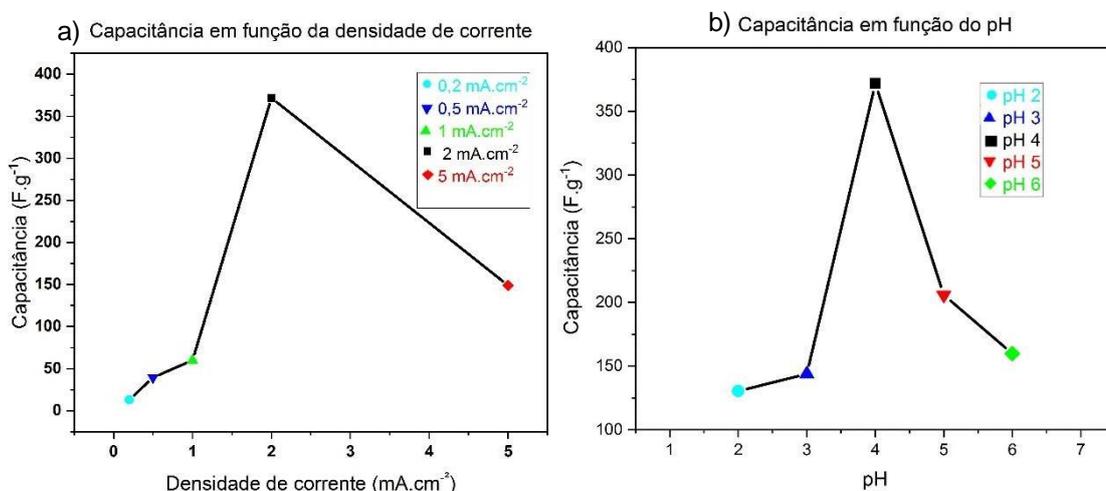
Fonte: O Autor.

Com o intuito de determinar dos valores da capacitância específica do eletrodo foram realizadas curvas de carga e descarga (fig. 15) a 1,1 V exibindo um gráfico

quase triangular sugerindo uma capacitância elétrica de dupla camada com comportamento reversível, característico de material pseudocapacitivos comumente observado em óxidos de metais de transição como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{RuO}_2$  (DONG e colab., 2012) (HE e colab., 2022).

A Figura 15a, apresenta a performance das curvas de carga e descarga obtidas em diferentes densidades de corrente, mantendo o pH constante em 4. A capacitância específica do material foi calculada a partir da Equação 2. Conforme aumenta a densidade de corrente há um aumento na capacitância obtida alcançando o melhor resultado em densidade de corrente de  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  apresentando uma capacitância de  $371,8 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ . Por outro lado, ao elevar a densidade de corrente, em  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pode-se observar uma redução da capacitância específica para  $148,9 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ , indicando que o máximo foi atingido em  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Figura 16 capacitância em função da densidade de corrente (a)  
capacitância em função do pH do banho (b)



Fonte: O autor

A figura 16 apresenta dois gráficos que descrevem o comportamento da capacitância do material estudado em diferentes condições. A figura 16a, mostra a capacitância em função da densidade de corrente evidenciando como a variação da densidade de corrente afeta o desempenho. Já a figura 16 b, ilustra a capacitância em função do pH destacando a influência do ambiente químico nas propriedades capacitivas do material

Os resultados obtidos a partir da curva de carga e descarga (figura 15) estão coerentes com a Figura 14 do voltamograma, indicando uma maior corrente específica no material de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , confirmando a maior capacitância nesta densidade de corrente. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 11) revelaram a presença de rachaduras profundas nas composições, tanto em pH acima quanto abaixo de 4. Essas rachaduras sugerem um possível comprometimento das estruturas dos eletrodos. Os gráficos gerados pela técnica de voltametria cíclica (Figura 14) fornecem indícios sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos refletindo na capacitância específica dos eletrodos.

Os resultados da capacitância obtida neste trabalho estão tabelados a seguir, a Tabela 1 apresenta os valores de capacitância obtidos em função da densidade de corrente mantendo o pH constante em 4, enquanto a Tabela 2 mostra os valores de capacitância em diferentes condições de pH do banho mantendo constante a densidade de corrente em  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

*Tabela 1: capacitância específica em função da densidade de corrente mantendo constante o pH do banho em 4*

Densidade de corrente	Capacitância específica $\text{F.g}^{-1}$
$200 \mu\text{A.cm}^{-2}$	13
$500 \mu\text{A.cm}^{-2}$	39,8
$1 \text{ mA.cm}^{-2}$	59,8
$2 \text{ mA.cm}^{-2}$	371,8
$5 \text{ mA.cm}^{-2}$	148,9

Fonte: o Autor

*Tabela 2 capacitância específica em função do pH do banho mantendo constante a densidade de corrente em  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$*

pH	Capacitância específica $\text{F.g}^{-1}$
2	130,4
3	143,8
4	371,8
5	205,8
6	159,8

Fonte: o Autor

A capacitância obtida neste trabalho se mostrou superior quando comparada à literatura sob condições sintéticas similares. (ROGIER et al., 2020) investigaram a

deposição anódica de filmes de  $\text{MnO}_2$  na densidade de corrente de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  a  $32 \text{ mA.cm}^{-2}$  com substrato condutor de carbono nanoestruturado, na condição de  $0,1 \text{ M}$  da solução de  $\text{MnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  em condições ácidas, com massa do depósito variando de  $1$  a  $1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Para os ensaios eletroquímicos, utilizaram solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ M}$  com velocidade de varredura entre  $2$  e  $200 \text{ mV/s}$  e janela de potencial de  $0-0,9 \text{ V}$ , encontrando uma capacitância de  $209 \text{ F g}^{-1}$  na densidade de corrente de  $32 \text{ mA.cm}^{-2}$ . A estrutura cristalina do material também foi investigada por difratometria de raios-x, as amostras apresentaram uma baixa cristalinidade, a fase encontrada foi a criptomelana  $\alpha\text{-MnO}_2$  de acordo com o código cristalográfico JCPDS 44-0141.

Ao comparar com outra literatura, os resultados obtidos neste trabalho, porém, se mostraram inferiores. (MAHDI e colab., 2021), investigou a eletrodeposição do  $\text{MnO}_2$  por uma corrente de pulso anódica, partindo da solução de  $\text{MnSO}_4$   $0,1 \text{ M}$  e densidade de corrente  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ , para as caracterizações eletroquímicas foi utilizado um sistema de 3 eletrodos sendo o de referência  $\text{Ag/AgCl}$ , para investigar os parâmetros eletroquímicos foi utilizado uma solução suporte de  $\text{NaSO}_4$   $0,5 \text{ M}$ , a capacitância específica foi calculada a partir da voltametria cíclica, obtendo uma capacitância específica de  $526,44 \text{ F.g}^{-1}$  utilizando  $0,5 \text{ A g}^{-1}$ . A estrutura cristalina também foi investigada por difratometria de raio-x, encontrando a fase  $\alpha\text{-MnO}_2$  de acordo com o banco de dados (JCPDS 44-0141).

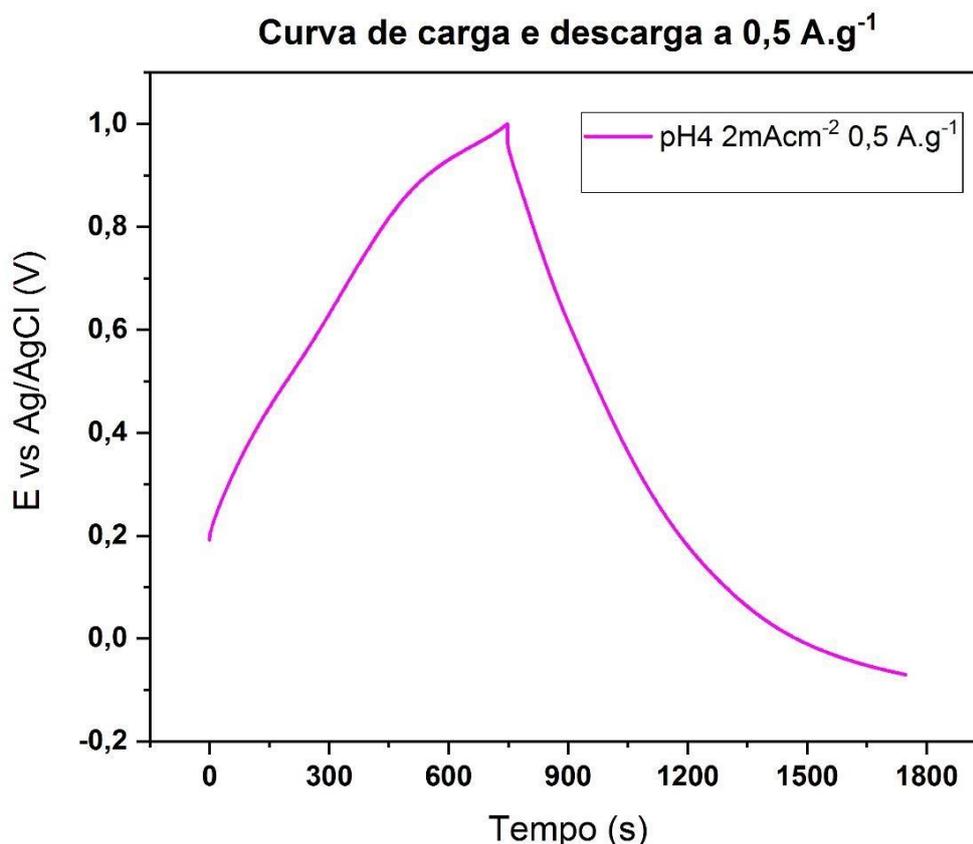
Salienta-se que, em densidades de corrente mais baixas, como no caso de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$ , a capacitância tende a aumentar devido ao maior tempo de descarga. Além disso, o resultado foi obtido pela técnica de corrente pulsada, que é limitada ao uso em laboratório e não pode ser aplicada em escala industrial, ao contrário do método galvanostático proposto neste trabalho.

Um estudo comparativo foi realizado com base no trabalho de Mahdi (2021), que avaliou eletrodos utilizando uma densidade de corrente de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$  e obteve uma capacitância específica de aproximadamente  $526 \text{ F g}^{-1}$ . No presente estudo, para a mesma densidade de corrente de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$ , foi obtida uma capacitância específica significativamente maior, de  $901,9 \text{ F g}^{-1}$ . Já com a densidade de corrente de  $1 \text{ A g}^{-1}$ , a capacitância específica foi de  $371,8 \text{ F g}^{-1}$ .

A Figura 17 apresenta a curva de carga e descarga obtida neste trabalho, destacando o desempenho superior da capacitância específica em comparação ao

trabalho de Mahdi et al. (2021). Observa-se que a técnica galvanostática empregada neste estudo não apenas superou os resultados da literatura, mas também oferece maior aplicabilidade em escala industrial.

Figura 17 Curva de carga e descarga exibindo o comportamento a  $0,5 \text{ A.g}^{-2}$  na densidade de corrente de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  e pH 4



Fonte o Autor

Portanto, ao comparar este estudo com os encontrados na literatura, o eletrodo de  $\text{MnO}_2$  obtido a partir de  $\text{MnSO}_4$ , com densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  e pH em torno de 4, se mostra um excelente candidato para o uso em supercapacitores eletroquímicos devido à sua alta capacitância específica.

## 5. CONCLUSÃO

Em síntese, o presente trabalho mostra o efeito da densidade de corrente e do pH do banho no comportamento capacitivo de eletrodos de  $\text{MnO}_2$  obtidos por eletrodeposição anódica a partir de sulfato de mangânes como precursor. A densidade de corrente foi variada em um intervalo de  $200 \mu\text{A.cm}^{-2}$  a  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  e o pH do banho

de 2 a 6. A análise detalhada da superfície dos eletrodos, realizada por meio de MEV, revelou a obtenção de filmes compactos e homogêneos sobre a superfície do substrato de aço em um crescimento bidimensional no plano com presença de fissuras que proporcionam mais sítios para a incorporação de íons  $\text{Na}^+$  favorecendo assim o processo de intercalação e conseqüentemente a capacitância específica. A difração de raios-x (DRX) foi utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos eletrodos, e os resultados indicaram a presença da fase  $\alpha\text{-MnO}_2$ , uma das fases mais eletroquimicamente ativas desse material, em todas as amostras analisadas independente do pH e densidade de corrente utilizados. A caracterização eletroquímica dos eletrodos de  $\text{MnO}_2$ , realizada pelas técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria, mostrou o efeito significativo tanto da densidade de corrente aplicada como do pH do banho sobre a capacitância específica. Nas condições estudadas, a capacitância específica variou de 13 a  $371,8 \text{ F.g}^{-1}$  (a  $1 \text{ A.g}^{-1}$ ) dependendo da densidade de corrente aplicada e do pH do banho empregado para uma janela de potencial de trabalho de 1,1 V, sendo o maior valor obtido com densidade de corrente de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  e pH 4.

## **PREVISÃO DE TRABALHOS FUTUROS**

Determinação da área superficial dos eletrodos pela análise de BET para verificar o efeito da densidade de corrente e pH do banho na capacitância específica dos mesmos;

Efeito de aditivos no banho, como sacarina, ácido ascórbico e ácido bórico, visando um aumento da capacitância específica dos eletrodos já que estes aditivos são comumente utilizados como refinadores de grãos;

Utilização de substratos ativos eletroquimicamente como tecidos e espumas de carbono visando a montagem de um sistema para a fabricação de supercapacitores.

## REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ-HERNÁNDEZ, Debora e colab. **Highly effective non-noble MnO<sub>2</sub> catalysts for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to 2,5-furandicarboxylic acid.** ChemSusChem, 5 Mar 2024.

BABAKHANI, Banafsheh e IVEY, Douglas G. **Effect of electrodeposition conditions on the electrochemical capacitive behavior of synthesized manganese oxide electrodes.** Journal of Power Sources, v. 196, n. 24, p. 10762–10774, Dez 2011.

BROUGHTON, J.N. e BRETT, M.J. **Variations in MnO<sub>2</sub> electrodeposition for electrochemical capacitors.** Electrochimica Acta, v. 50, n. 24, p. 4814–4819, Ago 2005.

CAI, Qianqian e colab. **The photoelectrode of photo-rechargeable zinc-ion batteries: Design, progress.** Journal of Power Sources, v. 628, p. 235854, Fev 2025.

CAI, Ziming e colab. **Multiscale design of high-voltage multilayer energy-storage ceramic capacitors.** Journal of the American Ceramic Society, v. 101, n. 4, p. 1607–1615, 20 Abr 2018.

CELZARD, A. e colab. **Porous electrodes-based double-layer supercapacitors: pore structure versus series resistance.** Journal of Power Sources, v. 108, n. 1–2, p. 153–162, Jun 2002a.

CELZARD, A. e colab. **Porous electrodes-based double-layer supercapacitors: pore structure versus series resistance.** Journal of Power Sources, v. 108, n. 1–2, p. 153–162, Jun 2002b.

CHEN, L. Y. e colab. **Toward the Theoretical Capacitance of RuO<sub>2</sub> Reinforced by Highly Conductive Nanoporous Gold.** Advanced Energy Materials, v. 3, n. 7, p. 851–856, 8 Jul 2013.

CHEN, Yi e colab. **The ions storage mechanism of capacitive-faradic coupling effect for pseudo-intercalation electrode MnO<sub>2</sub>**. Separation and Purification Technology, v. 330, p. 125529, Fev 2024.

CHENG, Cuixia. **A modified hydrothermal route for preparing  $\gamma$ -MnOOH nanorods and its isomorphous conversion to  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> with inherited morphology for remarkable performance supercapacitors**. Journal of Alloys and Compounds, v. 922, p. 166239, Nov 2022.

DA SILVA, Leonardo M. e colab. **Reviewing the fundamentals of supercapacitors and the difficulties involving the analysis of the electrochemical findings obtained for porous electrode materials**. Energy Storage Materials, v. 27, p. 555–590, Maio 2020.

DAI, Xiaoli e colab. **Effect of current on electrodeposited MnO<sub>2</sub> as supercapacitor and lithium-ion battery electrode**. Vacuum, v. 195, p. 110692, Jan 2022.

DAI, Yuming e colab. **Three-dimensional honeycomb composites consist of metal carbides and layered double hydroxides for high-performance supercapacitor electrode materials**. Journal of Power Sources, v. 602, p. 234306, Maio 2024.

DELLA NOCE, R. e colab. **Electrodeposition: A versatile, efficient, binder-free and room temperature one-step process to produce MnO<sub>2</sub> electrochemical capacitor electrodes**. RSC Advances, v. 7, n. 51, p. 32038–32043, 2017.

DEVI, Raman e colab. **Electrochemical Analysis of MnO<sub>2</sub> ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ )-Based Electrode for High-Performance Supercapacitor Application**. Applied Sciences, v. 13, n. 13, p. 7907, 5 Jul 2023.

DISSANAYAKE, Kavishka e KULARATNA-ABEYWARDANA, Dulsha. **A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications.** Journal of Energy Storage, v. 96, p. 112563, Ago 2024.

DONG, Xiaochen e colab. **Supercapacitor electrode based on three-dimensional graphene–polyaniline hybrid.** Materials Chemistry and Physics, v. 134, n. 2–3, p. 576–580, Jun 2012.

DUTTA, Arindam e colab. **A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception.** Energy Storage, v. 5, n. 1, 6 Feb 2023.

FOROUZANDEH, Parnia e colab. **Supercapacitor electrode fabrication through chemical and physical routes.** Journal of Power Sources, v. 519, p. 230744, Jan 2022.

GHOSH, Sujit Kumar. **Diversity in the Family of Manganese Oxides at the Nanoscale: From Fundamentals to Applications.** ACS Omega, v. 5, n. 40, p. 25493–25504, 13 Out 2020.

GOCKI, M. e NOWAK, A.J. e KAROŃ, K. **Analysis of the parameters of supercapacitors containing polypyrrole and its derivatives.** Archives of Materials Science and Engineering, v. 120, n. 1, p. 5–14, 1 Mar 2023.

GUND, Girish S. e colab. **Low-cost flexible supercapacitors with high-energy density based on nanostructured MnO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films directly fabricated onto stainless steel.** Scientific Reports, v. 5, n. 1, p. 12454, 24 Jul 2015.

HE, Zhiquan e colab. **Superior pseudocapacitive performance and mechanism of self-assembled MnO<sub>2</sub>/MXene films as positive electrodes for flexible supercapacitors.** Journal of Alloys and Compounds, v. 899, p. 163241, Abr 2022.

HOSSAIN LIPU, M.S. e colab. **Data-driven state of charge estimation of lithium-ion batteries: Algorithms, implementation factors, limitations and future trends.** Journal of Cleaner Production, v. 277, p. 124110, Dez 2020.

HUANG, Tianfu e colab. **Novel method of preparing hierarchical porous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by the citric acid-assisted sol-gel auto-combustion for supercapacitors.** Journal of Energy Storage, v. 35, 1 Mar 2021.

IQBAL, Muhammad Zahir e AZIZ, Umer. **Supercapattery: Merging of battery-supercapacitor electrodes for hybrid energy storage devices.** Journal of Energy Storage, v. 46, p. 103823, Fev 2022.

ISSA, I M e EL-GHANDOUR, M F M e EL HADIDY, A. **Effect of pH on Composition & Electrochemical Behaviour of Electrodeposited MnO<sub>2</sub> Electrodes.** Indian Journal of Chemistry. [S.l: s.n.], 1978.

JIANG, Guosai e colab. **Recent progress on porous carbon and its derivatives from plants as advanced electrode materials for supercapacitors.** Journal of Power Sources, v. 520, p. 230886, Fev 2022.

JIANG, Yuqi e LIU, Jinping. **Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review.** ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS, v. 2, n. 1, p. 30–37, 5 Mar 2019.

KALAIR, Anam e colab. **Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables.** Energy Storage, v. 3, n. 1, 4 Fev 2021.

KANDASAMY, Manikandan e colab. **Recent advances in engineered metal oxide nanostructures for supercapacitor applications: experimental and theoretical aspects.** Journal of Materials Chemistry A, v. 9, n. 33, p. 17643–17700, 2021.

KHAN, Hafsah A. e colab. **A comprehensive review on supercapacitors: Their promise to flexibility, high temperature, materials, design, and challenges.** Energy, v. 295, p. 131043, Maio 2024.

KIM, Minseok e YOH, Jack. **An Electrochemical Theory for Repurposing Battery Thermal Runaway as a Propulsion Mechanism.** . [S.l: s.n.]. , 2025

LAIN, Michael.J. e KENDRICK, Emma. **Understanding the limitations of lithium ion batteries at high rates.** Journal of Power Sources, v. 493, p. 229690, Maio 2021.

LAKSHMI, K. C. Seetha e VEDHANARAYANAN, Balaraman. **High-Performance Supercapacitors: A Comprehensive Review on Paradigm Shift of Conventional Energy Storage Devices.** Batteries, v. 9, n. 4, p. 202, 29 Mar 2023.

LEE, Sol A e colab. **Nanoscale electrodeposition: Dimension control and 3D conformality.** Exploration, v. 1, n. 3, 7 Dez 2021.

LI, Jin e colab. **Enhanced Interphase Ion Transport via Charge-Rich Space Charge Layers for Ultra-Stable Solid-State Lithium Metal Batteries.** Advanced Energy Materials, v. 15, n. 1, 9 Jan 2025.

LING, Jingzhou e colab. **Self-templated and triethanolamine-induced hollow MnO<sub>2</sub> nanoboxes with abundant active Mn<sup>3+</sup> and oxygen vacancies for high-performance Na-ion pseudocapacitors.** Chemical Engineering Journal, v. 452, p. 139661, Jan 2023.

LIU, Tianyu e colab. **Revitalizing carbon supercapacitor electrodes with hierarchical porous structures.** Journal of Materials Chemistry A, v. 5, n. 34, p. 17705–17733, 2017.

LUO, Hang e colab. **Interface design for high energy density polymer nanocomposites.** Chemical Society Reviews, v. 48, n. 16, p. 4424–4465, 2019.

MAHDI, Fatemeh e JAVANBAKHT, Mehran e SHAHROKHIAN, Saeed. **Anodic pulse electrodeposition of mesoporous manganese dioxide nanostructures for high performance supercapacitors.** Journal of Alloys and Compounds, v. 887, p. 161376, Dez 2021.

MAJUMDAR, Dipanwita. **Review on Current Progress of MnO<sub>2</sub>-Based Ternary Nanocomposites for Supercapacitor Applications.** ChemElectroChem, v. 8, n. 2, p. 291–336, 18 Jan 2021.

MALA, Nazir Ahmad e colab. **Supercapacitor and magnetic properties of NiO and manganese-doped NiO nanoparticles synthesized by chemical precipitation method.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 34, n. 6, p. 505, 11 Fev 2023.

MANALU, Andriono e colab. **Effect of surface area on electrical properties of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites for supercapacitor electrodes applications.** Materials Science for Energy Technologies, v. 5, p. 444–451, 2022.

OLIVEIRA, José Anderson Machado e colab. **Effect of current density, temperature and bath pH on properties of Ni–W–Co alloys obtained by electrodeposition.** Journal of Alloys and Compounds, v. 853, p. 157104, Fev 2021.

P. TEIXEIRA, Thais e L. T. BORGES, Carmen. **Operation Strategies for Coordinating Battery Energy Storage with Wind Power Generation and Their Effects on System Reliability.** Journal of Modern Power Systems and Clean Energy, v. 9, n. 1, p. 190–198, 2021.

POONAM e colab. **Review of supercapacitors: Materials and devices.** Journal of Energy Storage, v. 21, p. 801–825, Fev 2019.

RAFIEE, Mohammad e colab. **Cyclic voltammetry and chronoamperometry: mechanistic tools for organic electrosynthesis**. *Chemical Society Reviews*, v. 53, n. 2, p. 566–585, 2024.

RAGHAVAN, R.S. e KUMAR, A.M e NARAYANRAO, R. **Intercalation induced surface cracking in electrode particles**. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, v. 95, n. 8, p. 845–858, 4 Ago 2015.

RASHID KHAN, Humaira e LATIF AHMAD, Abdul. **Supercapacitors: Overcoming current limitations and charting the course for next-generation energy storage**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 141, p. 46–66, Jan 2025.

RATAN, Amar e TRIPATHI, Ambuj e SINGH, Vaishali. **Swift heavy ion beam modified MoS<sub>2</sub>- PVA nanocomposite free-standing electrodes for polymeric electrolyte based asymmetric supercapacitor**. *Vacuum*, v. 184, p. 109992, Fev 2021.

REDDY, R. Chenna Krishna e colab. **Metal–Organic Frameworks and Their Derivatives as Cathodes for Lithium-Ion Battery Applications: A Review**. *Electrochemical Energy Reviews*, v. 5, n. 2, p. 312–347, 23 Jun 2022.

ROGIER, Clémence e colab. **Electrodeposition of MnO<sub>2</sub> on spray-coated nanostructured carbon framework as high performance material for energy storage**. *Surface and Coatings Technology*, v. 384, p. 125310, Fev 2020.

SAINI, Parveen. **A Historical Review of Electrode Materials and Electrolytes for Electrochemical Double Layer Supercapacitors and Pseudocapacitors**. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, v. 61, n. 4, p. 268–290, 2023.

SCHOTT, Christian M. e colab. **How to Assess and Predict Electrical Double Layer Properties. Implications for Electrocatalysis.** Chemical Reviews, v. 124, n. 22, p. 12391–12462, 27 Nov 2024.

SHAO, Yuanlong e colab. **Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors.** Chemical Reviews. [S.I.]: American Chemical Society. , 26 Set 2018

SHARMA, Priyanka e KUMAR, Vinod. **Current Technology of Supercapacitors: A Review.** Journal of Electronic Materials, v. 49, n. 6, p. 3520–3532, 12 Jun 2020.

SK, Md Moniruzzaman e colab. **Review on advances in porous nanostructured nickel oxides and their composite electrodes for high-performance supercapacitors.** Journal of Power Sources, v. 308, p. 121–140, Mar 2016.

SWAIN, Nilimapriyadarsini e colab. **Construction of three-dimensional MnO<sub>2</sub>/Ni network as an efficient electrode material for high performance supercapacitors.** Electrochimica Acta, v. 342, p. 136041, Maio 2020.

TANG, Can e colab. **Optimizing the electrons/ions diffusion kinetics in  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> for realizing an ultra-high rate-capability supercapacitor.** Chemical Engineering Journal, v. 471, p. 144784, Set 2023.

THACKERAY, Michael M. e WOLVERTON, Christopher e ISAACS, Eric D. **Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries.** Energy & Environmental Science, v. 5, n. 7, p. 7854, 2012.

TITANI, Fena Retyo e colab. **Synthesis of activated carbon from bamboo biomass for supercapacitor electrodes with various types of electrolytes.** 2024, [S.I.: s.n.], 2024. p. 050005.

UZAKBAIULY, Berik e colab. **Physical Vapor Deposition of Cathode Materials for All Solid-State Li Ion Batteries: A Review**. *Frontiers in Energy Research*, v. 9, 28 Maio 2021.

VALIPOUR, Alireza e colab. **Effectiveness of phase- and morphology-controlled MnO<sub>2</sub> nanomaterials derived from flower-like δ-MnO<sub>2</sub> as alternative cathode catalyst in microbial fuel cells**. *Dalton Transactions*, v. 48, n. 16, p. 5429–5443, 2019.

WANG, Faxing e colab. **Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs**. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 22, p. 6816–6854, 2017.

WANG, Huanfeng e colab. **Porous Materials Applied in Nonaqueous Li–O<sub>2</sub> Batteries: Status and Perspectives**. *Advanced Materials*, v. 32, n. 44, 26 Nov 2020.

WANG, Yujie e colab. **A review of key issues for control and management in battery and ultra-capacitor hybrid energy storage systems**. *eTransportation*, v. 4, p. 100064, Maio 2020.

WU, Dan e colab. **MnO<sub>2</sub>/Carbon Composites for Supercapacitor: Synthesis and Electrochemical Performance**. *Frontiers in Materials*, v. 7, 11 Feb 2020.

WUSTONI, Shofarul e colab. **Material Design and Characterization of Conducting Polymer-Based Supercapacitors**. *Polymer Reviews*, v. 64, n. 1, p. 192–250, 2 Jan 2024.

YADAV, Gautam G. e colab. **Rapid electrochemical synthesis of δ-MnO<sub>2</sub> from γ-MnO<sub>2</sub> and unleashing its performance as an energy dense electrode**. *Materials Today Energy*, v. 6, p. 198–210, Dez 2017.

YAN, Zhenhua e colab. **Electrodeposition of (hydro)oxides for an oxygen evolution electrode**. *Chemical Science*, v. 11, n. 39, p. 10614–10625, 2020.

YAO, Yunjin e colab. **Phase–activity relationship of MnO<sub>2</sub> nanomaterials in periodate oxidation for organic pollutant degradation.** *Water Research*, v. 264, p. 122224, Out 2024.

YUAN, Anbao e colab. **Comparison of nano-MnO<sub>2</sub> derived from different manganese sources and influence of active material weight ratio on performance of nano-MnO<sub>2</sub>/activated carbon supercapacitor.** *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 12, p. 2588–2594, Dez 2010.

YUE, Tian e SHEN, Boxiong e GAO, Pei. **Carbon material/MnO<sub>2</sub> as conductive skeleton for supercapacitor electrode material: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 158, p. 112131, Abr 2022.

ZANG, Xining e colab. **Chemical vapor deposition of 3D graphene/carbon nanotubes networks for hybrid supercapacitors.** *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 304, p. 111886, Abr 2020.

ZHANG, Dazhi e colab. **Preparation of Spherical  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Nanoflowers by One-Step Coprecipitation Method as Electrode Material for Supercapacitor.** *ACS Omega*, v. 9, n. 16, p. 18032–18045, 23 Abr 2024.

ZHANG, Li Li e ZHAO, X. S. **Carbon-based materials as supercapacitor electrodes.** *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 9, p. 2520, 2009.

ZHAO, Chen e colab. **Stretchability enhancement of buckled polypyrrole electrodes for stretchable supercapacitors via engineering substrate surface roughness.** *Electrochimica Acta*, v. 343, p. 136099, Maio 2020.

ZHAO, Qiancheng e colab. **Influence of BaO-CaO-SiO<sub>2</sub> on dielectric properties and reliability of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics.** *physica status solidi (a)*, v. 213, n. 4, p. 1077–1081, Abr 2016.

ZHAO, Qinghe e colab. **Preintercalation Strategy in Manganese Oxides for Electrochemical Energy Storage: Review and Prospects.** *Advanced Materials*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag. , 1 Dez 2020

ZHENG, Jiqi e colab. **New Strategy for the Morphology-Controlled Synthesis of  $V_2O_5$  Microcrystals with Enhanced Capacitance as Battery-type Supercapacitor Electrodes.** *Crystal Growth & Design*, v. 18, n. 9, p. 5365–5376, 5 Set 2018.

ZHOU, Kang e colab. **Strategies and Prospects for Engineering a Stable Zn Metal Battery: Cathode, Anode, and Electrolyte Perspectives.** *Accounts of Chemical Research*, 29 Jan 2025.

ZHOU, Yang e colab. **High-performance hierarchical  $MnO_2/CNT$  electrode for multifunctional supercapacitors.** *Carbon*, v. 184, p. 504–513, Out 2021.