

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE ELETRODOS COMPÓSITOS DE MnO_2 E
CARBONO ATIVADO PARA APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITORES**

Anderson Silva Feliciano*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador(a): Prof. Dr. Nerilso Bocchi

***Bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2022**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Anderson Silva Feliciano, realizada em 30/11/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Nerilso Bocchi (UFSCar)

Prof. Dr. Luis Augusto Martins Ruotolo (UFSCar)

Profa. Dra. Elaine Kikuti (UFU)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Agradecimentos

Aos meus pais, Hamilton Feliciano Neto e Luzia Maria da Silva Neto e à minha irmã Maria Eduarda Silva Feliciano pelo apoio e incentivo em seguir meu desejo de me tornar um pesquisador.

Ao meu orientador Prof. Dr. Nerilso Bocchi por me receber no grupo de pesquisa e por sua presença e paciência para esclarecer todas as dúvidas no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho e Prof. Dr. José Mario de Aquino pelos seus conselhos, disponibilidade e conversas construtivas durante nossas reuniões da hora do café.

Aos meus colegas de laboratório que me ajudaram de forma inigualável a me adaptar ao grupo de pesquisa, além de sua prontidão em sempre me auxiliarem em momentos de dúvidas. Em especial, à Dra. Juliana Bruneli Falqueto pela paciência e carinho em me ajudar mais de uma vez durante este projeto.

Ao José Augusto do IFSC-USP pelas medidas de difratometria de raios X, ao Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez e à Monize Picinini pelas análises de fisissorção de N₂ e ao Giovani Luiz Grespan pelo auxílio com as imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A UFSCar, em especial ao PPGQ pelo curso de Mestrado em Química.

A CAPES pela bolsa concedida e aos demais órgãos de fomento como CNPq e FAPESP.

Lista de Abreviaturas

- ASE área superficial específica
- C capacitância específica
- CA carvão ativado
- CAC carvão ativado comercial
- CAP carvão ativado de polianilina
- C/D teste de carregamento/descarregamento
- CE contra eletrodo
- CNT nanotubos de carbono
- DCE dupla camada elétrica
- DRX difração de raio X
- ECS eletrodo de calomelano saturado
- ER eletrodo de referência
- ET eletrodo de trabalho
- MWCNTS nanotubos de carbono de parede múltipla
- NA negro de acetileno
- NMP N-metil-2-pirrolidona
- PAni polianilina
- PC pseudocapacitância
- PEDOT poli-(3,4-etilenodioxitiofeno)
- PVDF fluoreto de polivinilideno
- SC supercapacitores
- SWCNTS nanotubos de carbono de parede simples
- VC voltametria cíclica

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Paralelo de algumas grandezas físicas de baterias, capacitores e supercapacitores. Fonte: adaptado de OLDHAM et al., 2013.....	1
TABELA 1.2 – Materiais ativos usados na confecção de eletrodos de capacitores eletroquímicos. Fonte: (AUGUSTYN et al., 2014; SAMANTARA e RATHA, 2018; VANGARI et al. 2013).	9
TABELA 1.3 – Propriedades de superfície dos CAP com diferentes íons dopantes. Fonte: Adaptado de ZORNITTA et al., 2017.....	11
TABELA 1.4 – Resultados de capacitância específica determinados através da caracterização eletroquímica dos diferentes CAPs. Fonte: Adaptado de ZORNITTA et al., 2017.	12
TABELA 1.5 – Exemplos de solventes e suas respectivas tangente de perda dielétrica. Fonte: Adaptado de CHIN et al., 2021.....	16
TABELA 1.6 – Condições experimentais usadas em trabalhos que empregaram a metodologia hidrotérmica assistida por micro-ondas na síntese de MnO ₂ . Fonte: Adaptado de SCHÜTZ et al., 2018.	18
TABELA 3.1 – Composição dos diferentes materiais compósitos preparados neste trabalho para confecção dos eletrodos; % (<i>m/m</i>).	24
TABELA 4.1 – Valores obtidos pela metodologia proposta por BET e BJH do volume adsorvido quando a superfície do material está toda recoberta com uma monocamada de N ₂ (<i>V_m</i>), da área superficial específica (<i>a</i>) e do volume dos microporos (<i>V_{mic}</i>) para o MnO ₂ , CAP e material compósito contendo 75% (<i>m/m</i>) de MnO ₂ e 20% (<i>m/m</i>) de CAP.	34
TABELA 4.2 – Dados de queda ôhmica e resistência equivalente obtidos para eletrodos compósitos contendo 75 % (<i>m/m</i>) de MnO ₂ e 20 % (<i>m/m</i>) de CAP submetidos à testes de C/D em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e em diferentes valores de corrente específica.	50
TABELA 4.3 – Comparação das propriedades eletroquímicas e condições reacionais de eletrodos compósitos (MnO ₂ /Material carbonáceo) descritos na literatura com o estudado neste trabalho.	54

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Linha do tempo dos capacitores eletroquímicos. Fonte: Adaptado de SINHA; KAR, 2020.	2
FIGURA 1.2 – Ilustração de um capacitor de placas paralelas carregado. Fonte: Adaptado de OLDHAM et al., 2013.	4
FIGURA 1.3 – Representação de um capacitor eletroquímico carregado, onde há a formação da DCE. Fonte: Adaptado de NOKED et al., 2011; OLDHAM et al., 2013. .	6
FIGURA 1.4 – Elucidação dos mecanismos de pseudocapacitância: a) Deposição a subpotencial, b) Pseudocapacitância com reação de oxirredução, c) Pseudocapacitância de intercalação. Fonte: (ZUTIM, 2018).	7
FIGURA 1.5 – Ilustração do comportamento das moléculas quando irradiadas com micro-ondas. Fonte: Adaptado de BILECKA; NIEDERBERGER, 2010.	15
FIGURA 1.6 – Demonstração de como ocorre a evolução da temperatura da reação por: a) aquecimento com micro-ondas e; b) aquecimento pelos mecanismos de convecção e condução. Fonte: SCHANCHE, 2003.	17
FIGURA 1.7 – Fases cristalinas de MnO ₂ com estruturas abertas. Fonte: Adaptado de YANG et al., 2021.	18
FIGURA 3.1 – Representação esquemática da metodologia utilizada para preparação dos eletrodos estudados neste trabalho.	25
FIGURA 3.2 – Esquema ilustrativo da célula utilizada na determinação da condutividade do carvão ativado de polianilina.	26
FIGURA 3.3 – Esquema ilustrativo da célula utilizada na caracterização eletroquímica dos eletrodos em estudo. A célula possuía 3 eletrodos, sendo eles 2 contra eletrodos (CE), um eletrodo de trabalho (ET) e um eletrodo referência (ER).	27
FIGURA 4.1 – Difratoograma obtido para o produto da síntese hidrotérmica usada neste trabalho comparado com algumas fichas cristalográficas de MnO ₂ . A velocidade de varredura utilizada nesta análise foi de 0,2 ° min ⁻¹	30
FIGURA 4.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a) o produto da síntese hidrotérmica realizada neste trabalho e; b) o produto da síntese feita por ZUTIM (2018).	32
FIGURA 4.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o a) carbono ativado de polianilina (CAP) e; b) e c) material compósito contendo 75% (m/m) de MnO ₂ e 20% (m/m) de CAP estudado neste trabalho.	33

FIGURA 4.4 – Valores de impedância total obtidos na região de altas frequências para o carvão ativado de polianilina (CAP).....	36
FIGURA 4.5 – Variação dos valores de capacitância específica obtidos para eletrodos preparados com diferentes massas de material compósito contendo 75 % (m/m) de MnO ₂ e 20 % (m/m) de CAP, mantendo-se uma área do substrato recoberta de 1,5 cm ²	39
FIGURA 4.6 – Variação da capacitância específica de eletrodos compósitos preparados com distintas frações mássicas de MnO ₂ determinadas por meio de carregamento e descarregamento a uma corrente constante de 0,2 A g ⁻¹ em um eletrólito aquoso de 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	41
FIGURA 4.7 – Voltamogramas cíclicos (10 ^o ciclo) obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹ em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ para eletrodos contendo: a) 90 % (m/m) de CAP; b) 95 % (m/m) de MnO ₂ ; c) 75 % (m/m) de MnO ₂ com 20% (m/m) de CAP d) sobreposição dos voltamogramas a, b e c.	43
FIGURA 4.8 – Voltamogramas cíclicos (10 ^o ciclo) obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹ em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ para eletrodos compósitos contendo 75 % (m/m) de MnO ₂ e 20 % (m/m) de CAP (magenta) e 75 % (m/m) de MnO ₂ e 20 % (m/m) de NA (ciano).	44
FIGURA 4.9 – a) Voltamogramas cíclicos (10 ^o ciclo) obtidos em distintas velocidades de varredura de potencial em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ para eletrodos compósitos contendo 75 % (m/m) de MnO ₂ e 20 % (m/m) de CAP; b) Valores de capacitância específica calculados a partir dos voltamogramas em a) em função da velocidade de varredura de potenciais.	45
FIGURA 4.10 – Cronopotenciogramas (10 ^o ciclo) obtidos para eletrodos compósitos contendo 75 % (m/m) de MnO ₂ e 20 % (m/m) de CAP durante testes de C/D realizados em distintos valores de corrente específica em solução de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	47
FIGURA 4.11 – Variação dos valores de capacitância específica calculados a partir dos cronopotenciogramas da FIGURA 4.10 em função da corrente específica aplicada.....	47
FIGURA 4.12 – Cronopotenciograma (10 ^o ciclo) obtido para um eletrodo compósito contendo 75 % (m/m) de MnO ₂ e 20 % (m/m) de CAP em um teste de C/D realizado a uma corrente específica de 2,0 A g ⁻¹ em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , evidenciando a queda ôhmica registrada para o eletrodo.	49

FIGURA 4.13 – Variação dos valores médios de porcentagem de retenção de carga e de capacitância específica em função do número de ciclos de carregamento e descarregamento a uma corrente específica de $2,0 \text{ A g}^{-1}$ para eletrodos compósitos contendo 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP.....51

FIGURA 4.14 – Variação dos valores de capacitância específica e de eficiência coulômbica em função do número de ciclos de carregamento e descarregamento a uma corrente específica de $2,0 \text{ A g}^{-1}$ para dois diferentes eletrodos compósitos contendo 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP.....53

Resumo

AVALIAÇÃO DE ELETRODOS COMPÓSITOS DE MnO_2 E CARBONO ATIVADO PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES. Nanopartículas de dióxido de manganês (MnO_2) foram sintetizadas pela metodologia hidrotérmica assistida por micro-ondas e caracterizadas por difração de raios X (DRX). Os materiais compósitos foram obtidos misturando-se distintas frações mássicas de MnO_2 (50 – 95 %) e CAP (0 – 45 %) e uma fração constante de 5 % de polivinilideno (PVDF) como aglutinante. Os eletrodos produzidos a partir dos diferentes materiais compósitos foram analisados por voltametria cíclica (VC). Os resultados alcançados por carregamento e descarregamento (C/D) mostraram que o eletrodo compósito constituído de 75 % (m/m) de MnO_2 , 20 % (m/m) de CAP e 5 % (m/m) de PVDF apresentou um valor de capacitância específica 213 F g^{-1} . Análises de fisissorção de N_2 e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram então realizadas para o material compósito deste eletrodo (517 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e seus precursores (131 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para o MnO_2 e 2391 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para o CAP). Apesar da drástica diminuição da área superficial específica do material compósito em relação à do CAP (~78 %), as caracterizações eletroquímicas mostraram haver um efeito sinérgico ao se misturar MnO_2 e CAP, uma vez que o eletrodo compósito exibiu uma capacitância específica superior à dos eletrodos produzidos com os materiais precursores. Testes de C/D realizados com o melhor eletrodo compósito a uma corrente específica de 0,2 A g^{-1} indicaram um valor máximo de capacitância específica de 213 F g^{-1} , diminuindo para 170 F g^{-1} com uma queda ôhmica de 32 mV ao se elevar a corrente específica para 2,0 A g^{-1} . Finalmente, o eletrodo compósito apresentou retenção de carga de 77 % e eficiência coulômbica de 100 % após 5000 ciclos de C/D. Deste modo, as análises realizadas neste trabalho demonstram que o material compósito constituído de MnO_2 nanométrico e CAP é um material satisfatório para aplicação em eletrodos de capacitores eletroquímicos.

Abstract

EVALUATION OF COMPOSITE MnO_2 AND ACTIVATED CARBON ELECTRODES FOR APPLICATION IN SUPERCAPACITORS. Manganese dioxide (MnO_2) nanoparticles were synthesized by microwave-assisted hydrothermal methodology and characterized by X-ray diffraction (XRD). The composite materials were obtained by mixing different mass fractions of MnO_2 (50 – 95%) and CAP (0 – 45%) and a constant fraction of 5% of polyvinylidene (PVDF) as binder. The electrodes produced from different composite materials were analyzed by cyclic voltammetry (CV). The results achieved by charging and discharging (C/D) showed that the composite electrode consisting of 75% (m/m) of MnO_2 , 20% (m/m) of CAP and 5% (m/m) of PVDF presented a specific capacitance value of 213 F g^{-1} . N_2 physisorption and scanning electron microscopy (SEM) analyzes were then performed for the composite material of this electrode ($517 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and its precursors ($131 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for MnO_2 and $2391 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for CAP). Despite the drastic decrease in the specific surface area of the composite material in relation to that of the CAP (~78 %), the electrochemical characterizations showed that there was a synergistic effect when mixing MnO_2 and CAP, since the composite electrode exhibited a specific capacitance higher than that of the electrodes produced with precursor materials. C/D tests performed with the best composite electrode at a specific current of 0.2 A g^{-1} indicated a maximum specific capacitance value of 213 F g^{-1} , decreasing to 170 F g^{-1} with an ohmic drop of 32 mV when raising the specific current to 2.0 A g^{-1} . Finally, the composite electrode showed charge retention of 77% and coulombic efficiency of 100% after 5000 C/D cycles. Thus, the analyses carried out in this work demonstrate that the composite material consisting of nanometric MnO_2 and CAP is a suitable material for application in electrodes of electrochemical capacitors.

Sumário

1 - Introdução	1
1.1 - Capacitores e supercapacitores	3
1.1.1 - Dupla camada elétrica.....	5
1.1.2 - Pseudocapacitância	6
1.2 - Materiais para supercapacitores	8
1.2.1 - Materiais carbonáceos	9
1.2.2 - Óxidos metálicos	13
1.3 - Síntese hidrotérmica assistida com micro-ondas.....	15
1.4 - Confeção dos supercapacitores	19
2 - Objetivos	21
2.1 - Geral	21
2.2 - Específicos.....	21
3 - Materiais e métodos	22
3.1 - Síntese do dióxido de manganês (MnO_2) nanométrico.....	22
3.2 - Síntese do carbono ativado de polianilina (CAP).....	22
3.3 - Caracterizações	22
3.3.1 - Difractometria de raios X (DRX)	22
3.3.2 - Avaliação da morfologia por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
3.3.3 - Determinação da área específica por fisissorção de gás nitrogênio	23
3.4 - Preparação dos compósitos e eletrodos	24
3.5 - Caracterizações eletroquímicas	25
3.5.1 - Determinação da condutividade do material carbonáceo	25
3.5.2 - Avaliação do material compósito	26
3.5.2.1 - Voltametria Cíclica	27
3.5.2.2 - Carregamento e descarregamento (Cronopotenciometria)	28
4 - Resultados e discussão	29
4.1 - Caracterizações físicas	29
4.1.1 - Análise de difratometria de raios X (DRX)	29
4.1.2 - Caracterização morfológica por MEV	31
4.1.3 - Determinação da área superficial específica por fisissorção de nitrogênio	34
4.2 - Caracterização eletroquímica	35
4.2.1 - Determinação da condutividade do CAP	35

4.2.2 - Avaliação do material compósito	37
4.2.2.1 - Estudo da influência do substrato sobre a capacitância específica do eletrodo	37
4.2.2.3 - Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos preparados com diferentes frações mássicas de MnO ₂	39
4.2.2.4 - Caracterização por voltametria cíclica (VC).....	41
4.2.2.5 - Caracterização por carregamento e descarregamento (C/D)	45
4.2.2.6 - Avaliação da retenção de carga dos eletrodos compósitos	50
5 - Conclusões	55
6 - Trabalhos futuros	57
7 - Referências bibliográficas	58

1 - Introdução

A crescente produção e consumo de aparelhos eletrônicos, tais como celulares, computadores portáteis, entre outros faz com que exista uma alta necessidade de materiais e dispositivos capazes de armazenar energia (HUANG et al., 2015). Os dispositivos eletroquímicos mais frequentemente empregados para este fim são as baterias e os capacitores. Esses diferem entre si pelas variadas formas de operação. As baterias armazenam e liberam energia através de reações de oxirredução (processos faradáicos), enquanto os capacitores armazenam cargas elétricas na presença de um campo elétrico (processos coulômbicos), o que lhes conferem diferentes aplicações; dependendo do equipamento ou aparelho eletroeletrônico (BROUSSE et al., 2015).

A TABELA 1.1 apresenta um resumo das diferentes características dos dispositivos eletroquímicos, na qual se observa claramente as diferenças existentes entre baterias e capacitores, principalmente quando é analisado as grandezas físicas densidade de energia (razão da energia armazenada pelo volume do dispositivo), densidade da potência (razão da potência pelo volume do dispositivo) e ciclabilidade (números de vezes que o dispositivo pode ser carregado e descarregado) (BROUSSE et al., 2015).

TABELA 1.1 – Paralelo de algumas grandezas físicas de baterias, capacitores e supercapacitores. Fonte: adaptado de OLDHAM et al., 2013.

Dispositivo	Densidade de energia / W h L ⁻¹	Densidade da potência / kW L ⁻¹	Ciclabilidade
Baterias	100	0,1	100
Capacitores	0,1	10 ³	∞
Supercapacitores	1	10	10 ⁶

Porém, há diversos equipamentos ou aparelhos eletroeletrônicos que carecem de dispositivos que acumulem energia e que apresentem características intermediárias entre as baterias e os capacitores; tais dispositivos existem e são chamados de capacitores eletroquímicos (CE) ou mais frequentemente de supercapacitores (SC), conforme também mostrado na Tabela 1.1 (BROUSSE et al., 2015).

A FIGURA 1.1 ilustra a linha do tempo para o desenvolvimento dos capacitores eletroquímicos. O primeiro capacitor que se tem notícia foi a garrafa de Leyden (ou Leiden, Holanda) inventada, quase simultaneamente e de forma independente, pelo sacerdote alemão Ewald Georg von Kleist e pelo cientista holandês Pieter van Musschenbroek. Consiste em uma garrafa de vidro contendo uma folha metálica na parede interna em contato com uma solução aquosa ácida e uma outra folha metálica na parede externa; um terminal condutor que atravessa a tampa da garrafa faz o contato entre as folhas metálicas. Este aparato produz eletricidade estática, levando ao desenvolvimento do conceito de armazenamento de cargas elétricas estáticas na interface metal/eletrólito. No entanto, o comportamento da eletricidade estática só foi compreendida depois dos estudos de Helmholtz com capacitores em meio coloidal e da proposição do modelo de dupla camada elétrica (DCE) para a distribuição de cargas elétricas na interface eletrodo/solução. O primeiro dispositivo a utilizar este mecanismo de armazenamento de cargas elétricas para fins práticos foi desenvolvido por H. I. Becker na GE (*General Electric*), tendo sido depositado na patente de 1957. Entretanto, tal dispositivo nunca foi comercializado em função de seu pequeno intervalo de potencial de operação. Contudo, em 1969, a companhia SOHIO (*Standard Oil Corporation of Ohio*) em Cleveland inventou o primeiro dispositivo de armazenamento de cargas elétricas que utilizava solvente não aquoso, o que permitiu sua operação num intervalo de potencial mais amplo. Em 1978, o dispositivo patenteado pela SOHIO foi comercializado pela empresa japonesa NEC (*Nippon Electric Corporation*) com o nome de supercapacitor (CONWAY, 1999; SAMANTARA e RATHA, 2018).

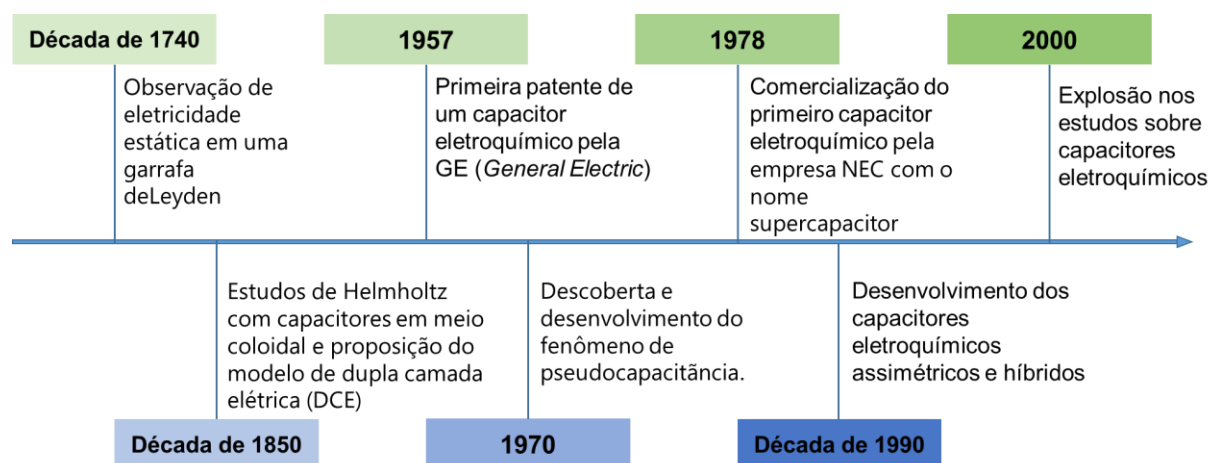


FIGURA 1.1 – Linha do tempo dos capacitores eletroquímicos. Fonte: Adaptado de SINHA; KAR, 2020.

Baseado no trabalho de TRASATTI e BUZZANCA (1971), a próxima geração de dispositivos para armazenamento de cargas elétricas foi desenvolvido, de 1975 a 1981, pelo grupo de pesquisa do Prof. Conway em Ottawa, sob contrato com o Grupo Continental. Estes dispositivos utilizavam o fenômeno de pseudocapacitância, que pode estar associado à processos dependentes do potencial aplicado como a adsorção de hidrogênio ou a eletrodeposição de monocamadas de alguns metais (Pb, Bi ou Cu) sobre Pt ou Au ou ainda as mais interessantes reações de oxirredução especialmente aquelas observadas com RuO_2 em meio aquoso ácido, pois se aproximam do comportamento capacitivo quase ideal mantendo alto grau de reversibilidade. Estes dispositivos proporcionaram aplicações militares úteis, mas os eletrodos à base de rutênio são muito caros para utilização em grande escala e, portanto, seu uso comercial é limitado (CONWAY, 1999; SAMANTARA e RATHA, 2018).

Devido aos altos valores de capacitância alcançados, as empresas denominaram tais dispositivos de supercapacitor ou ultracapacitor. Entretanto, foi sugerido a utilização do termo capacitor eletroquímico para se referir a esses dispositivos (CONWAY, 1999; SAMANTARA e RATHA, 2018); apesar disto, o termo supercapacitor tem sido mais frequentemente empregado. Atualmente, sua aplicação já se encontra bem difundida, como um meio de armazenar energia, sendo facilmente encontrados em sistemas computacionais, celulares e até em sistemas de transporte (WANG et al., 2016). Como consequência, são muito estudados (LONG et al., 2015), por exemplo, nos trabalhos de ATES et al. (2019) e MANURAJ et al. (2020) sobre capacitores eletroquímicos à base de RuO_2 e nos trabalhos de CHEN et al. (2021), FU et al. (2021), KONGTHONG et al. (2022), SHEN et al. (2021) e WADEKAR et al. (2020) sobre capacitores eletroquímicos híbridos à base de MnO_2 .

1.1 - Capacitores e supercapacitores

A forma mais simples para se explicar o funcionamento de um capacitor é fazendo uso de um capacitor de placas paralelas (FIGURA 1.2). Este dispositivo físico é composto de dois condutores isolados entre si, que por convenção são sempre chamados de placas. Quando estas placas são ligadas a uma fonte de corrente/potencial cada uma irá adquirir uma carga líquida, Q , que é o valor absoluto de uma dessas placas, pois sua carga total é zero; esta carga armazenada é

proporcional à diferença de potencial, E aplicada entre os eletrodos de acordo com EQUAÇÃO 1.1 (HALLIDAY et al., 2009).

$$Q \propto E \Rightarrow Q = C \times E \quad \text{Eq. 1.1}$$

A constante de proporcionalidade, C que surge da igualdade da EQUAÇÃO 1.1 é chamada de capacitância e seu valor é dependente da geometria do capacitor; sua unidade é o Farad ($C \text{ V}^{-1}$). A determinação da capacitância de um capacitor pode ser feita a partir da lei de Gauss, desde que se conheça a geometria do capacitor. Para o caso do capacitor de placas paralelas, a capacitância é descrita pela EQUAÇÃO 1.2 (HALLIDAY et al., 2009):

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{L} \quad \text{Eq. 1.2}$$

em que C é a capacitância do dispositivo, A a sua área superficial, ϵ_0 a permissividade do vácuo e L a distância entre as placas.

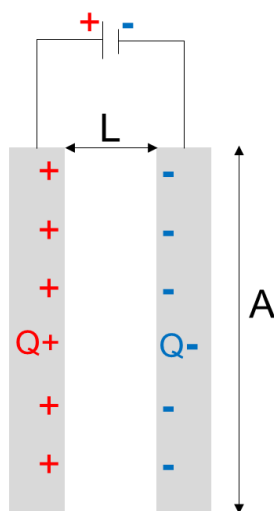


FIGURA 1.2 – Ilustração de um capacitor de placas paralelas carregado. Fonte: Adaptado de OLDHAM et al., 2013.

Na ocasião de um capacitor totalmente preenchido com um material dielétrico, a capacitância do material é multiplicada por um fator numérico chamado de permissividade do meio, ϵ , que é característico do material. Esse aumento da capacitância ocorre, pois, a introdução de um material é responsável por diminuir o

valor do campo elétrico de forma que as placas suportem um valor mais elevado de diferença de potencial, antes que ocorra a ruptura (processo que permite a passagem de carga de uma placa para outra). Desta forma, na presença de um dielétrico a EQUAÇÃO 1.2 se torna a EQUAÇÃO 1.3 (HALLIDAY et al., 2009):

$$C = \frac{\epsilon A}{L} \quad \text{Eq. 1.3}$$

Desta forma verifica-se que todas as grandezas envolvidas no processo de funcionamento de um capacitor são físicas e, em consequência disto, o processo é altamente reversível e os ciclos de carregamento/descarregamento podem ocorrer indefinidamente. A nova classe de capacitores, conhecidos como capacitores eletroquímicos, armazenam carga elétrica como os capacitores físicos, mas utilizando-se de dois tipos diferentes de mecanismos de armazenamento de energia que são a dupla camada elétrica (DCE) e a pseudocapacitância (PC) (CONWAY, 1999).

Deste modo, os capacitores comuns se diferenciam dos capacitores eletroquímicos principalmente em decorrência de sua capacidade de armazenamento de carga. Enquanto um capacitor convencional é capaz de armazenar em média 30 μC , o que representa 0,18 elétrons por átomo armazenado em 1 V, os CE, possuem, em decorrência dos mecanismos de DCE e PC, capacidades mais elevadas sendo possível armazenar valores inteiros de elétrons por átomo envolvido, deste modo é capaz de se atingir valores de capacitância específica superiores a 100 F g^{-1} , dependendo da composição de seus eletrodos (CONWAY, 1999).

Portanto, como as propriedades dos capacitores eletroquímicos são muito atraentes para aplicação em dispositivos eletrônicos, uma grande quantidade de estudos vem sendo desenvolvida para testar as variadas configurações possíveis de serem obtidas devido aos distintos modos de armazenamento de carga.

1.1.1 - Dupla camada elétrica

Um supercapacitor que utiliza o mecanismo de DCE pode ser formado inserindo-se dois condutores em uma solução eletrolítica. Inicialmente não há carga nos condutores, mas se for inserido uma fonte de energia ocorre uma separação de cargas (como acontece em um capacitor comum). Por estarem em uma solução

contendo eletrólitos, os íons presentes que estarão solvatados são atraídos para a superfície dos condutores, formando assim duas interfaces eletrodo/solução (FIGURA 1.3). Em decorrência deste processo de separação dos íons são formados dois capacitores que estarão conectados em série pelo eletrólito, de forma muito semelhante como nos capacitores de placas paralelas (MILLER e SIMON, 2008).

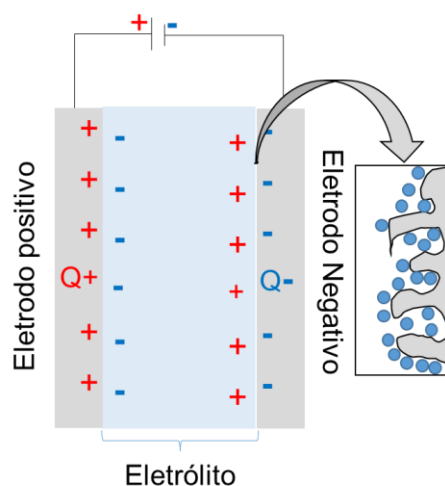


FIGURA 1.3 – Representação de um capacitor eletroquímico carregado, onde há a formação da DCE. Fonte: Adaptado de NOKED et al., 2011; OLDHAM et al., 2013.

O grande diferencial dos supercapacitores com relação aos capacitores é devido a sua separação de cargas em dimensões moleculares (Angströms), o que torna interessante o emprego de eletrodos com grandes áreas superficiais, podendo chegar a alguns milhares de metros quadrados por grama de material. Assim, os supercapacitores conseguem atingir valores de capacitância muito elevados, já que como é mostrado na EQUAÇÃO 1.3 a capacitância em um sistema de placas paralelas é diretamente proporcional à área do eletrodo e inversamente proporcional à distância entre as cargas opostas (MILLER e SIMON, 2008).

1.1.2 - Pseudocapacitância

Os pseudocapacitores são formados de forma semelhante aos capacitores de DCE com a diferença que no mecanismo de PC há a ocorrência de reações redox. Entretanto, para que um capacitor com reação redox seja considerado um pseudocapacitor é necessário que essas reações atendam a duas características:

alta reversibilidade e alta taxa de carregamento e descarregamento. A reversibilidade é a capacidade das reações de carregarem e descarregarem sem que haja queda significativa da estrutura inicial, de maneira que o material de eletrodo possua elevado tempo de vida útil, pois desta forma se comporta como os capacitores físicos. A taxa de carregamento e descarregamento diz respeito à cinética com que essas reações ocorrem; para que sejam consideradas pseudocapacitivas é necessário que sua resposta seja rápida, assemelhando-se ao comportamento dos capacitores físicos, ou seja, a carga armazenada deve ser liberada de forma muito semelhante ao que se espera de um fenômeno do tipo coulômbico, mesmo que o sistema seja do tipo faradaico (CONWAY, 1999).

Conway (1999) em seu trabalho descreve que o fenômeno de pseudocapacitância pode decorrer de três diferentes mecanismos: deposição a subpotencial, pseudocapacitância com reação redox e pseudocapacitância de intercalação. A FIGURA 1.4 a seguir ilustra esses mecanismos.

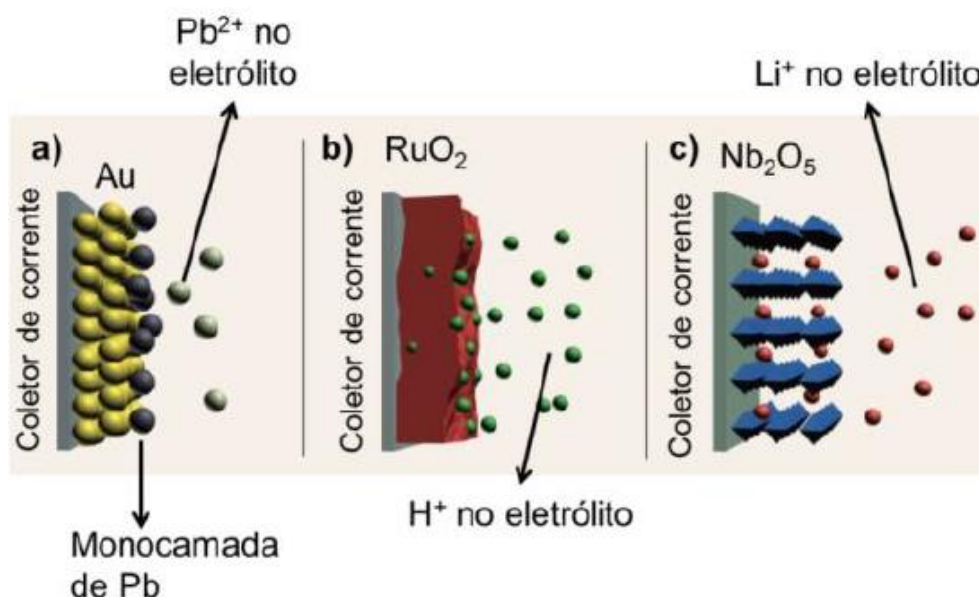


FIGURA 1.4 – Elucidação dos mecanismos de pseudocapacitância: a) Deposição a subpotencial, b) Pseudocapacitância com reação de oxirredução, c) Pseudocapacitância de intercalação. Fonte: (ZUTIM, 2018).

A deposição a subpotencial acontece quando íons metálicos presentes no eletrólito reduzem e formam uma monocamada metálica sobre a superfície de um metal diferente (geralmente Au ou Pt) de potencial bem superior ao seu par redox. Devido ao elevado custo do material de eletrodo, este tipo de dispositivo não tem sido

produzido em grande escala; somente para estudos laboratoriais. O mecanismo com reação redox por sua parte é um fenômeno de armazenamento de cargas superficial; íons do eletrólito são adsorvidos na superfície do material de eletrodo (óxidos, sulfetos, nitretos ou hidróxidos metálicos e polímeros condutores (VANGARI et al., 2013, WANG et al., 2016, WU et al., 2017), ocasionando a uma sucessiva transferência de elétrons em sítios ativos. Polianilina e polipirrol são os mais aplicados, possuindo ótimos valores de capacitância específica (EL-KHODARY et al., 2019; ROY et al., 2020). Neste caso, o material de eletrodo de maior interesse é o dióxido de rutênio (RuO_2) hidratado e amorfo (WANG et al., 2017; ATES et al., 2019; MANURAJ et al., 2020), já que apresenta consideráveis valores de capacitância específica teórica (1450 F g^{-1}) e experimental (700 F g^{-1}). Entretanto, em decorrência do seu elevado custo (US\$ 2 mil/kg) e por ser considerado prejudicial à saúde (VANGARI et al., 2013), não é empregado na fabricação de SC em escala industrial. No mecanismo de pseudocapacitância com intercalação ocorre a intercalação de espécies presentes no eletrólito no interior do material de eletrodo, ocasionando, assim, uma reação redox, mas sem que ocorra mudança de fase cristalográfica.

Pelo exposto, fica claro o grande impacto decorrente dos materiais utilizados na preparação dos eletrodos nos mecanismos de armazenamento de energia e, portanto, é necessário ter conhecimento dos diversos materiais empregados, com o intuito de se conseguir eletrodos e capacitores eletroquímico que atendam as características desejadas.

1.2 - Materiais para supercapacitores

Existem inúmeros materiais aplicáveis para a preparação de eletrodos de capacitores eletroquímicos como resumido na TABELA 1.2. Dentre estes, um dos principais são os materiais carbonáceos, pois possuem grande variedade de formas e impacto no fenômeno de DCE em função dos seus altos valores de área superficial específica (ASE) (AUGUSTYN et al., 2014).

Os óxidos metálicos, também, são materiais muito estudados em decorrência de seu mecanismo de armazenamento de energia do tipo pseudocapacitivo. Os espinélios, que são óxidos metálicos de fórmula geral AB_2O_4 , são muito importantes para o armazenamento de energia por apresentarem uma estrutura cristalina aberta, facilitando a difusão de íons. Alguns dos compostos

investigados para aplicação em capacitores eletroquímicos são: Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , e Co_3O_4 , juntamente com os espinélios mistos de metais de transição como $MnFe_2O_4$ e $NiCo_2O_4$ (AUGUSTYN et al.,2014).

TABELA 1.2 – Materiais ativos usados na confecção de eletrodos de capacitores eletroquímicos. Fonte: (AUGUSTYN et al., 2014; SAMANTARA e RATHA, 2018; VANGARI et al. 2013).

Materiais	Exemplos
Carbonáceos	Carvão ativado, nanotubos de carbono e grafeno
Óxidos metálicos	$RuO_2.nH_2O$ e algumas fases de MnO_2
Espinélios	λ - MnO_2 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 e Co_3O_4
Polímeros Condutores	Polipirrol, PANI e PEDOT

Por fim, os polímeros condutores são empregados em materiais de eletrodo de supercapacitores devido aos seus elevados valores de capacitância e condutividade e baixo valor de resistência em série equivalente. Os polímeros condutores mais comumente usados incluem polipirrol, polianilina (PAni) e poli-(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT). Estes materiais possuem grande área superficial e podem ser dopados com óxidos metálicos para adquirirem maior condutividade. Por isso, são algumas vezes considerados superiores aos materiais à base de carbono. Entretanto, a dopagem necessária para os polímeros serem adequados é difícil de ser alcançada e, além disso, possuem baixa estabilidade mecânica (VANGARI et al., 2013).

1.2.1 - Materiais carbonáceos

O primeiro emprego de materiais carbonáceos foi durante o descobrimento do mecanismo de DCE, pois, além da alta porosidade (e da conseqüente elevada área específica), pode ser empregado em eletrólitos aquosos e orgânicos. Além disso, a estrutura desses materiais é passível de modificações em processos de sínteses para melhorar ainda mais sua área específica, tamanho de poros e condutividade (PANDOLFO e HOLLENKAMP, 2006). Basicamente, os dispositivos que utilizam materiais carbonáceos apresentam poucos pontos negativos

e, portanto, são muito empregados na produção de eletrodos de capacitores eletroquímicos; inclusive, grande parte dos capacitores eletroquímicos comerciais existentes é fabricada utilizando-se tais materiais (SIMON e GOGOTSI, 2008).

O material carbonáceo de maior relevância e aplicação para eletrodos de SCs é o carvão ativado (CA) que é uma fonte de carbono de baixo custo, fácil obtenção, características físico-químicas diversificadas com uma estrutura altamente porosa, variando de microporos com diâmetro inferior a 2 nm, mesoporos na faixa de 2 a 50 nm e macroporos superiores a 50 nm. Estas características os tornam materiais de grande interesse para aplicação em eletrodos devido à grande diversidade de precursores possíveis para a sua produção (SING et al., 1982).

De acordo com REHMAN et al. (2019), a produção dos CAs pode ser alcançada a partir de diferentes fontes de carbono, tais como coque, polímeros sintéticos, madeiras e biomassas e, em sua maioria, envolve duas etapas, sendo elas: i) carbonização do material precursor, realizada expondo-se o material a gases oxidantes como o CO₂, vapor e o ar a temperaturas elevadas, variando de 700 a 1200 °C, mantendo-se uma atmosfera inerte ao longo do processo e; ii) ativação do material carbonáceo sintetizado com processos químicos utilizando reagentes ácido (H₃PO₄) ou básicos (NaOH, KOH).

Uma consideração que deve ser ponderada durante a aplicação dos materiais carbonáceos, principalmente com relação aos CAs, é quanto ao tamanho e a área dos poros existentes em sua estrutura, pois ao mesmo tempo que a alta porosidade é uma característica desejável, ela pode ser um fator prejudicial para os eletrodos (FOROUZANDEH et al., 2020). A presença de porosidade no material leva à redução da condutividade, o que limita a densidade de potência máxima atingida por seus eletrodos (VANGARI et al., 2013); principalmente se o diâmetro dos poros presentes for menores que as moléculas e/ou íons do eletrólito, pois não haverá contribuição destes poros para o armazenamento de cargas; apenas ocorrerá a diminuição da densidade de potência do material (VANGARI et al., 2013; FOROUZANDEH et al., 2020).

Deste modo, muitos trabalhos têm sido publicados a fim de produzir bons materiais carbonáceos para aplicação eficiente em eletrodos, sendo possível citar assim o artigo de ZORNITTA et al. (2017) que realizou a síntese de carvões ativados de polianilina com quatro diferentes tipos de dopantes, sendo eles o cloreto (Cl⁻), *p*-toluenossulfonato (PTS⁻), dodecilbenossulfonato (DBS⁻) e poliestirenosulfonato

(PSS⁻). Os testes de adsorção-dessorção de N₂ realizados com esses CAs indicaram que todos possuem grandes áreas superficiais, sendo o CAP/CI superior ao carvão ativado comercial, como indica a TABELA 1.3. Além disso, essa tabela apresenta o volume total e a distribuição dos poros presentes nestes materiais, onde se nota que o CAP/DBS possui a maior concentração de mesoporos enquanto os outros apresentam predominância de microporos. Como explicado por RAYMUNDO-PIÑERO et al. (2006), o tamanho dos poros para aplicação em eletrólitos aquosos deve ser superior a 0,7 nm e em eletrólitos orgânicos superior a 0,8 nm. Portanto, todos os CAPs sintetizados podem ser aplicados como precursores de eletrodos de SCs. Isto foi confirmado por meio das caracterizações eletroquímicas dos CAPs realizadas utilizando-se voltametria cíclica (VC) obtidas a 1,0 mV s⁻¹ em NaCl 0,2 mol L⁻¹, teste de carregamento e descarregamento (C/D) com uma densidade de corrente de 0,4 mA cm⁻² e impedância eletroquímica. Os resultados mostram que os valores de capacitância determinados são semelhantes e superiores ao do CA comercial, mesmo existindo as diferenças estruturais supracitadas, o que evidencia o impacto dos dopantes utilizados durante a síntese. Dentre os materiais, a maior capacitância específica foi atingida pelo CAP/PTS (121,0 F g⁻¹), como pode ser visto na TABELA 1.4. A partir destes resultados é possível constatar que todos os materiais carbonáceos obtidos por ZORNITTA et al. (2017) possuem excelentes características para aplicação no armazenamento de energia.

TABELA 1.3 – Propriedades de superfície dos CAP com diferentes íons dopantes. Fonte: Adaptado de ZORNITTA et al., 2017.

	ASE _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _T (cm ³ g ⁻¹)	V _{mic} (cm ³ g ⁻¹)	V _{mes} (cm ³ g ⁻¹)
CAP/CI	2652	1,38	1,06	0,32
CAP/PTS ¹	1484	0,64	0,59	0,05
CAP/DBS ²	2041	1,05	0,44	0,61
CAP/PSS ³	1268	0,53	0,50	0,03
CAC	2107	1,07	-	-

1 p-toluenossulfonato (PTS⁻); 2 dodecilbenossulfonato (DBS⁻) e 3 poliestirenosulfonato (PSS⁻).

Além dos CAs, existem outros materiais carbonáceos de grande importância para a produção de eletrodos, possuindo também um crescente número de estudos. Estes materiais são os nanotubos de carbonos (CNTs) e o grafeno. Os

eletrodos de nanotubos se destacam devido à sua alta área superficial, que pode ser controlada durante sua síntese, elevada condutividade elétrica, baixa densidade de massa, flexibilidade mecânica e menor resistência equivalente em série (FOROUZANDEH et al., 2020). Os nanotubos de carbono podem ser classificados em duas categorias: os de parede simples (SWCNTS – *single-wall carbon nanotubes*) e os de parede múltipla (MWCNTS – *multi-wall carbono nanotubes*), sendo que os de parede múltipla apresentam as características mecânicas mais excepcionais, permitindo que sejam usados diretamente como suporte para materiais ativos; ademais, sua estrutura mesoporosa permite a rápida difusão até os materiais ativos na superfície (NOKED et al., 2011; FOROUZANDEH et al., 2020).

TABELA 1.4 – Resultados de capacitância específica determinados através da caracterização eletroquímica dos diferentes CAPs. Fonte: Adaptado de ZORNITTA et al., 2017.

	$C_{VC} / F g^{-1}$	$C_{CD} / F g^{-1}$	$C_{EIS} / F g^{-1}$
CAP/CI	87	69,3	121,5
CAP/PTS ¹	90	121,0	122,9
CAP/DBS ²	89	118,6	125,0
CAP/PSS ³	88	108,4	113,9
CAC	69	84,5	80,0

1 p-toluenossulfonato (PTS⁻); 2 dodecilbenossulfonato (DBS⁻) e 3 poliestirenosulfonato (PSS⁻).

O grafeno sendo um material carbonáceo de características semelhantes aos nanotubos de carbono, mas possuindo uma área superficial mais elevada desperta interesse em sua utilização como material de eletrodo para SCs. A sua alta área superficial é devido à sua estrutura 2D formada por átomos de carbono sp^2 organizadas de forma hexagonal. Devido a isto, a janela de potencial atingida por este material é superior aos outros materiais carbonáceos, além de conferir-lhe maior flexibilidade, estabilidade química e térmica e possibilitar fácil acesso ao eletrólito em ambas as superfícies de suas folhas. A sua forma reduzida é o principal foco de grande parte dos estudos envolvendo este material, pois nesta forma o grafeno pode ser aplicado diretamente como material de eletrodo; além disso, sua obtenção é facilitada, pois é obtido a partir da oxidação do grafite com posterior redução química (CHEN et al., 2017).

Entretanto, apesar das características excepcionais tanto dos nanotubos de carbono quanto do grafeno estes materiais ainda possuem uma difícil produção em larga escala dado o alto custo dos materiais precursores, o que dificulta suas aplicações práticas (ZHANG et al., 2019). Portanto, tendo em conta as facilidades de obtenção do carvão ativado, muitos estudos ainda optam por sua utilização para a confecção de eletrodos para aplicações em capacitores eletroquímicos.

1.2.2 - Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos são bons materiais de eletrodos para supercapacitores devido à sua alta condutividade, alta capacitância específica e longo tempo de operação. Dentre os óxidos, o mais interessante tecnologicamente é o RuO_2 , pois em sua forma hidratada oferece grande capacitância devido à sua elevada “superfície interna” pela qual as moléculas de água proporcionam o transporte dos íons além de suas reações serem altamente reversíveis. Entretanto, como já citado, este material não é comercialmente viável devido ao seu elevado valor comercial (VANGARI et al., 2013; AUGUSTYN et al., 2014). Apesar disto, devido ao grande volume de resultados obtidos com este material, algumas características foram definidas para se considerar um óxido metálico como substância ativa em um eletrodo de SC, sendo elas (AUGUSTYN et al., 2014):

i) Apresentar em sua estrutura moléculas de água para facilitar o transporte dos íons H^+ do eletrólito para o interior do material (AUGUSTYN et al., 2014);

ii) Apresentar baixa cristalinidade, deste modo garantindo a estabilidade ao longo dos ciclos de carregamento e descarregamento (LI et al., 2018);

iii) Apresentar uma alta área superficial específica para reduzir as distâncias de difusão e favorecer um maior valor de capacitância específica, como demonstrado por DUPONT e DONNE (2016) e;

iv) Apresentar considerável condutividade elétrica para facilitar a ocorrência de reações redox e incrementar a eficiência de coleta de cargas (AUGUSTYN et al., 2014).

Diversos óxidos metálicos têm sido estudados com o intuito de substituir o RuO_2 , mas sempre comparando com suas características. Dentre os mais

estudados estão os óxidos de manganês, principalmente o dióxido de manganês (MnO_2) que foi primeiramente estudado por LEE e GOODENOUGH (1999). Entre suas vantagens pode-se citar seu bom desempenho capacitivo e baixo custo, além de ser ambientalmente amigável. Entretanto, possui baixa condutividade (10^{-7} a 10^{-3} S cm^{-1}), o que dificulta sua reação de oxirredução de acordo com a EQUAÇÃO 1.4 (AUGUSTYN et al., 2014), resultando em um baixo aproveitamento do material. Apesar desta desvantagem, existem muitos trabalhos que realizaram a aplicação do MnO_2 em supercapacitores.

Para entender a importância dos estudos envolvendo o dióxido de manganês, deve-se averiguar a equação que representa a reação de oxirredução que ocorre neste óxido durante os processos de carregamento e descarregamento, isto é:



em que X^+ pode ser um dos seguintes íons: H^+ , Na^+ , K^+ ou até mesmo Li^+ (HUANG et al., 2015). A partir da estequiometria dessa reação e considerando uma diferença de potencial de 0,9 V na EQUAÇÃO 1.3, obtém-se um valor de capacitância específica teórica de 1233 F g^{-1} para o MnO_2 , mas em decorrência da sua baixa condutividade a capacitância específica obtida experimentalmente é bastante inferior ao valor calculado teoricamente. Assim, as pesquisas com esse óxido buscam, em geral, se aproximar desse valor teórico de capacitância específica (AUGUSTYN et al., 2014).

Como citado anteriormente, as principais vantagens do MnO_2 com relação ao RuO_2 são: menor custo de obtenção, menor impacto ambiental e a grande abundância de manganês principalmente no nosso país. Em relação às características desejáveis para uso como material de eletrodo de SC, está relatado na literatura a obtenção de MnO_2 hidratado através de sínteses hidrotérmicas, pois permite simular o crescimento natural dos cristais fazendo com que as partículas tenham baixa agregação e alto grau de pureza, o que é de grande valia para aplicações eletroquímicas (SUBRAMANIAN et al., 2005; GHODBANE et al., 2012). Porém, a síntese hidrotérmica convencional apresenta a desvantagem do modo como é realizado o aquecimento, o que a torna pouco interessante para aplicações na síntese de materiais ativos de eletrodos, principalmente quando se trata do MnO_2 ; esta desvantagem deixa de existir quando se emprega a síntese hidrotérmica aquecida por micro-ondas (KUMAR et al., 2020).

1.3 - Síntese hidrotérmica assistida com micro-ondas

A radiação de micro-ondas possui comprimento de onda de 1 mm a 1 m e sua frequência é de 0,3 a 300 GHz, mas para o uso prático o principal comprimento de onda utilizado é de 12,25 cm com frequência de 2,45 GHz. Devido sua baixa energia, esta radiação não possui capacidade de quebrar ligações químicas e a sua aplicação acontece por meio de aquecimento dielétrico. Quando uma dada amostra é irradiada com micro-ondas há o alinhamento forçado dos dipolos das moléculas; como a radiação é um campo oscilante há continuamente a tentativa das moléculas ou íons presentes em se alinharem ao campo e este movimento é o responsável pelo aquecimento da amostra FIGURA 1.5. A aplicação de diferentes frequências da radiação de micro-ondas leva à diferentes taxas de aquecimentos da amostra (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010; CHIN et al., 2021).

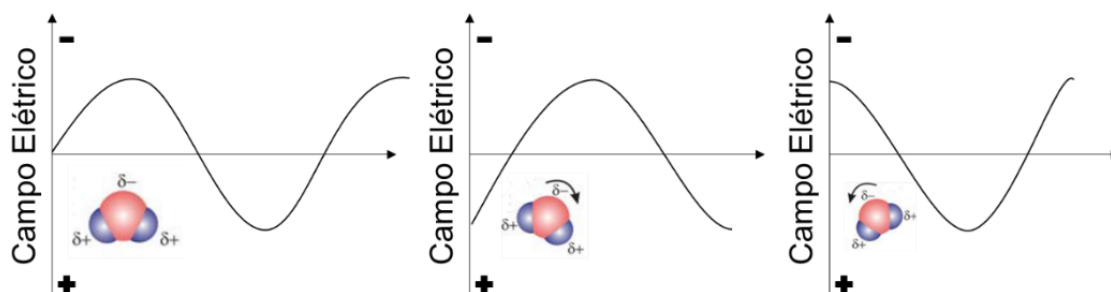


FIGURA 1.5 – Ilustração do comportamento das moléculas quando irradiadas com micro-ondas. Fonte: Adaptado de BILECKA e NIEDERBERGER, 2010.

Assim, a frequência empregada é de suma importância para a técnica hidrotérmica, pois se é muito maior que o tempo de resposta do dipolo ou se o tempo de resposta dos dipolos é maior ou igual a frequência aplicada não haverá o aquecimento da amostra. Portanto, a frequência de 2,45 GHz é usada, já que muitas das moléculas polares conseguem, nesta frequência, produzir aquecimento quando irradiadas. A fim de se identificar as substâncias que interagem com as micro-ondas foram definidas duas propriedades dielétricas: i) constante dielétrica, ϵ' que é a capacidade da substância em ser polarizada pelo campo elétrico e; ii) perda dielétrica, ϵ'' que indica a eficiência com a qual a radiação de micro-ondas é convertida em calor (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010; CHIN et al., 2021). A razão entre essas duas propriedades dielétricas define a tangente de perda dielétrica, $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$, que

permite quantificar a quantidade de energia eletromagnética que é convertida em calor em uma determinada frequência e temperatura como exemplificado na TABELA 1.5.

TABELA 1.5 – Exemplos de solventes e suas respectivas tangente de perda dielétrica.

Fonte: Adaptado de CHIN et al., 2021.

Baixa $\tan\delta < 0,1$		Média $0,1 \leq \tan\delta \leq 0,5$		Alta $\tan\delta > 0,5$	
Solvente	$\tan\delta$	Solvente	$\tan\delta$	Solvente	$\tan\delta$
Acetonitrila	0,062	DMF	0,161	1,2-Etanodiol	1,350
THF	0,047	1,2-Dicloroetano	0,127	Etanol	0,941
Tolueno	0,040	Água	0,123	DMSO	0,659

Altos valores de $\tan\delta$ são desejáveis para uma boa aplicação das micro-ondas, entretanto, solventes com baixos valores de $\tan\delta$ também podem ser utilizados desde que combinados com outras espécies de alta absorção, proporcionando deste modo aquecimento seletivo aos constituintes do sistema reacional (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010; CHIN et al., 2021). Um exemplo deste tipo de solvente com valor médio de $\tan\delta$ é a água, que mesmo não sendo um solvente ideal ao se considerar exclusivamente a $\tan\delta$ se caracteriza como um importante solvente de reação devido ao seu fácil acesso e seu caráter verde. Portanto, a água é bastante empregada em sínteses hidro/solvotérmicas, principalmente para sintetizar óxidos metálicos para aplicação como material ativo em eletrodos de capacitores eletroquímicos. A possibilidade da utilização de um método hidrotérmico assistido por micro-ondas é extremamente importante na produção de materiais para armazenamento de energia de baixo impacto ambiental e de grande controle reacional (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010; CHIN et al., 2021).

O método hidrotérmico convencional se baseia no aquecimento por condução, onde uma fonte de calor externa como um banho de óleo ou manta aquecedora fornecesse calor para o sistema. Entretanto, como este método transfere calor pelos mecanismos de convecção e condução ao longo de várias substâncias, há o surgimento de um gradiente de temperatura onde a parte externa do sistema possui maior temperatura e o interior, onde ocorre a reação, possui baixa temperatura,

como ilustra a FIGURA 1.6. Isto ocasiona uma ineficiência energética do processo e dificuldades no crescimento regular das partículas o que não é benéfico para aplicações para materiais de eletrodo (SCHANCHE, 2003; FARAJI e ANI, 2014).

Contudo, ao se utilizar a radiação de micro-ondas para o aquecimento do sistema o aumento da temperatura se torna homogêneo, pois a temperatura aumenta no interior da solução e se expande para todo o volume do sistema de forma uniforme e simultânea (FIGURA 1.6). Devido a isto, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas possui inúmeras vantagens, sendo possível citar: i) altas taxas de aquecimento; ii) nenhum contato entre as reações e a fonte de calor; iii) fácil controle dos parâmetros de reação; iv) alto rendimento, pureza e seletividade das partículas e; v) excelente grau de reprodutibilidade (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010; FARAJI e ANI, 2014).

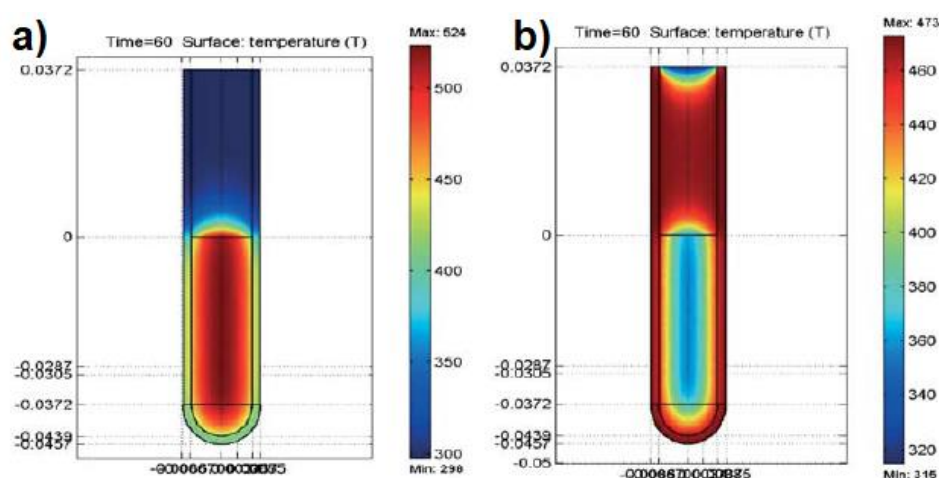


FIGURA 1.6 – Demonstração de como ocorre a evolução da temperatura da reação por: a) aquecimento com micro-ondas e; b) aquecimento pelos mecanismos de convecção e condução. Fonte: SCHANCHE, 2003.

Devido a estas vantagens muitos autores utilizam desta técnica para sintetizar compostos de MnO_2 , como pode ser visto na TABELA 1.6. Uma importante característica desta metodologia é sua seletividade, sendo relevante principalmente quando se trata do MnO_2 , já que apresenta seis fases cristalinas principais: α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , ϵ - MnO_2 , δ - MnO_2 e λ - MnO_2 ; a FIGURA 1.7 traz alguns exemplos dessas estruturas, sendo que cada uma apresenta propriedades eletroquímicas distintas (YANG et al., 2021). De acordo com GHODBANE et al. (2012), o alojamento dos íons responsáveis pelas transferências de cargas está, de forma geral,

relacionado com o tamanho dos túneis presentes nas estruturas cristalinas do óxido de manganês e, portanto, as estruturas α -MnO₂ e δ -MnO₂ são as mais utilizadas para aplicação em eletrodos, sendo a principal fase cristalina estudada para este fim a δ -MnO₂ (HUANG et al., 2015; YANG et al., 2021).

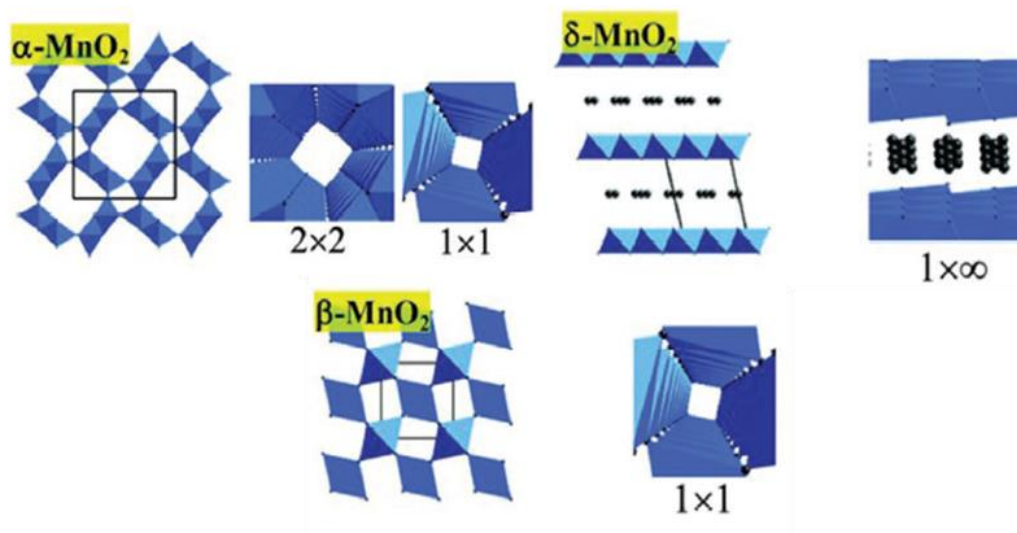


FIGURA 1.7 – Fases cristalinas de MnO₂ com estruturas abertas. Fonte: Adaptado de YANG et al., 2021.

TABELA 1.6 – Condições experimentais usadas em trabalhos que empregaram a metodologia hidrotérmica assistida por micro-ondas na síntese de MnO₂. Fonte: Adaptado de SCHÜTZ et al., 2018.

Reagentes	Θ / °C	t / min
KMnO ₄ e HCl	120	15
KMnO ₄ e Mn(NO ₃) ₂	160	30
KMnO ₄ e HCl	100 – 180	25
KMnO ₄ e HCl	110	60
KMnO ₄ e MnSO ₄ .H ₂ O	75	30
KMnO ₄ e HCl	190	1 – 9

1.4 - Confeção dos supercapacitores

Apesar da fase cristalina δ - MnO_2 possuir o melhor desempenho para aplicação como material ativo de eletrodos, ainda não é capaz de atingir o valor de capacitância específica teórica do óxido de manganês devido à sua baixa condutividade. Portanto, uma das alternativas para se melhorar esta característica é misturando-o com materiais carbonáceos, como o negro de acetileno. Tal insumo pode, além de aumentar a condutividade, melhorar a eficiência de coleta de cargas devido sua interação com o MnO_2 . Porém, dependendo da qualidade ou da procedência, o negro de acetileno pode não contribuir para aumentar a área superficial específica (LI et al., 2011) e, em vez disso, diminuir a fração de material ativo no eletrodo do SC.

Com o intuito de incrementar os valores de condutividade e área superficial específica do MnO_2 sem diminuir a fração de material ativo, é muito recorrente a confecção de SCs híbridos, nos quais associam-se materiais que acumulam cargas por DCE e PC (CHEN, 2013). A configuração desses SCs híbridos pode ocorrer de duas maneiras: simétrica e assimétrica. No primeiro caso, ambos os eletrodos que compõem o dispositivo possuem as mesmas características, ou seja, possuem materiais que acumulam cargas por ambos os mecanismos. No caso da configuração assimétrica, cada eletrodo possui uma característica específica; um eletrodo pode conter um material que acumule cargas por DCE e o outro por PC. Entretanto, dispositivos que empregam quantidades diferentes de material ativo em cada eletrodo também podem ser assimétricos (NOOR et al., 2019).

Independente da configuração empregada, o principal propósito dos SCs híbridos é o aumento significativo da carga elétrica acumulada (ou a capacitância específica). Existem diversos modos de se confeccionar um sistema híbrido, tais como:

- i) modificação superficial do material empregado como coletor de cargas, de tal maneira que a distribuição de partículas de MnO_2 no material seja maior, aumentando assim a área superficial específica e a contribuição da DCE (HUANG et al., 2015);

ii) mistura de MnO_2 com outros óxidos metálicos que apresentem um valor de condutividade elétrica maior que o do MnO_2 (ZHANG e CHEN, 2008) e;

iii) mistura de MnO_2 com materiais carbonáceos que acumulam cargas por DCE, já que esses materiais apresentam valores de condutividade elétrica e área superficial específica maiores do que aqueles do dióxido de manganês puro (ZHANG e CHEN, 2008).

No LaPE – Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do DQ da UFSCar tem sido realizado estudos sobre materiais para uso como eletrodos de SCs, sendo um deles o MnO_2 . O dióxido de manganês nanométrico vem sendo sintetizado por meio da metodologia hidrotérmica assistida por micro-ondas. Após os estudos sistemáticos de ZUTIM (2018), determinou-se os seguintes parâmetros para sua obtenção: precursores de KMnO_4 e acetona (4 mol : 7,5 mol) em meio aquoso, temperatura de 100 °C e tempo de reação de 10 min.

Como já mencionado, o MnO_2 é um material pouco condutor, de tal modo que se fez necessário sua mistura com o negro de acetileno (NA), um condutor, e o polivinilideno (PVDF), uma substância aglutinante, o que dá origem a um compósito. Eletrodos preparados com este material compósito contendo 75% (*m/m*) de MnO_2 , 20% (*m/m*) de NA e 5% (*m/m*) de PVDF apresentou valores de capacitância específica (*c*) próximos de $17 \times 10^1 \text{ F g}^{-1}$ a $0,2 \text{ A g}^{-1}$ no intervalo de potencial de 0,1 a 0,9 V vs. ECS e retenção de carga de 81 % após 1000 ciclos de carregamento e descarregamento a 1 A g^{-1} em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (ZUTIM, 2018); estes resultados são comparáveis aos melhores relatados na literatura especializada (GHODBANE et al., 2009; MING et al., 2012; ZHAO et al., 2015).

Dando continuidade aos estudos realizados por ZUTIM (2018), na presente dissertação de mestrado foram confeccionados e avaliados eletrodos compósitos de MnO_2 e carbono ativado em diferentes frações mássicas para aplicação em eletrodos de capacitores eletroquímicos. O dióxido de manganês utilizado foi sintetizado através da rota hidrotérmica otimizada por ZUTIM (2018) e o material carbonáceo foi obtido conforme metodologia estabelecida no LATEA – Laboratório de Tecnologias Ambientais do DEQ da UFSCar (ZORNITTA et al., 2017). Os eletrodos confeccionados foram avaliados eletroquimicamente usando as técnicas de voltametria cíclica (CV) e carregamento e descarregamento (C/D) a corrente constante em uma célula convencional de três eletrodos.

2 - Objetivos

2.1 - Geral

O presente trabalho teve como finalidade a preparação de materiais compósitos, em distintas frações de mássicas, formados por nanopartículas de MnO_2 e carbono ativado de polianilina (CAP), possuindo como aglutinante o polivinilideno (PVDF). Os eletrodos confeccionados com os distintos materiais compósitos passaram por avaliações das suas características eletroquímicas, visando seu uso como material de eletrodo de supercapacitores.

2.2 - Específicos

Sintetizar o MnO_2 nanoparticulado de acordo com a metodologia já estabelecida no LaPE do DQ da UFSCar.

Realizar a caracterização do MnO_2 nanoparticulado por meio de difratometria de raios X (DRX).

Determinar a morfologia do MnO_2 e do carvão ativado de polianilina com auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Determinar a área superficial do MnO_2 e do carvão ativado de polianilina através da técnica de fisissorção de gás nitrogênio.

Preparar materiais compósitos constituídos pelo MnO_2 nanoparticulado, carbono ativado de polianilina (CAP) e o aglutinante polivinilideno (PVDF) em distintas frações mássicas.

Estudar o desempenho eletroquímico dos eletrodos confeccionados com os distintos materiais compósitos por meio das técnicas de voltametria cíclica (VC) e de carregamento e descarregamento a corrente constante (C/D), visando verificar a fração mássica do material compósito que leva ao melhor desempenho eletroquímico.

Determinar a área superficial e a morfologia do material compósito de melhor desempenho eletroquímico por meio das técnicas de fisissorção de gás nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

Avaliar a retenção de carga do eletrodo confeccionado com o material compósito de melhor desempenho eletroquímico ao longo de testes prolongados (milhares de ciclos) de carregamento e descarregamento a corrente constante e sua viabilidade para uso como eletrodo de capacitores eletroquímicos.

3 - Materiais e métodos

3.1 - Síntese do dióxido de manganês (MnO_2) nanométrico

Esta síntese foi realizada por meio da metodologia hidrotérmica assistida por micro-ondas já bem estabelecida em estudos anteriores desenvolvidos no LaPE – Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do DQ da UFSCar por ZUTIM (2018). Os reagentes de partida foram o permanganato de potássio (KMnO_4) e acetona [$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$] que atuaram como fonte de manganês e reagente redutor, respectivamente. Uma solução contendo 1,26 mmol de KMnO_4 e 175 μL de acetona foi preparada em 18 mL de água destilada e desionizada e em temperatura ambiente respeitando a proporção de 4,0 mol de KMnO_4 : 7,5 mol de [$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$]. Esta solução foi então transferida para um frasco reacional de borosilicato com capacidade de 30 mL, mas que teve apenas 60% do seu volume preenchido. Após fechamento com um septo de silicone revestido com teflon, o frasco reacional foi inserido no reator de micro-ondas modelo Monowave 300 da Anton Paar com potência de 850 W já equipado com agitador magnético e sensores de pressão e temperatura.

A reação foi realizada sob agitação de 600 rpm, temperatura de 100 °C e tempo de 10 min. Após resfriamento, a mistura resultante foi filtrada à pressão reduzida, utilizando uma membrana de nitrato de celulose da Sartorius com poros de 0,45 μm . O produto obtido foi lavado com água destilada e desionizada e seco em estufa a ~100 °C por 12 h.

3.2 - Síntese do carbono ativado de polianilina (CAP)

A síntese deste material carbonáceo foi desenvolvida por ZORNITTA et al. (2017) e está bem consolidada no LATEA – Laboratório de Tecnologias Ambientais do DEQ da UFSCar do DEQ da UFSCar. Este material foi fornecido pelo Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo, líder do Grupo de Pesquisa de Processos de Separação (www.latea.deq.ufscar.br) do DEQ da UFSCar.

3.3 - Caracterizações

3.3.1 - Difractometria de raios X (DRX)

O dióxido de manganês obtido foi analisado por difratometria de raios X, de modo a se determinar o composto formado e sua fase cristalina. Para a realização desta análise foi empregado um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV com radiação de Cu K α de comprimento de onda de 1,54056 Å. A velocidade de varredura durante as análises foi de 0,2 ° min⁻¹ em um intervalo de 10 ° a 80 °.

3.3.2 - Avaliação da morfologia por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias do dióxido de manganês obtido na síntese hidrotérmica, do carvão ativado e do material compósito preparado neste trabalho foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O microscópio utilizado nesta análise foi o Philips XL-30 FEG (*Field Emission Gun*) operado com feixes de elétrons de 15-20 kV. Os materiais analisados estavam todos na forma de pó e, portanto, foram dispersos em acetona com subsequente agitação por 2 min em agitador vórtex e por 30 min em banho de ultrassom; estes processos de mistura foram repetidos 3 vezes. A dispersão resultante foi gotejada sobre o suporte de amostra do microscópio para realização das varreduras.

3.3.3 - Determinação da área específica por fisissorção de gás nitrogênio

As áreas específicas (a) do dióxido de manganês obtido na síntese hidrotérmica, do carvão ativado e do material compósito preparado neste trabalho foram determinadas por meio de fisissorção de gás nitrogênio (N₂), utilizando-se a EQUAÇÃO 3.1 proposta no trabalho de BRUNAUER et al. (1938). O equipamento utilizado para as análises foi o Micromeritics ASAP 2420; todas as amostras foram previamente tratadas sob vácuo à temperatura de 300 °C durante 240 min e as medidas foram realizadas a -196 °C. O *software* usado para o tratamento dos dados foi o MicroActive 4.02.

$$a = \frac{V_m N_a A_m}{V_{CNTp}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

em que V_m é o volume adsorvido quando a superfície está toda recoberta com uma monocamada, N_a a constante de Avogrado ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_m a área ocupada pelo N_2 quando está na monocamada que corresponde a $0,1620 \text{ nm}^2$ e V_{CNTp} o volume molar nas condições normais de temperatura e pressão que é $22414 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

3.4 - Preparação dos compósitos e eletrodos

A preparação dos eletrodos utilizados neste trabalho teve como base o procedimento descrito por ZUTIM (2018), conforme ilustrado na FIGURA 3.1. Primeiramente, quantidades previamente calculadas de dióxido de manganês (MnO_2) e carbono ativado de polianilina (CAP) para resultar nas composições mostradas na TABELA 3.1 foram misturadas e, em seguida, trituradas e homogeneizadas em almofariz com pistilo por 15 min. Após homogeneização, a cada mistura de MnO_2 e CAP foi adicionada a um volume previamente calculado de solução em estoque de PVDF $37,4 \text{ g L}^{-1}$ de forma a resultar nas composições mostradas na TABELA 3.1. A solução em estoque de PVDF foi preparada adicionando-se 186 mg de PVDF em 5 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP) e mantendo-se sob agitação por 3 dias.

TABELA 3.1 – Composição dos diferentes materiais compósitos preparados neste trabalho para confecção dos eletrodos; % (m/m).

% de MnO_2	% de CAP	PVDF
0	90	10
50	45	5
60	35	5
70	25	5
75	20	5
80	15	5
85	10	5
95	0	5

¹Carvão ativado de polianilina, ²fluoreto de polivinilideno

Cada material compósito contendo MnO_2 , CAP e PVDF foi disperso em NMP até atingir a proporção de 1 mg : 0,03 mL com subsequente agitação por 4 min em agitador vórtex e por 30 min em banho de ultrassom; estes processos de dispersão

e homogeneização foram repetidos 5 vezes. Após a completa homogeneização da mistura, foram gotejados 20 μL da dispersão sobre um substrato de grafite, previamente pesado, de 2,5 cm^2 de área, sendo bem espalhado com o auxílio da ponteira. O eletrodo foi então aquecido em estufa a 60 $^{\circ}\text{C}$ por 30 min para que ocorresse a evaporação branda do solvente. Este procedimento de aplicação do material compósito foi repetido para o lado oposto do substrato de grafite, a fim de se obter uma área recoberta de cerca 5 cm^2 . Após a evaporação branda do solvente, a fixação do filme de material compósito sobre o substrato foi feita aquecendo-se o eletrodo em estufa a 100 $^{\circ}\text{C}$ por 12 h.

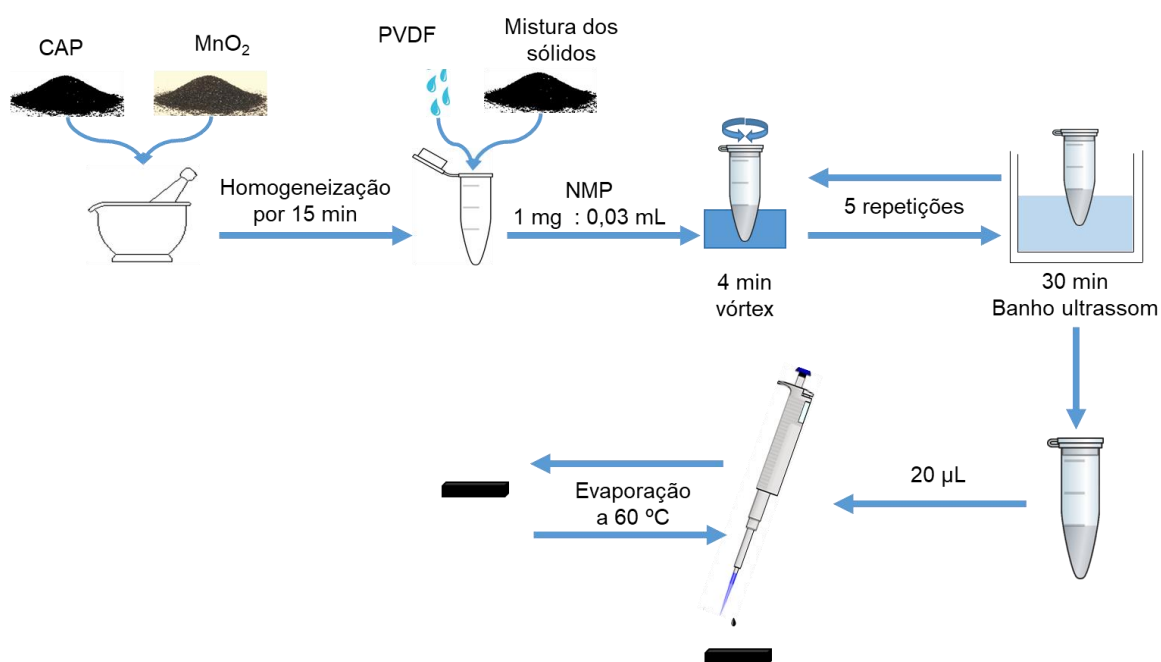


FIGURA 3.1 – Representação esquemática da metodologia utilizada para preparação dos eletrodos estudados neste trabalho.

3.5 - Caracterizações eletroquímicas

3.5.1 - Determinação da condutividade do material carbonáceo como recebido

A condutividade do carvão ativado de polianilina como recebido foi determinada por medidas de impedância eletroquímica como descrito por DA-SILVA (2011), utilizando a técnica de eletrodos bloqueantes. Para tal, o material foi colocado entre duas placas de aço inoxidável de forma circular e com uma área de 0,950 cm^2 . Para o cálculo da resistividade, a espessura da pastilha foi estimada por meio da sua

densidade aparente, que por sua vez foi calculada a partir da determinação da massa do material que ocupa um volume de 1 cm^3 ; o valor obtido para densidade relativa do carbono ativado de polianilina foi de $0,334 \text{ g cm}^{-3}$.

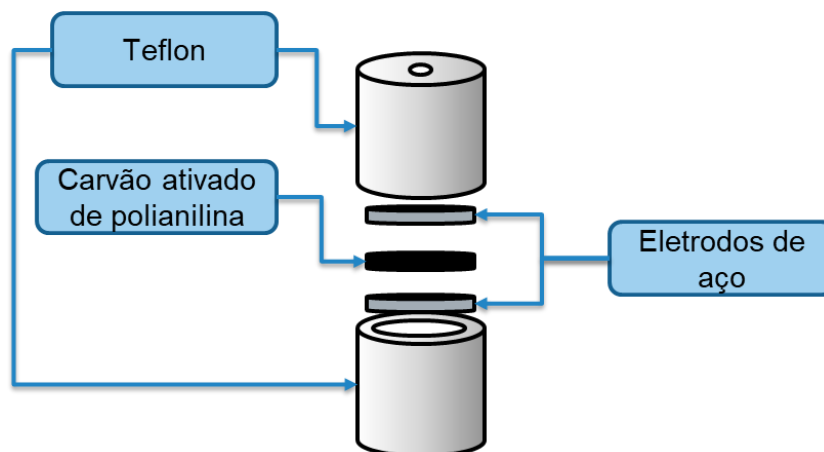


FIGURA 3.2 – Esquema ilustrativo da célula utilizada na determinação da condutividade do carvão ativado de polianilina.

Sabendo-se que a diferença de potencial entre os dois eletrodos iguais de aço inoxidável é de 0 V (dc) , aplicou-se uma perturbação de potencial ac de 10 mV (rms) no intervalo de frequências de 5 a 10 kHz , já que são altas o suficiente para se obter apenas respostas ôhmicas do sistema. Estas medidas de impedância foram obtidas sem controle de temperatura ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) em um potenciostato da marca ECOCHEMIE / AUTOLAB modelo PGSTAT20 que possui um módulo analisador de frequência DSG e ADC gerenciado pelo software FRA da AUTOLAB.

3.5.2 - Avaliação do material compósito

Os eletrodos compósitos preparados foram avaliados quanto às suas características eletroquímicas, utilizando as técnicas de voltametria cíclica (VC) e testes de carregamento e descarregamento a corrente constante (C/D). Para estas medidas foi empregado uma célula eletroquímica convencional (FIGURA 3.2), contendo o eletrodo de trabalho (ET), duas lâminas de platina de $\sim 1 \text{ cm}^2$ de área como contra eletrodo (CE) e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência (ER) imersos em uma solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (ZHANG; PAN, 2015).

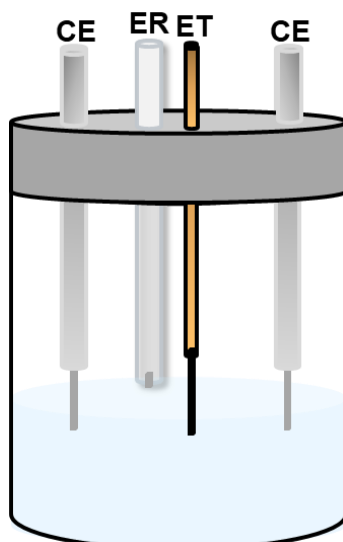


FIGURA 3.3 – Esquema ilustrativo da célula utilizada na caracterização eletroquímica dos eletrodos em estudo. A célula possuía 3 eletrodos, sendo eles 2 contra eletrodos (CE), um eletrodo de trabalho (ET) e um eletrodo referência (ER).

As VCs e os testes de C/D foram realizados em um potenciostato/galvanostato da marca ECOCHEMIE/AUTOLAB modelo PGSTAT20 gerenciado pelo software NOVA versão 2.1.5 da AUTOLAB. Todas as medidas foram realizadas no intervalo de potencial de 0,1 a 0,9 V vs. ECS e em triplicata, a fim de se determinar o valor médio da capacitância específica dos materiais compósitos e seu desvio padrão relativo.

3.5.2.1 - Voltametria Cíclica

Como mencionado, os eletrodos compósitos foram caracterizados por VC obtidas em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} nas seguintes velocidades de varredura de potencial (ν): 200, 100, 50, 25, 20, 10, 5 e 1 mV s^{-1} . A partir dos voltamogramas obtidos, os valores de capacitância específica dos materiais compósitos foram calculados pela EQUAÇÃO 3.2:

$$c = \frac{\int_0^t |I| d\nu}{2\nu(E_f - E_i)m} \quad \text{Eq. 3.2}$$

em que a integral $\int_0^t |I| d\nu$ é a área total do voltamograma calculada neste trabalho por meio do programa *Origin* 2019b, E_i o potencial inicial das medidas (0,1 V), E_f o

potencial final (0,9 V), m a massa do material ativo do compósito e 2 refere-se às regiões anódica e catódica do voltamograma.

3.5.2.2 - Carregamento e descarregamento (Cronopotenciometria)

Os testes de carregamento e descarregamento dos eletrodos compósitos também foram realizados em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes correntes específicas (i) que variaram de 10, 5, 2, 1,5, 1, 0,8, 0,5 e $0,2 \text{ A g}^{-1}$. A partir dos resultados obtidos e utilizando a EQUAÇÃO 3.3, também foi possível determinar os valores de capacitância específica dos materiais compósitos.

$$C = \frac{1}{m} \frac{|I_d| \Delta t_d}{(E_f - E_{IR_{ox}}) - E_i} \quad \text{Eq. 3.3}$$

em que I_d é a corrente de descarregamento aplicada, Δt_d o tempo necessário para que ocorra o descarregamento e $E_{IR_{ox}}$ a queda ôhmica que o sistema apresenta; m , E_f e E_i possuem o mesmo significado que aquele da EQUAÇÃO 3.2.

4 - Resultados e discussão

4.1 - Caracterizações físicas

4.1.1 - Análise de difratometria de raios X (DRX)

O material obtido por meio da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas foi submetido à análise de DRX, a fim de se identificar o produto sintetizado e caracterizar a fase cristalina obtida. Portanto, foi realizada a comparação do difratograma do produto obtido com alguns outros encontrados na literatura, bem como os das fichas cristalográficas JCPDS de algumas fases de dióxido de manganês, conforme mostra a FIGURA 4.1.

A comparação com os dados presentes na literatura mostra que o produto obtido aqui apresenta semelhança significativa com aqueles relatados por BAI et al. (2018), CREMONEZZI, TIBA e DOMINGUES (2020) e CHEN, ZAVALIJ e WHITTINGHAM (1996), pois é possível notar os mesmos picos em todos os trabalhos. Nestes trabalhos, os autores relacionaram o produto formado com sendo da fase δ -MnO₂ devido à presença dos mesmos picos mostrado na ficha JCPDS – 42-1317. Assim, também é possível afirmar a obtenção desta fase cristalográfica para o produto obtido neste trabalho. Vale ressaltar também a grande semelhança entre os difratogramas obtidos por ZUTIM 2018, ex-aluno do grupo de pesquisa do LaPE, e neste trabalho, pois a síntese empregada teve como base a metodologia otimizada em sua dissertação. Com isso, é possível verificar então, além da obtenção do produto de interesse, a grande reprodutibilidade apresentada pela metodologia utilizada.

Contudo, ao se realizar a comparação do difratograma do produto obtido neste trabalho com os das fichas JCPDS de distintas fases cristalinas do dióxido de manganês (FIGURA 4.1), é possível notar a presença de picos em outros planos que parecem indicar a presença de diversas fases cristalinas no produto da síntese. Como relatado por MCKENZIE (1971), este fato ocorre porque a fase birnessita de potássio é uma fase facilmente encontrada na natureza e, além disso, é a fase precursora de outras fases de MnO₂. Devido a isto, é comum a obtenção de misturas de fases em sua síntese.

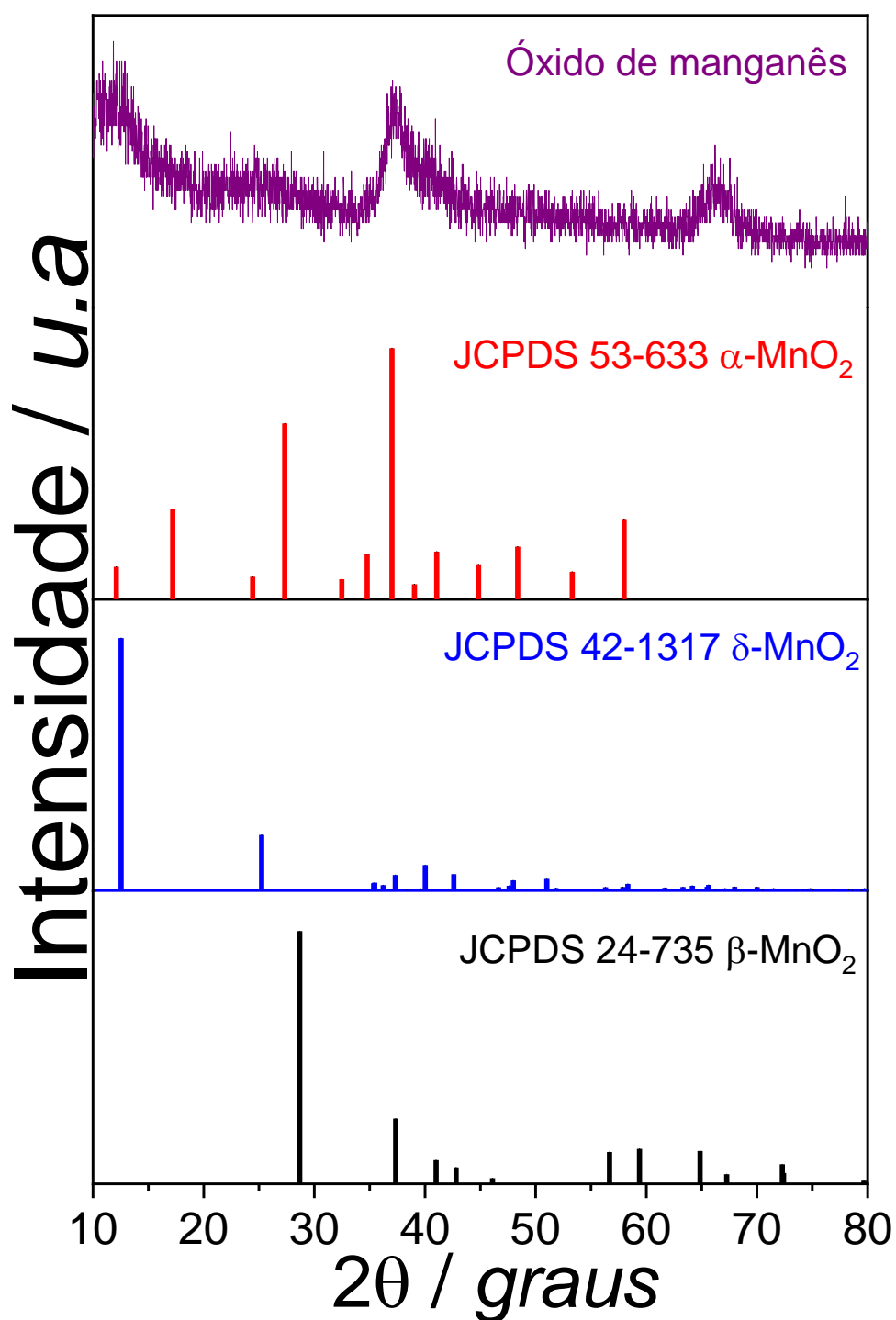


FIGURA 4.1 – Difratoograma obtido para o produto da síntese hidrotérmica usada neste trabalho comparado com algumas fichas cristalográficas de MnO_2 . A velocidade de varredura utilizada nesta análise foi de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$.

Outro aspecto também constatado a partir da análise de DRX é a cristalinidade do material e o tipo de partícula formada. É possível verificar na FIGURA 4.1 que o difratograma da amostra do produto obtido possui muitos ruídos quando comparado aos das fichas cristalográficas JCPDS. Como apontado por YANG et al. (2021), isso ocorre porque estruturas abertas como as das fases α , β e δ podem comportar diferentes quantidades de moléculas de H_2O ou de cátions, ocasionando diferentes espaçamentos cristalinos, portanto, um caráter amorfo na amostra. Além de ruídos, é possível notar também que os picos registrados para todos os planos são alargados, o que indica a formação de partículas de pequeno tamanho (LADD e PALMER, 2013).

Na literatura é perceptível a vasta utilização de materiais ativos amorfos, pois apresentam melhores valores de capacitância do que os cristalinos (HUANG et al., 2015). Além disso, a utilização de materiais amorfos possui certas vantagens desejadas para um material de eletrodo, uma vez que podem apresentar maiores valores de área específica, o que contribui para o maior armazenamento de cargas pelo mecanismo de pseudocapacitância de intercalação. Outra característica muito importante de materiais amorfos é sua melhor ciclabilidade quando comparado à dos materiais cristalinos, já que em materiais amorfos o estresse mecânico dos processos de intercalação e desintercalação é menos significativo (NOOR et al., 2019).

4.1.2 - Caracterização morfológica por MEV

A morfologia do produto da síntese hidrotérmica empregada neste trabalho foi estudada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, pela qual se verificou uma morfologia globular com regiões aglomeradas em concordância com o resultado encontrado por ZUTIM (2018), como pode ser constatado na FIGURA 4.2. BOYTSOVA, SHEKUVA e BARANCHIKOV (2015) também obtiveram esta mesma característica morfológica para o produto obtido quando foi utilizado a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas e atribuíram tal morfologia ao dióxido de manganês. Portanto, isto é mais uma evidência que indica a obtenção do produto de interesse no presente trabalho.

ZUTIM (2018) apontou em seu trabalho que as estruturas esféricas observadas são um conjunto de nanopartículas com diversas morfologias e que estas esferas são provavelmente uma estrutura hierárquica. Na FIGURA 4.2a não há

evidência da presença de outras morfologias na imagem de MEV, mas isto pode ser devido à baixa resolução alcançada pelo microscópio utilizado, já que a metodologia empregada neste trabalho foi uma reprodução daquela do trabalho de ZUTIM (2018). Deste modo, como as caracterizações observadas por DRX e MEV para ambos os produtos obtidos (neste trabalho e por ZUTIM, 2018) apresentam semelhanças significativas, pode-se inferir que o tamanho de partícula e estrutura hierárquica são similares.

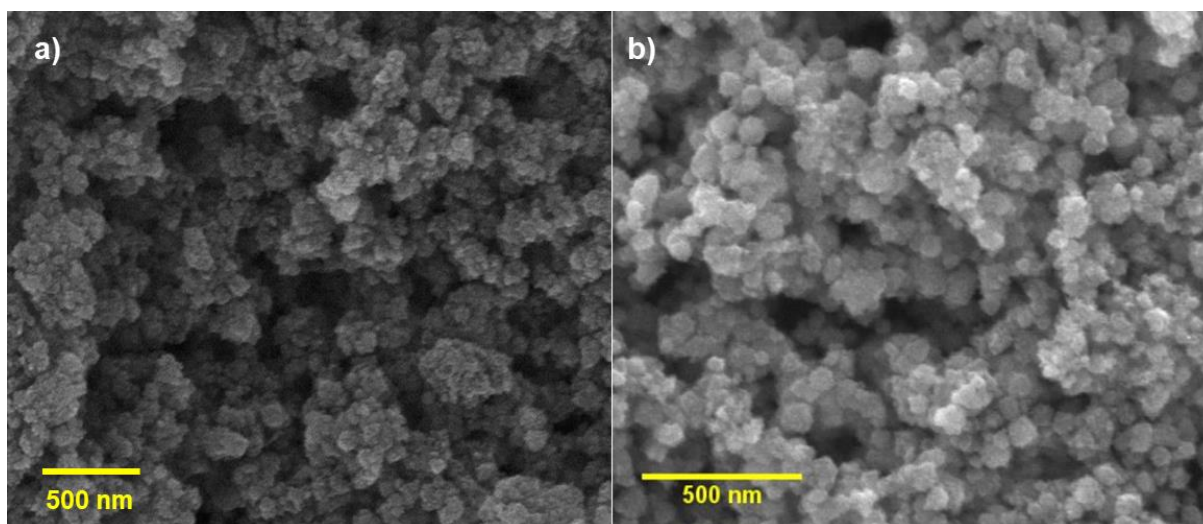


FIGURA 4.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a) o produto da síntese hidrotérmica realizada neste trabalho e; b) o produto da síntese feita por ZUTIM (2018).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura também foi aplicada para a análise do carvão ativado de polianilina (CAP) e do material compósito constituído por 75% (m/m) de MnO_2 e 20% (m/m) de CAP, como apresentado na FIGURA 4.3. Como esperado, a morfologia do CAP apresenta, por se tratar de um carvão ativado, partículas grandes e de elevado volume de poros em concordância com o resultado obtido e apresentado no trabalho de ZORNITTA (2017). Já os resultados da caracterização por MEV do material compósito mostram que o CAP está quase que completamente recoberto pelo MnO_2 com pouca superfície exposta. Também é constatado que, mesmo em mistura, o dióxido de manganês, apesar de mais distribuído, ainda apresenta regiões com aglomerados. Desta forma, espera-se que o material compósito apresente propriedades superficiais bastante distintas de seus precursores.

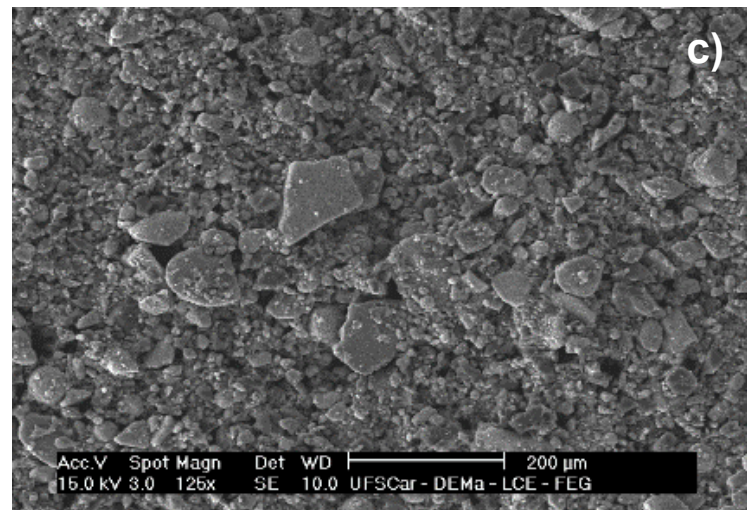
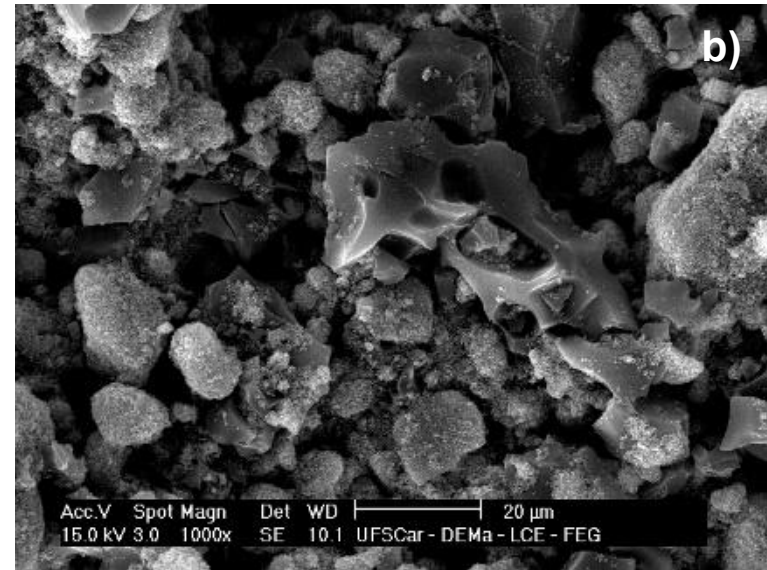
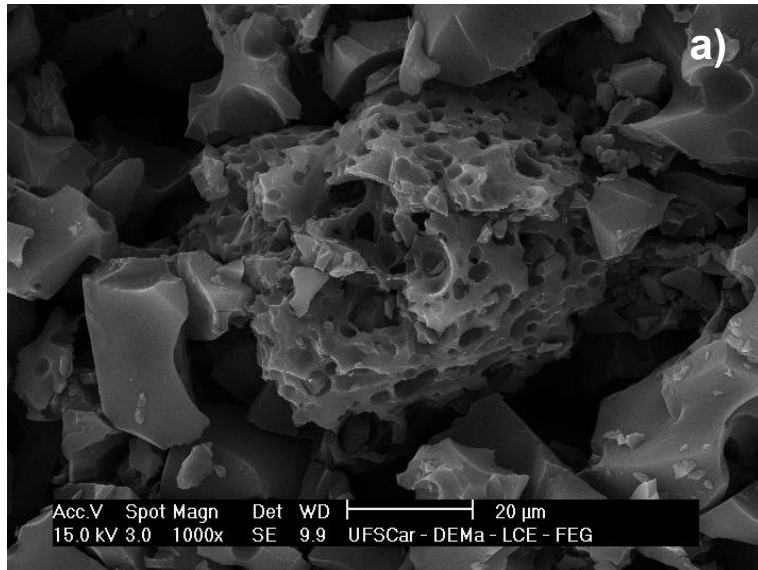


FIGURA 4.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para o a) carbono ativado de polianilina (CAP) e; b) e c) material compósito contendo 75% (m/m) de MnO_2 e 20% (m/m) de CAP estudado neste trabalho.

4.1.3 - Determinação da área superficial específica por fisissorção de nitrogênio

A fim de se determinar a área superficial específica do MnO₂ e do CAP e entender as consequências de sua interação no material compósito, realizou-se a caracterização desses três materiais por meio da técnica de fisissorção de nitrogênio utilizando a metodologia proposta por BET – BRUNAUER et al. (1938) e BJH BARRETT et al. (1951). Após a obtenção das isotermas por meio do *software* MicroActive 4.02, foi determinado os valores do volume adsorvido quando a superfície do material está toda recoberta com uma monocamada de N₂ (V_m) e da área específica de cada material (a) com o auxílio da EQUAÇÃO 3.1. Os resultados encontrados estão reunidos na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 – Valores obtidos pela metodologia proposta por BET e BJH do volume adsorvido quando a superfície do material está toda recoberta com uma monocamada de N₂ (V_m), da área superficial específica (ASE) e do volume dos microporos (V_{mic}) para o MnO₂, CAP e material compósito contendo 75% (m/m) de MnO₂ e 20% (m/m) de CAP.

	$V_m / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$ASE_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{mic}^* / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
MnO ₂	30,2	131	0,38
CAP	549	2391	0,55
Compósito	119	517	0,24

*calculado com base na teoria proposta por BARRETT et al. (1951).

Com base nos dados presente na TABELA 4.1 é possível constatar a grande área superficial específica do carvão ativado empregado neste trabalho, sendo cerca de 38% maior do que o relatado para o CAP/PTS do trabalho de ZORNITTA (2018) apresentado na TABELA 1.3; entretanto, concorda com o valor relatado por outros CAP presentes em seu trabalho. Esta discrepância nos valores de área superficial específica pode ser explicada pelo fato, já bem conhecido, de que a ativação do carbono não possui fácil controle reacional, podendo gerar valores dispersos de poros; contudo o valor obtido para o volume de microporos, que como já citado é um fator determinante para as características eletroquímica do material, concorda com o descrito em seu trabalho.

Com relação ao dióxido de manganês, ZUTIM (2018) relata em seu trabalho ter alcançado um valor de área superficial específica de $108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ o que corresponde a 82% do valor obtido neste trabalho, estando, portanto, de acordo com o esperado (DEVARAJ; MUNICHANDRAIAH, 2008 e MCKENZIE, 1971).

Ao se realizar a mistura apenas do MnO_2 com o CAP (sem PVDF) os resultados de fisissorção de N_2 indicam uma queda significativa (78%) no valor da área superficial do material compósito, tendo-se como base o valor da área superficial do carbono ativado. Além da redução de área superficial nota-se uma diminuição significativa no valor do volume de microporos para o material compósito. Resultados similares são relatados na literatura e indicam que a redução nos valores de área específica e volume de microporos é maior à medida que se aumenta a fração mássica do MnO_2 nanoparticulado no material compósito (KONGTHONG, et al., 2022; SHEN et al., 2021).

4.2 - Caracterização eletroquímica

4.2.1 - Determinação da condutividade do CAP

Como já citado na seção 1.2.2, uma das grandes limitações do MnO_2 é sua baixa condutividade. Portanto, é comum a utilização de materiais carbonáceos a fim de melhorar sua condutividade como, por exemplo, o negro de acetileno (NA) (ZUTIM, 2018). Neste trabalho, não se utilizou o NA, mas sim apenas carvão ativado de polianilina (CAP). Por este motivo é imprescindível conhecer a condutividade deste material utilizado na produção do compósito de modo a comprovar não haver limitação por sua condutividade.

A estimativa da condutividade (σ) do CAP foi feita por meio da técnica de impedância eletroquímica em altas frequências com eletrodos bloqueantes. A impedância total (Z) de um resistor é igual ao valor de sua resistência (R), pois na região de altas frequências as possíveis influências capacitivas que poderiam aparecer nas interfaces dos eletrodos de aço/CAP são praticamente nulas. Desta forma, toda a impedância registrada se refere ao material carbonáceo em estudo (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008).

É bem estabelecido que para um resistor a impedância total não apresenta variações na região de altas frequências como a utilizada aqui (ORAZEM e TRIBOLLET, 2008), o que pode ser comprovado a partir da FIGURA 4.4, que mostra

os valores de impedância total obtidos em medidas realizadas em triplicata para o carvão ativado de polianilina. Como se observa nesta figura, os valores de impedância total registrados são praticamente constantes na região de altas frequências, estando no intervalo de 0,90 a 0,93 Ω .

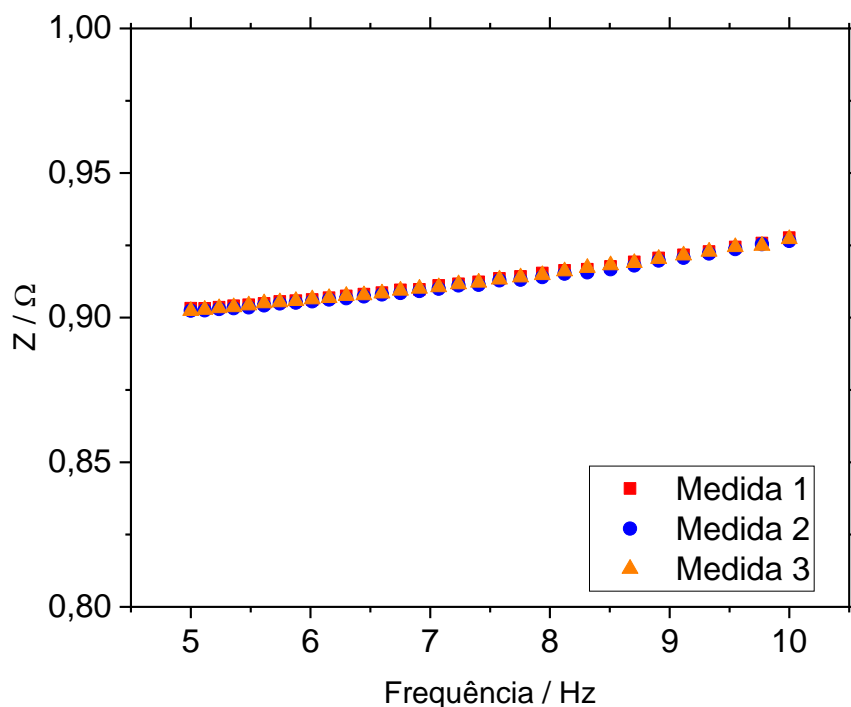


FIGURA 4.4 – Valores de impedância total obtidos na região de altas frequências para o carvão ativado de polianilina (CAP).

Com base no valor médio da impedância total de 0,912 Ω e sabendo que o diâmetro do eletrodo de aço é de 11,0 mm, foi possível estimar o valor da condutividade elétrica do CAP por intermédio da EQUAÇÃO 4.1. Contudo, para se determinar sua espessura foi necessário estimar a densidade aparente do material que foi de 0,334 g cm^{-3} e usar o valor médio da massa de CAP utilizada nas medidas de impedância, de 16,75 mg. Só então, foi estimado o valor de sua condutividade.

$$V = \pi r^2 h$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow d = \frac{m}{\pi r^2 h} h = \frac{m}{\pi r^2 d}$$

$$h = \frac{16,75 \times 10^{-3} \text{ g}}{\pi * (5,50 \times 10^{-3} \text{ m})^2 * 3,34 \times 10^5 \text{ g m}^{-3}} = 5,28 \times 10^{-4}$$

$$\sigma = \frac{h}{R A} \Rightarrow \sigma = \frac{5,28 \times 10^{-4} \text{ m}}{0,912 \Omega * 9,50 \times 10^{-5} \text{ m}^2} = \mathbf{6,1 \text{ S m}^{-1}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

Este resultado obtido permite classificar o carvão ativado de polianilina (CAP) como um material semicondutor. Quando comparado ao valor da condutividade do negro de acetileno (na faixa de 1 a 7 S m⁻¹), relatado por CELZARD et al. (2002), fica claro que o valor obtido para a condutividade do CAP está no intervalo de valores da condutividade do negro de acetileno. Desta forma, é possível afirmar que os processos eletroquímicos do eletrodo compósitos preparados com o CAP não serão limitados pela utilização deste material.

4.2.2 - Avaliação do material compósito

4.2.2.1 - Estudo da influência do substrato sobre a capacitância específica do eletrodo

Neste trabalho foi empregado grafite como substrato coletor de corrente dos eletrodos compósitos investigados. Então, com o objetivo de verificar que o material de substrato não contribuí com os valores de capacitância dos diferentes materiais compósitos, foi realizado um breve estudo utilizando eletrodos de grafite sem e com o recobrimento do material compósito por meio da técnica de carregamento e descarregamento aplicando-se uma densidade de corrente de 0,1 mA cm⁻².

Os resultados obtidos revelaram, por consequência, que o substrato de grafite utilizado não contribui de forma significativa para os valores de densidade de capacitância de um eletrodo compósito, uma vez que o valor obtido para densidade de capacitância do substrato de grafite (sem o material compósito) foi de apenas 3,27 mF cm⁻², representando cerca de 3% do valor da densidade de capacitância obtido para um eletrodo compósito (substrato de grafite recoberto com o material compósito contendo 70% (m/m) de MnO₂ e 25% (m/m) de CAP), que foi de 90,7 mF cm⁻². Desta forma, deu-se seguimento à utilização deste substrato de grafite para a confecção dos

eletrodos compósitos, devido ao seu baixo custo, melhor aderência do material compósito e facilidade de confeccionar eletrodos com grandes áreas superficiais.

4.2.2.2 - Análise da influência da espessura do filme de material compósito nos valores de capacitância específica

Como discutido na seção 4.1, o óxido de manganês obtido na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas é um material nanométrico. Como apontado por ZHANG et al. (2013), estes materiais são desejáveis para aplicações eletroquímicas, pois favorecem a rápida difusão de íons no material permitindo a fácil intercalação e desintercalação desses íons e possibilitando, portanto, que os dispositivos eletroquímicos tenham maior potência. Contudo, para que estas características do material sejam aproveitadas é necessário que a espessura do filme de material utilizado seja pequena, pois caso isto não seja respeitado parte do material pode não ser atingido pela solução eletrolítica, impedindo, portanto, que ocorra as reações eletroquímicas em todas as regiões do material. Desta forma, foi realizado um estudo para verificar a influência da espessura do material compósito nos valores de capacitância específica dos eletrodos preparados com este material.

Para este estudo foi mantido uma área do substrato de grafite fixa, sendo variada a massa de material compósito aplicada. A partir disto foram calculados os valores de capacitância específica de eletrodos compósitos com o auxílio da técnica de carregamento e descarregamento a uma corrente específica constante de $0,2 \text{ A g}^{-1}$. Os resultados obtidos nesses experimentos estão registrados na FIGURA 4.5, onde se observa, como esperado, uma relação inversamente proporcional entre os valores de capacitância específica dos eletrodos e de massa do filme de material compósito empregado na confecção dos eletrodos.

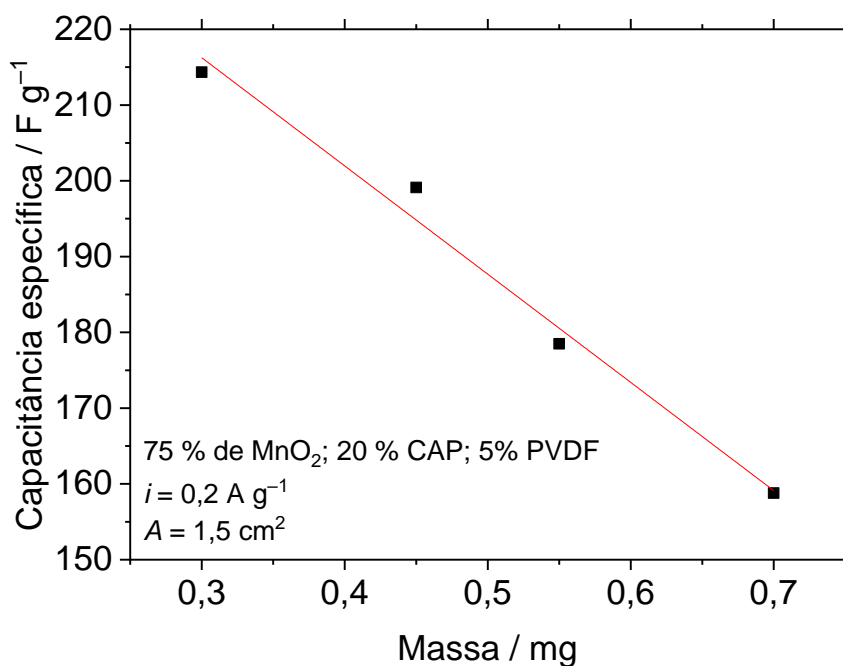


FIGURA 4.5 – Variação dos valores de capacitância específica obtidos para eletrodos preparados com diferentes massas de material composto contendo 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP, mantendo-se uma área do substrato recoberta de $1,5 \text{ cm}^2$.

Como se observa na FIGURA 4.5, o maior valor de capacitância específica foi obtido para o material composto de menor espessura (massa de 0,30 mg). Desta forma, a fim de se utilizar um eletrodo que possuísse uma massa de material composto de pelo menos 1,00 mg (com 3 algarismos significativos), foi então estimado a necessidade de se utilizar um substrato de grafite com no mínimo 5 cm^2 de área. Portanto, os demais testes foram sempre realizados empregando-se tiras de grafite de 0,93 cm de largura recobertas em ambos os lados com o material composto num comprimento de cerca de 2,70 cm.

4.2.2.3 - Estudo do comportamento eletroquímico dos eletrodos preparados com diferentes frações mássicas de MnO_2

Como citada, na seção 1.4, eletrodos híbridos são formados por dois ou mais materiais ativos que contribuem para a capacitância específica do eletrodo. Neste trabalho, o eletrodo em estudo é do tipo híbrido com dois materiais ativos, sendo eles o dióxido de manganês que contribui para a capacitância por meio do processo

de armazenamento de cargas pseudocapactivo e o carvão ativado de polianilina que contribui para a capacitância pelo mecanismo de dupla camada elétrica.

O emprego de carvão ativado para a confecção de eletrodos é recorrente na literatura como, por exemplos, nos trabalhos de KONGTHONG et al. (2022) que utiliza carvão ativado de folhas de abacaxi e de SHEN et al. (2021) que utiliza carvão ativado proveniente de biomassa de soja. Contudo, a fração mássica que esses autores utilizam em seus estudos são bastante distintas, evidenciando não haver um procedimento padrão para a preparação do material compósito. Portanto, neste trabalho foi realizado um estudo da variação das frações mássicas dos componentes do material compósito, a fim de se determinar qual delas leva a um maior valor de capacitância específica do eletrodo compósito.

Este estudo consistiu então em se realizar a variação da fração mássica de MnO_2 no material compósito, mantendo-se a fração mássica de PVDF em 5 % e a área de eletrodo e a massa do filme de material em aproximadamente 5 cm^2 e 1 mg, respectivamente. Os resultados obtidos para este estudo estão reunidos na FIGURA 4.6, onde verifica-se que para frações mássicas de 50% e 95% de dióxido de manganês há uma queda brusca nos valores de capacitância específica do eletrodo compósito. Com 95% de MnO_2 sua baixa condutividade limita as reações redox como é bem descrito na literatura (AUGUSTYN et al., 2014). Por outro lado, com fração mássica de 50% de MnO_2 o excesso de CAP dificulta, possivelmente, o contato do dióxido de manganês com o eletrólito, diminuindo sua contribuição e, conseqüentemente, os valores de capacitância específica do eletrodo compósito este mesmo comportamento também foi evidenciado nos trabalhos de CHEN et al. (2021) e FU et al. (2021).

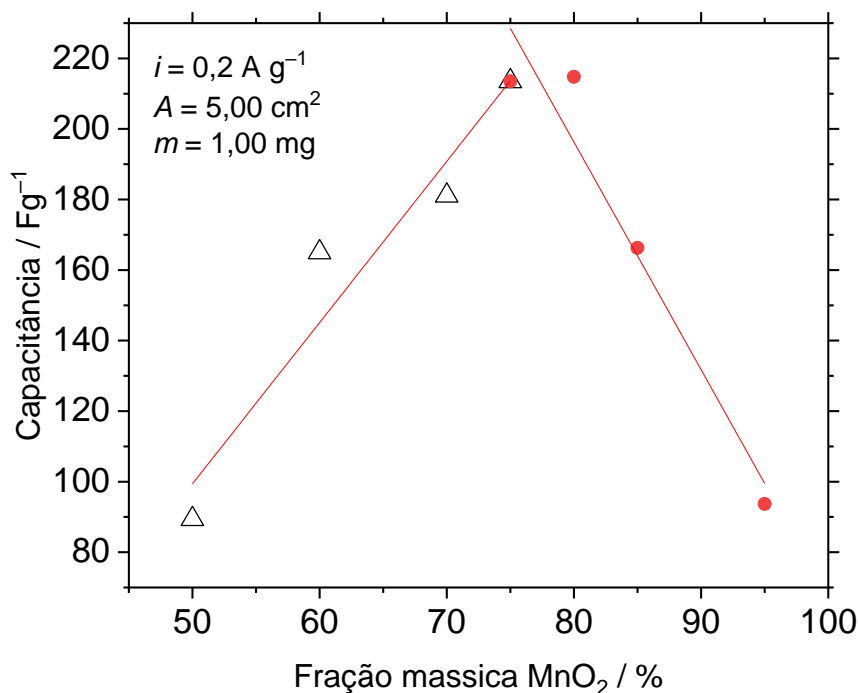


FIGURA 4.6 – Variação da capacitância específica de eletrodos compósitos preparados com distintas frações mássicas de MnO₂ submetidos a testes de carregamento e descarregamento a uma corrente constante de 0,2 A g⁻¹ em um eletrólito aquoso de 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.

Contudo, em frações mássicas variando de 75 a 85 % (*m/m*) de MnO₂ nota-se que há um efeito sinérgico, levando à valores de capacitância específica um pouco maiores que a soma das contribuições individuais. Isto muito provavelmente decorre do fato de que nesta faixa de fração mássica o carvão ativado encontra-se recoberto com partículas do dióxido de manganês, como foi visto na FIGURA 4.3, o que pode promover um maior contato do MnO₂ com o eletrólito, de modo que ambos os materiais passam a contribuir, em quantidade expressiva, para a capacitância específica do eletrodo. Portanto, as demais caracterizações foram realizadas para um eletrodo compósito contendo 75 % (*m/m*) de MnO₂, 20 % (*m/m*) de CAP e 5 % (*m/m*) de PVDF.

4.2.2.4 - Caracterização por voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica é a técnica eletroquímica mais comum de ser utilizada para caracterizações de eletrodos, pois permite verificar a reversibilidade das

reações redox e caracterizar os mecanismos envolvidos no armazenamento de cargas do eletrodo em estudo. Esta técnica consiste em aplicar uma variação de potencial a uma dada velocidade de varredura enquanto se mede a corrente que circula entre os eletrodos de trabalho e auxiliar da célula eletroquímica (PELL e CONWAY, 2001 e NOOR et al., 2019).

Neste trabalho, tanto os materiais precursores quanto o material compósito contendo 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP foram analisados por voltametria cíclica como mostra a FIGURA 4.7. A partir das FIGURAS 4.7a,b é possível verificar que os eletrodos constituídos apenas com carbono ativado de polianilina e dióxido de manganês apresentam áreas menores quando comparada com àquela do eletrodo compósito das FIGURA 4.7c,d; como demonstrado pela EQUAÇÃO 3.2, a área voltamétrica é diretamente proporcional à capacitância do eletrodo. Além disso, também é perceptível no voltamograma da FIGURA 4.7b a presença de pequenos ombros que estão associados às reações de oxidação em cerca de 0,7 V e de redução em cerca de 0,6 V do oxihidróxido de manganês e do dióxido de manganês de acordo com a EQUAÇÃO 1.4, respectivamente.

A FIGURA 4.7a ilustra o voltamograma do eletrodo contendo somente carvão ativado de polianilina cuja área é muito semelhante àquela registrada para o eletrodo de MnO_2 (FIGURA 4.7a). A grande diferença entre os dois voltamogramas é a inexistência de ombros que indicariam reações redox para o carbono ativado, o que comprova sua inatividade eletroquímica, como esperado; observa-se apenas capacitância de dupla camada elétrica.

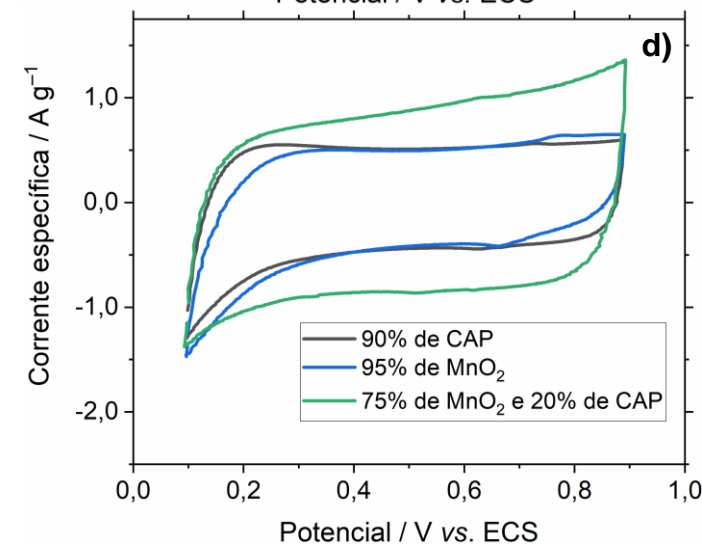
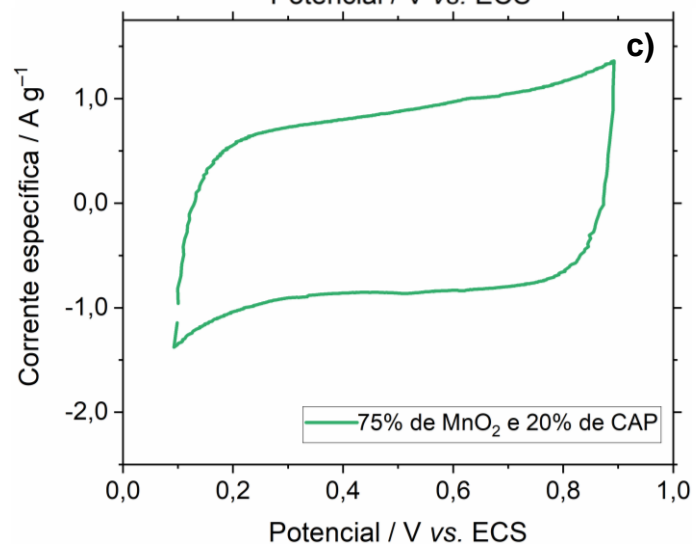
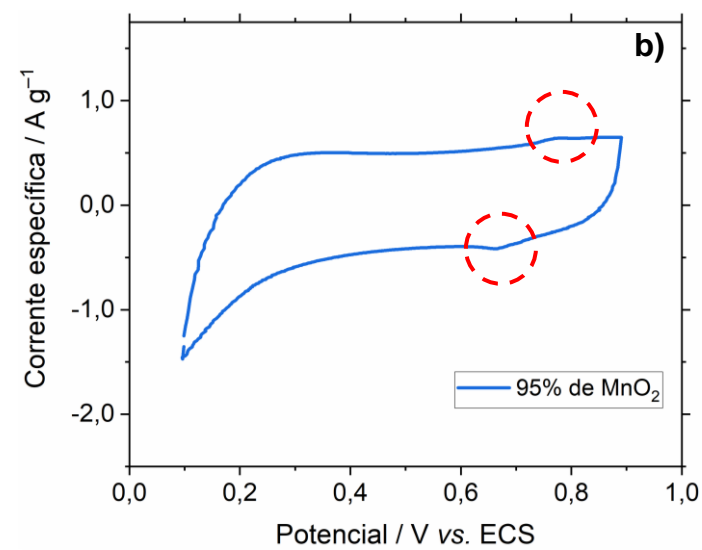
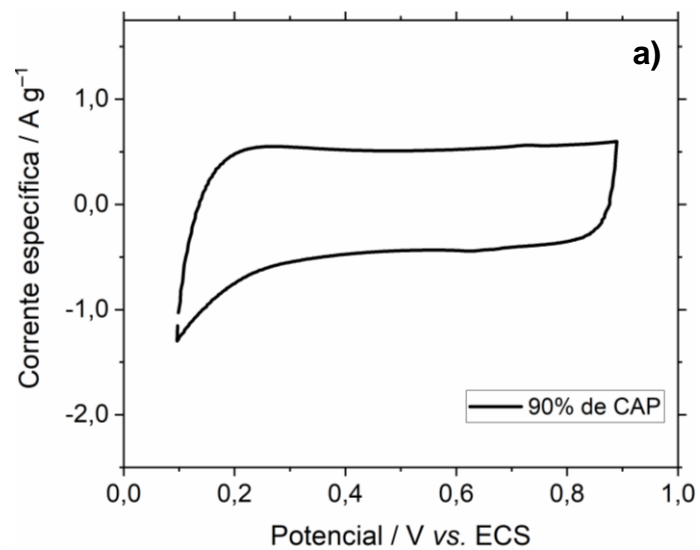


FIGURA 4.7 – Voltamogramas cíclicos (10^9 ciclo) obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodos contendo: a) 90% (m/m) de CAP; b) 95% (m/m) de MnO_2 ; c) 75% (m/m) de MnO_2 com 20% (m/m) de CAP d) sobreposição dos voltamogramas a, b e c.

A FIGURA 4.8 mostra os voltamogramas cíclicos (10^o ciclo) obtidos para eletrodos compósitos contendo 75 % (*m/m*) de MnO₂ e 20 % (*m/m*) de CAP (magenta) e 75 % (*m/m*) de MnO₂ e 20 % (*m/m*) de NA (ciano). O primeiro é o eletrodo estudado neste trabalho, enquanto o segundo é um eletrodo frequentemente utilizado em que negro de acetileno (NA) é misturado ao dióxido de manganês para melhorar sua condutividade. Nota-se nesta figura que a área do voltamograma do eletrodo compósito estudado neste trabalho é um pouco maior (aproximadamente 20%) do que a do eletrodo contendo a mistura de MnO₂ e NA, indicando que o CAP além de melhorar a condutividade do MnO₂ também contribui com a capacitância do eletrodo. O pequeno aumento no valor da capacitância específica do eletrodo compósito pode estar relacionado ao baixo teor de carbono ativado no eletrodo e da área superficial do material compósito ter sido muito menor que a do CAP puro, como mostraram os dados obtidos na análise feita por fisissorção de gás nitrogênio. Ademais, as imagens obtidas por MEV da FIGURA 4.3 também indicam haver aglomerados de MnO₂ no material compósito, contribuindo possivelmente para um aumento menor nos seus valores de capacitância específica.

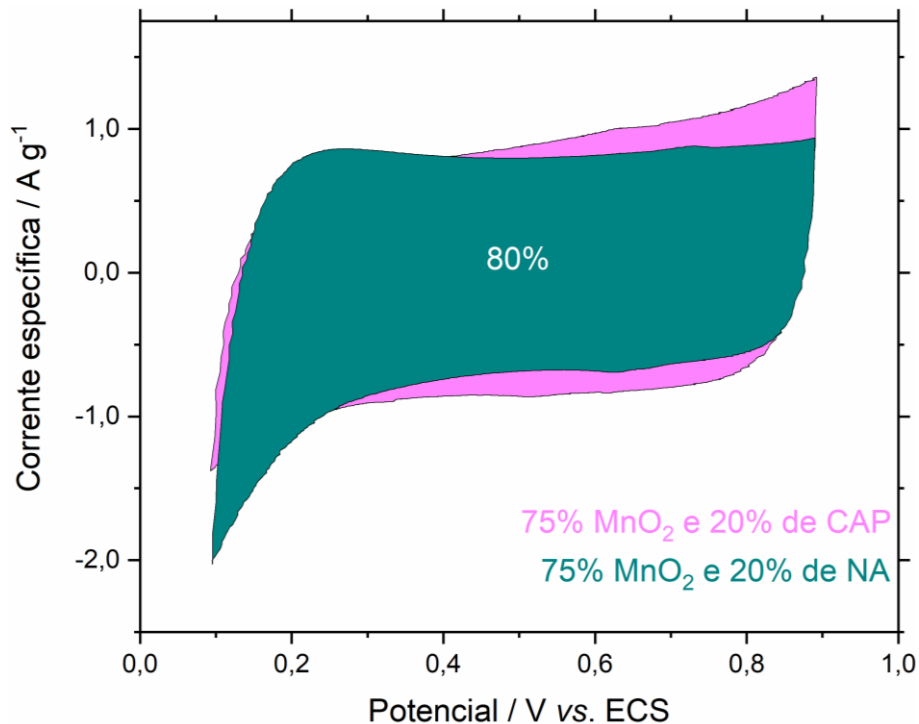


FIGURA 4.8 – Voltamogramas cíclicos (10^o ciclo) obtidos a uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ para eletrodos compósitos contendo 75 % (*m/m*) de MnO₂ e 20 % (*m/m*) de CAP (magenta) e 75 % (*m/m*) de MnO₂ e 20 % (*m/m*) de NA (ciano).

Além das características eletroquímicas observadas nos voltamogramas obtidos a uma dada velocidade de varredura de potencial, também foi analisado o comportamento do eletrodo preparado com o material compósito em distintas velocidades de varredura de potenciais (FIGURA 4.9a). Analisando esta figura, nota-se os voltamogramas obtidos em baixas e intermediárias velocidades de varredura apresentam características retangulares típicas. Quanto maior a velocidade de varredura utilizada maior é a distorção apresentada nos voltamogramas, impactando diretamente nos valores calculados de capacitância específica como mostra a FIGURA 4.9b. Esta distorção ocorre, pois, correntes maiores circulam no sistema a altas velocidades de varredura e, como será discutido na seção 4.2.2.5 a seguir, maior é a queda ôhmica apresentada pelo eletrodo compósito, limitando a quantidade das cargas elétricas armazenadas (PELL E CONWAY, 2001).

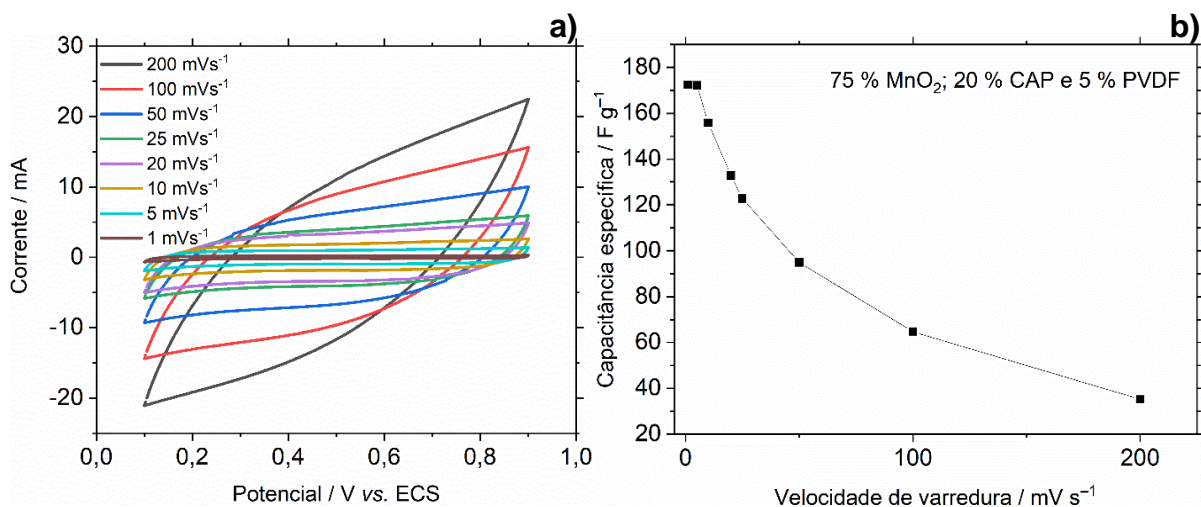


FIGURA 4.9 – a) Voltamogramas cíclicos (10^o ciclo) obtidos em distintas velocidades de varredura de potencial em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ para eletrodos compósitos contendo 75 % (*m/m*) de MnO₂ e 20 % (*m/m*) de CAP; b) Valores de capacitância específica calculados a partir dos voltamogramas em a) em função da velocidade de varredura de potenciais.

4.2.2.5 - Caracterização por carregamento e descarregamento (C/D)

Enquanto a voltametria cíclica fornece um espectro geral dos processos dos eletrodos, a técnica de carregamento e descarregamento (C/D) a corrente constante é a mais empregada principalmente quando se trata de eletrodos para aplicações em dispositivos eletroquímicos, pois todos os parâmetros eletroquímicos

podem ser determinados, permitindo, portanto, avaliar se o material de eletrodo em estudo é ou não um bom candidato para a aplicação pretendida (ZHANG e PAN, 2015 e NOOR et al., 2019). Para realizar tais caracterizações, uma corrente constante é aplicada ao eletrodo ao longo do tempo, registrando-se o comportamento do seu potencial em um intervalo delimitado.

Com o auxílio da técnica de C/D foram, então, analisados todos os eletrodos compósitos apresentados na FIGURA 4.6 e, de forma mais aprofundada, o eletrodo constituído de 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP que apresentou o maior valor de capacitância específica, como discutido na seção 4.2.2.3. Então, para este eletrodo foi estudado seu comportamento frente às variações dos valores de corrente específica aplicada, como está demonstrado na FIGURA 4.10 e FIGURA 4.11.

Ao analisar a FIGURA 4.10 percebe-se a clara influência que a corrente específica aplicada tem sobre o comportamento do eletrodo, pois quanto menor seu valor maior o tempo para a ocorrência das reações eletroquímicas e da distribuição de cargas e, conseqüentemente, maior a energia armazenada no eletrodo. Então, tendo como base os dados obtidos nos testes de carregamento e descarregamento para o eletrodo compósito na corrente específica de $0,2 \text{ A g}^{-1}$ e recorrendo-se à EQUAÇÃO 3.3, foi possível determinar, como mostrado a seguir, o valor máximo da capacitância do eletrodo como sendo 232 F g^{-1} .

Contudo, materiais que visam ter aplicações em eletrodos de capacitores eletroquímicos não podem possuir tempo de carregamento e descarregamento tão longos, pois como explicado na parte introdutória, o principal diferencial destes dispositivos com relação às baterias são seus altos valores de potência e longo tempo de vida. Assim, um eletrodo para ser usado em supercapacitores deve operar em elevados valores de corrente específica para que possa ter um ciclo de carregamento e descarregamento de poucos segundos.

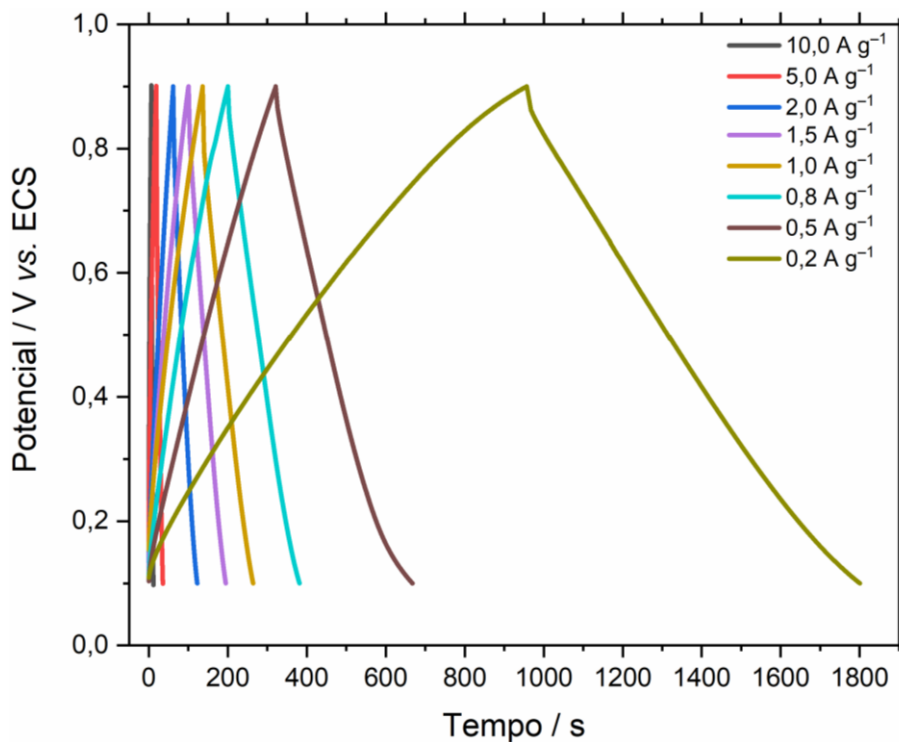


FIGURA 4.10 – Cronopotenciogramas (10^o ciclo) obtidos para eletrodos compósitos contendo 75 % (*m/m*) de MnO₂ e 20 % (*m/m*) de CAP durante testes de C/D realizados em distintos valores de corrente específica em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

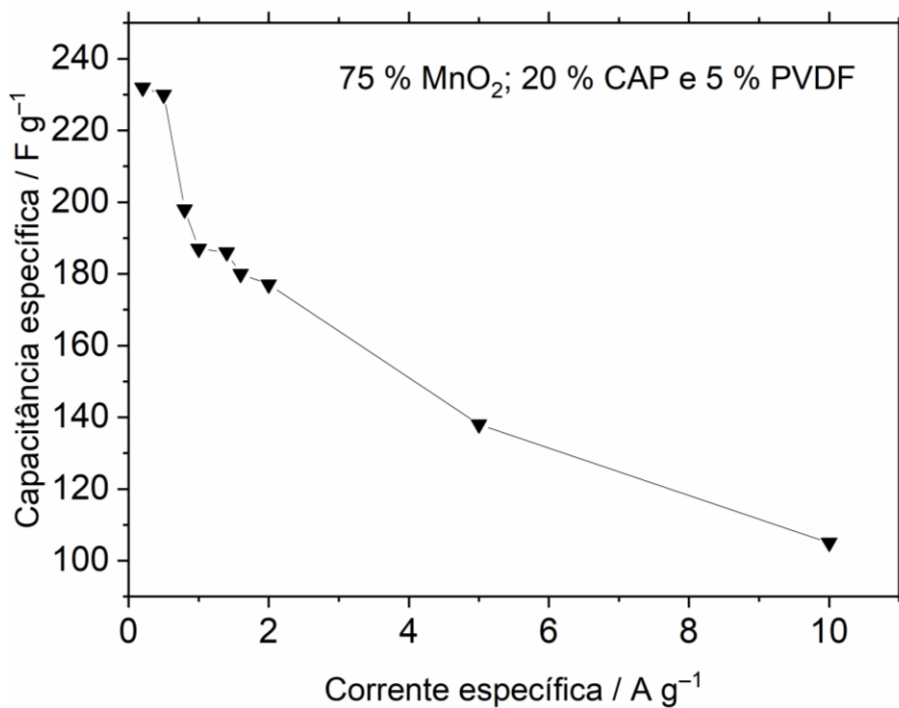


FIGURA 4.11 – Variação dos valores de capacitância específica calculados a partir dos cronopotenciogramas da FIGURA 4.10 em função da corrente específica aplicada.

Então, ao analisar a FIGURA 4.11, deve-se atentar aos valores de capacitância específica registrados no intervalo de corrente específica de 0,8 a 2,0 A g⁻¹, pois tais valores já são elevados e, por consequência, os tempos dos ciclos carregamento e descarregamento são de poucos segundos. Portanto, tendo como base os dados obtidos nos testes de carregamento e descarregamento para o eletrodo compósito na corrente específica de 2,0 A g⁻¹ e recorrendo-se à EQUAÇÃO 3.3, foi possível determinar o valor da capacitância do eletrodo nestas condições como sendo 177 F g⁻¹, o que representa 76 % do valor máximo da capacitância específica calculado para 0,2 A g⁻¹, isto é:

$$c = \frac{1}{m} \frac{|I_d| \Delta t_d}{(E_f - IR_{ox}) - E_i}$$

$$c = \frac{1}{0,00117} \frac{0,000248 \times 833,45}{0,762} = 232 \text{ F g}^{-1}$$

$$c = \frac{1}{0,00117} \frac{0,00248 \times 58,4}{0,699} = 177 \text{ F g}^{-1}$$

Outra característica eletroquímica importante revelada nos testes de carregamento e descarregamento é a queda ôhmica do eletrodo. Como descrito por ZHANG e PAN (2015) e NOOR et al. (2019), a queda ôhmica está diretamente ligada à resistência equivalente em série do sistema, sendo um parâmetro eletroquímico muito importante para caracterizar a potência e a eficiência energética dos materiais de eletrodos de capacitores eletroquímicos. Por isto, é preferível que os valores de queda ôhmica sejam pequenos para que o material de eletrodo possa atingir um melhor desempenho eletroquímico.

A FIGURA 4.12 apresenta um cronopotenciograma obtido para um eletrodo compósito contendo 75 % (*m/m*) de MnO₂ e 20 % (*m/m*) de CAP em um teste de C/D realizado a uma corrente específica constante, evidenciando a queda ôhmica registrada para o eletrodo também como pode ser obtida. Portanto, a queda ôhmica nada mais é do que a diferença de potencial obtida entre o valor do potencial de corte do processo de carregamento e o valor do potencial inicial do processo de descarregamento do eletrodo.

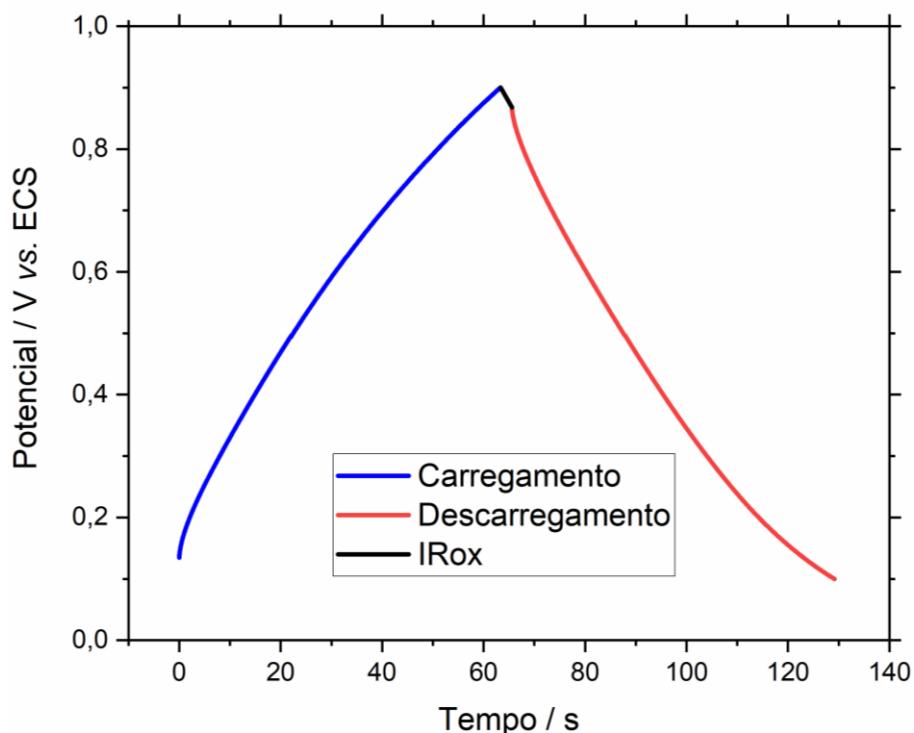


FIGURA 4.12 – Cronopotenciograma (10^o ciclo) obtido para um eletrodo composto contendo 75 % (*m/m*) de MnO₂ e 20 % (*m/m*) de CAP em um teste de C/D realizado a uma corrente específica de 2,0 A g⁻¹ em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, evidenciando a queda ôhmica registrada para o eletrodo.

A TABELA 4.2 reúne os valores de IR_{ox} e resistência equivalente obtidos para eletrodos compostos contendo 75 % (*m/m*) de MnO₂ e 20 % (*m/m*) de CAP submetidos à testes de C/D em diferentes valores de corrente específica. Nota-se que os valores de resistência equivalente do eletrodo aumentam significativamente até um valor de 1,0 A g⁻¹ e variam pouco para valores maiores de corrente específica. Tendo em conta estes resultados, um valor de corrente específica de 2,0 A g⁻¹ parece ser apropriado para se submeter o eletrodo a testes de C/D, uma vez que seus valores de capacitância específica e de resistência equivalente são mantidos em torno de 170 F g⁻¹ e 13 Ω, respectivamente.

TABELA 4.2 – Dados de queda ôhmica e resistência equivalente obtidos para eletrodos compósitos contendo 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP submetidos à testes de C/D em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e em diferentes valores de corrente específica.

Corrente específica / $A\ g^{-1}$	Queda ôhmica / mV	Resistência equivalente* / Ω
0,2	0,0366	0,151
0,5	2,17	3,59
0,8	19,0	19,6
1,0	26,3	21,7
1,5	33,6	18,5
2,0	32,4	13,4
5,0	119	19,7
10,0	232	19,2

* Calculada pela equação: $R = IR_{ox} / (i \times m)$

4.2.2.6 - Avaliação da retenção de carga dos eletrodos compósitos

A determinação da retenção de carga do eletrodo compósito contendo 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP foi realizada por meios de testes de C/D a uma corrente específica constante de 2,0 $A\ g^{-1}$, que como discutido na seção anterior é o valor mais indicado para avaliação do eletrodo. O número de ciclos de carregamento e descarregamento empregado foi de 5000, um número frequentemente usado para avaliação de materiais de eletrodos para capacitores eletroquímicos (NOOR et al., 2019).

A FIGURA 4.13 mostra a variação dos valores médios de porcentagem de retenção de carga e de capacitância específica em função do número de ciclos de carregamento e descarregamento a uma corrente específica constante para eletrodos compósitos contendo 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP. Ao se analisar esta figura nota-se que o eletrodo apresenta uma retenção de carga crescente até atingir um valor inesperado de 108%, diminuindo em seguida quase que linearmente até o 5000º ciclo. Uma possível explicação para ocorrência deste fenômeno é o fato de que nos primeiros ciclos parte do material ativo do eletrodo que não estava em contato

com a solução eletrolítica devido à formação de aglomerados (FIGURA 4.3) passa a ter contato com a solução em função da expansão e contração da estrutura do material durante os processos de intercalação e desintercalação de íons em decorrência das reações redox.

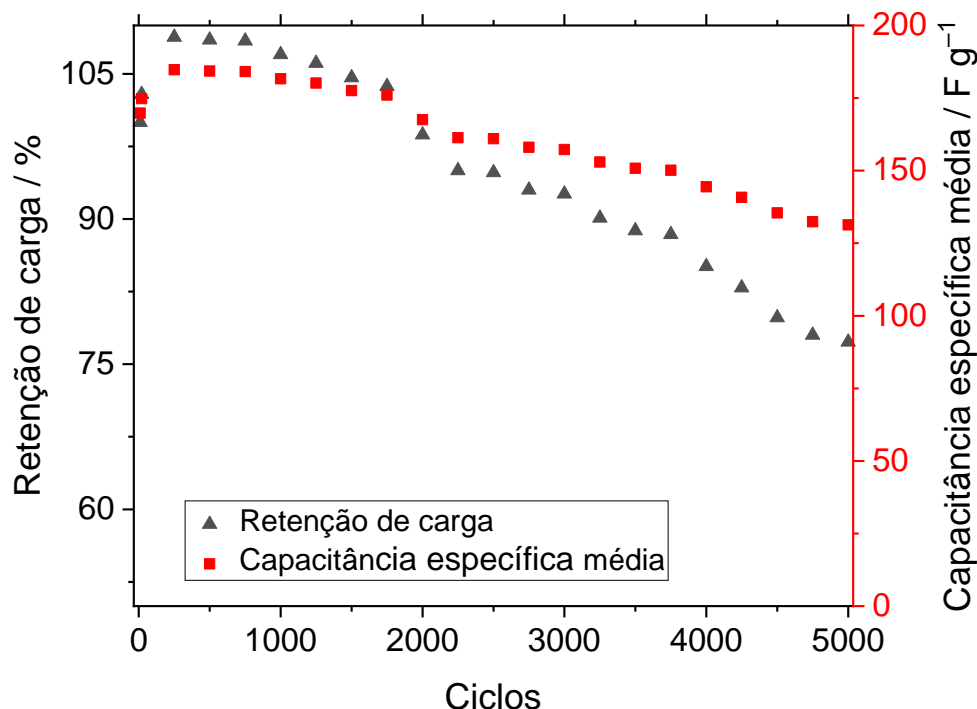
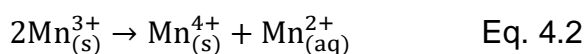


FIGURA 4.13 – Variação dos valores médios de porcentagem de retenção de carga e de capacitância específica em função do número de ciclos de carregamento e descarregamento a uma corrente específica de $2,0 \text{ A g}^{-1}$ para eletrodos compostos contendo 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP.

Contudo, após o eletrodo composto apresentar um aumento nos valores de capacitância específica, o eletrodo sofre uma queda na retenção de carga praticamente linear como também observado por outros autores (KONGTHONG et al., 2022 e WADEKAR et al., 2020). Após 5000 ciclos, o material apresenta, portanto, uma retenção de carga média de 77% que é um valor menor do que aqueles encontrados para estudos que envolvam a aplicação de materiais carbonáceos e MnO_2 para produção de eletrodos, como demonstra a TABELA 4.3. Apesar disto, o material composto investigado aqui se destaca devido à facilidade e rapidez no seu preparo, pois a reação hidrotérmica empregada para a obtenção do dióxido de manganês é uma das mais rápidas e de menor temperatura dentre as descritas na TABELA 4.3.

Portanto, além do material de eletrodo atingir um valor relativamente elevado de capacitância específica, o custo energético de sua síntese é baixo. Isto faz com o material se torne de interesse para a aplicação em eletrodos de capacitores eletroquímico, mesmo tendo uma menor retenção de carga.

Quanto à explicação sobre a queda acentuada nos valores de retenção de carga, pode-se dizer que está relacionada à dissolução do dióxido de manganês ao longo dos ciclos de carregamento e descarregamento, de acordo com a reação de desproporcionamento representada pela EQUAÇÃO 4.2 (ZUTIM, 2018). Isto é confirmado pela observação da cor da solução eletrolítica após a ciclagem prolongada do eletrodo, que se torna levemente amarela. É importante também analisar o teor de MnO_2 de todos os eletrodos compósitos que aparecem na TABELA 4.3; fica claro que o eletrodo investigado no presente trabalho é o que apresenta o maior teor de MnO_2 em sua composição e, portanto, mais suscetível ao processo de dissolução. O impacto do processo de dissolução do material de eletrodo pode ser verificado também a partir da FIGURA 4.14 que apresenta a variação dos valores de capacitância específica e de eficiência coulômbica em função do número de ciclos de carregamento e descarregamento para dois diferentes eletrodos compósitos. Nos primeiros ciclos carregamento e descarregamento ambos os eletrodos apresentam valores muito semelhantes de capacitância específica, contudo ao se aproximarem do 1500º ciclo, os valores registrados começam a diferir de forma significativa um do outro, indicando que o mesmo fenômeno ocorre em ambos os eletrodos, mas a quantidade de material ativo perdido em cada deles é distinta. Apesar disto, a FIGURA 4.14 também revela que embora a retenção de carga do eletrodo não seja tão elevada, ele consegue manter uma excelente eficiência coulômbica.



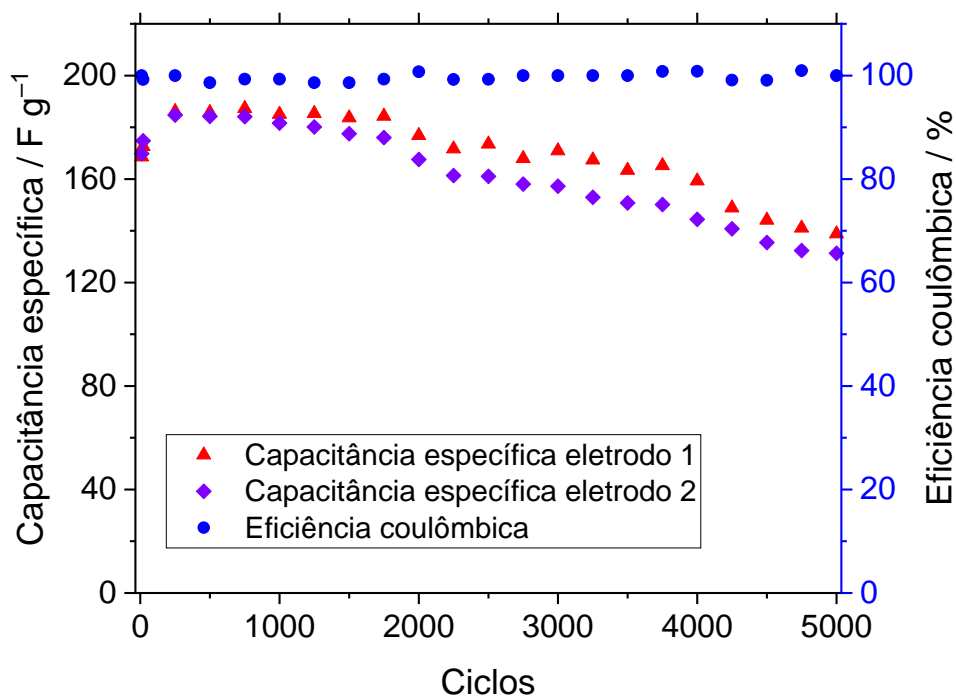


FIGURA 4.14 – Variação dos valores de capacitância específica e de eficiência coulômbica em função do número de ciclos de carregamento e descarregamento a uma corrente específica de $2,0 A g^{-1}$ para dois diferentes eletrodos compostos contendo 75 % (m/m) de MnO_2 e 20 % (m/m) de CAP.

TABELA 4.3 – Comparação das propriedades eletroquímicas e condições reacionais de eletrodos compósitos (MnO₂/Carvão ativado) descritos na literatura com o estudado neste trabalho.

Referências	Capacitância específica / F g ⁻¹	Corrente específica / A g ⁻¹	Ciclos	Retenção de cargas / %	Eletrólito	MnO ₂ / %	Condições reacionais
CHEN et al., 2021	171	0,5	5000	98,4	Na ₂ SO ₄ 1,0 M	20,8	Θ = 80 °C; t = 3 h
KONGTHONG et al., 2022	195	0,1	10000	84,5	H ₂ SO ₄ 1,0 M	5,0	Θ = 180 °C; t = 12 h
MOHAMMED et al., 2019	202	1,0	3000	98	Na ₂ SO ₄ 1,0 M	4,9	Θ = 140 °C; t = 8 h
Este trabalho	213	0,2	5000	77	Na ₂ SO ₄ 0,1 M	75	Θ = 100 °C; t = 8 min*
WANG et al., 2018	345	0,5	5000	92,8	Na ₂ SO ₄ 1,0 M	67	Θ = 80 °C; t = 6 h
WADEKAR et al., 2020	424	1,0	6000	85,4	KOH 6,0 M	-	Θ = 140 °C; t = 12 h
SHEN et al., 2021	530	0,2	6000	91	Na ₂ SO ₄ 1,0 M	36	Θ = 100 °C; t = 4 h
FU et al., 2021	616	1,0	20000	95,3	Na ₂ SO ₄ 1,0 M	19	700 W; t = 5 min*

*Metodologia empregando a síntese hidrotérmica assistida com micro-ondas.

5 - Conclusões

A partir de uma síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas inédita e totalmente desenvolvida no LaPE – Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica do DQ – UFSCar, pela qual foi obtido dióxido de manganês nanométrico (MnO_2) e de carbono ativado de polianilina (CAP), produzido conforme metodologia desenvolvida no LATEA – Laboratório de Tecnologias Ambientais do DEQ da UFSCar do DEQ da UFSCar, sob a liderança Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo, foi possível desenvolver e estudar neste trabalho materiais compósitos com diferentes frações mássicas de MnO_2 e CAP. Após as caracterizações eletroquímicas dos eletrodos preparados a partir dos diferentes materiais compósitos, verificou-se que o eletrodo compósito constituído de 75 % (m/m) de MnO_2 , 20 % (m/m) de CAP e 5 % (m/m) de PVDF apresentou o maior valor de capacitância específica. Assim sendo, foram realizadas caracterizações eletroquímicas específicas para este eletrodo compósito com a finalidade de avaliar a possibilidade de sua aplicação como material de eletrodos de capacitores eletroquímicos.

Além de caracterizações eletroquímicas, o material compósito de melhor desempenho também foi analisado pelas técnicas de fisissorção de gás nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados destas análises demonstraram que o MnO_2 recobre o CAP de forma quase completa no material compósito, de modo que sua área superficial específica foi reduzida drasticamente em 78 %, podendo possivelmente ter influenciado sua contribuição para a capacitância do material compósito, uma vez que o CAP possui capacitância por DCE.

Todavia, as caracterizações eletroquímicas realizadas por voltametria cíclica do material compósito e de seus precursores revelaram que o voltamograma do eletrodo compósito apresenta área superior àquela dos seus precursores. Além disso, quando se confrontou a área do voltamograma do eletrodo compósito com a do eletrodo constituído de MnO_2 e negro de acetileno, verificou-se que a primeira é cerca de 20% maior do que a segunda, indicando que há um efeito sinérgico ao se misturar MnO_2 e CAP que incrementa o valor da capacitância específica do material compósito em relação ao do MnO_2 .

Por fim, testes de carregamento e descarregamento (C/D) galvanostáticos realizados com eletrodos compósitos (75 % (m/m) de MnO_2 , 20 % (m/m) de CAP e 5 % (m/m) de PVDF) mostraram que este eletrodo apresenta um valor médio

de capacitância específica de 213 F g^{-1} (medidas em triplicata) em uma corrente específica de $0,2 \text{ A g}^{-1}$ e de 170 F g^{-1} para uma corrente específica de $2,0 \text{ A g}^{-1}$. Estes resultados indicam que mesmo para elevados valores de corrente específica o eletrodo compósito exibe um valor satisfatório de capacitância específica. Os testes de C/D realizados em duplicata para avaliar a retenção de cargas utilizando uma corrente específica de $2,0 \text{ A g}^{-1}$ demonstraram que os eletrodos compósitos (75 % (m/m) de MnO_2 , 20 % (m/m) de CAP e 5 % (m/m) de PVDF) conseguiram manter quase 80 % do valor inicial de capacitância específica com uma eficiência coulômbica de 100 % após 5000 ciclos. Desta forma, é possível afirmar que o eletrodo compósito estudado neste trabalho possui características eletroquímicas comparáveis àquelas descritas na literatura, sendo, portanto, um eletrodo adequado para aplicação em capacitores eletroquímicos.

6 - Trabalhos futuros

Em razão da pandemia mundial de COVID-19 o presente trabalho teve seu cronograma bastante reduzido, portanto, foram realizados apenas os testes necessários para caracterização do material compósito. Entretanto, após a conclusão desta dissertação será dada continuidade aos testes envolvendo este material, de modo a fazer a completa elucidação de suas propriedades eletroquímicas, para que assim seja possível publicar os resultados alcançados. Portanto, o teste que será realizado consiste na produção de uma célula simétrica, contendo o material compósito, para determinação da sua energia e potência específica. Esta célula simétrica será do tipo *swagelok* e o teste eletroquímico realizado será o carregamento e descarregamento a corrente constante.

Com relação a estudos futuros para o carvão ativado de polianilina e MnO_2 cabe realizar a análise das propriedades eletroquímicas do compósito quando modificado o método de mistura dos materiais, de modo a empregar uma metodologia automatizada para formação do material compósito. Desta forma, visando evitar a produção de aglomerados de óxido sobre o carvão ativado como ocorreu neste trabalho.

7 - Referências bibliográficas

- ATES, M.; YILDIRIM, M.; KUZGUN, O.; OZKAN, H. "The synthesis of rGO, rGO/RuO₂ and rGO/RuO₂/PVK nanocomposites, and their supercapacitors". *Journal of Alloys and Compounds*, **787**: 851, 2019.
- AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage". *Energy & Environmental Science*, **7**: 1597, 2014.
- BAI, X.; TONG, X.; GAO, Y.; ZHU, W.; FU, C.; MA, J.; TAN, T.; WANG, C.; LUO, Y.; SUN, H. "Hierarchical multidimensional MnO₂ via hydrothermal synthesis for high performance supercapacitors". *Electrochimica Acta*, **281**: 525, 2018.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms". *Journal of the American Chemical Society*, **73**(1), 373, 1951.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis". *Nanoscale*, **2**(8): 1358-1374, 2010.
- BROUSSE, T.; BÉLANGER, D.; LONG, J. W. "To be or not to be pseudocapacitive?". *Journal of the Electrochemical Society*, **162**: 5185, 2015.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society*, **60**(2): 309, 1938.
- BOYTSOVA, O. V.; SHEKUVA, T. O.; BARANCHIKOV, A. E. "Nanocrystalline manganese dioxide synthesis by microwave-hydrothermal treatment". *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **60**(5): 546, 2015.
- CELZARD, A.; MARÉCHÉ, J. F.; PAYOT, F. FURDIN, G. "Electrical conductivity of carbonaceous powders". *Carbon*, **40**: 2801, 2002.
- CHEN, G. Z. "Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation". *Progress in Natural Science: Materials International*, **23**: 245, 2013
- CHEN, R.; ZAVALIJ, P.; WHITTINGHAM, M. S. "Hydrothermal synthesis and characterization of K_xMnO₂.yH₂O". *Chemistry of Materials*, **8**: 1275, 1996.
- CHEN, X.; PAUL, R.; DAI, L. "Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage". *National Science Review*, **4** (3): 453-489, 2017.
- CHEN, Y.; HU, Y.; CHEN, J.; LU, Y.; ZHAO, Z.; AKBAR, A. R.; YANG, Q.; SHI, Z.; XIONG, C. "Fabrication of porous carbon nanofibril/MnO₂ composite aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils for high-performance supercapacitors". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Colloids*, **626**:127003, 2021.

CHIN, C. D.; TREADWELL, L. J.; WILEY, J. B. "Microwave synthetic routes for shape-controlled catalyst nanoparticles and nanocomposites". *Molecules*, **26**(12): 3647, 2021.

CREMONEZZI, J. M. O.; TIBA, D. Y.; DOMINGUES, S. H. "Fast synthesis of δ -MnO₂ for a high-performance supercapacitor electrode". *SN Applied Sciences*, **2**(10) : 1689, 2020.

CONWAY, B. E. *Electrochemical capacitors: Scientific fundamentals and technological applications*. 2^a ed., Nova Iorque, Kluwer Academics, 1999.

DA SILVA, J. P. Síntese assistida por microondas de LiMn₂O₄, caracterização e testes como catodo para dispositivos de armazenamento de energia. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado.

DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N. "Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties". *Journal of Physical Chemistry C*, **112**(11): 4406, 2008.

DUPONT, M. F.; DONNE, S. W. "Faradaic and non-faradaic contributions to the power and energy characteristics of electrolytic manganese dioxide for electrochemical capacitors". *Journal of the Electrochemical Society*, **163**: A888, 2016.

EL-KHODARY, S. A.; YAHIA, I. S.; ZAHRAN, H. Y.; IBRAHIM, M. "Preparation of polypyrrole-decorated MnO₂/reduced graphene oxide in the presence of multi-walled carbon nanotubes composite for high performance asymmetric supercapacitors". *Physica B: Condensed Matter*, **556**: 66, 2019.

FARAJI, S.; ANI, F. N. "Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors – A review". *Journal of Power Sources*, **263**: 338-360, 2014.

FOROUZANDEH, P.; KUMARAVEL, V.; PILLAI, S. C. "Electrode materials for supercapacitors: A review of recent advances". *Catalysts*, **10**(9): 969, 2020.

FU, M.; ZHU, Z.; ZHANG, Z.; ZHUANG, Q.; GAO, F.; CHEN, W.; YU, H.; LIU, Q. "Microwave assisted growth of MnO₂ on biomass carbon for advanced supercapacitor electrode materials". *Journal of Materials Science*, **56**(11): 6987, 2021.

GHODBANE, O.; ATAHERIAN, F.; WU, N. L.; FAVIER, F. "In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO₂-based electrochemical capacitors". *Journal of Power Sources*, **206**: 454, 2012.

GHODBANE, O.; PASCAL, J. L.; FAVIER, F. "Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂ based electrochemical supercapacitors". *ACS Applied Materials and Interfaces*, **1**: 1130, 2009.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Fundamentos de Física: Eletromagnetismo. 8ª ed., Rio de Janeiro, LTC, 2009.

HUANG, M.; LI, F.; DONG, F.; ZHANG, Y. X.; ZHANG, L. L. "MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors". *Journal of Materials Chemistry A*, **3**: 21380, 2015.

KONGTHONG; T.; POOCHAI, C.; SRIPRACHUABWONG, C.; TUANTRANONT, A.; NANAN, S.; MEETHONG, N.; PAKAWATPANURUT, P.; AMORNSAKCHAI, T.; SODTIPINTA, J. "Microwave-assisted synthesis of nitrogen-doped pineapple leaf fiber-derived activated carbon with manganese dioxide nanofibers for high-performance coin-and pouch-cell supercapacitors". *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **7**: 100434, 2022.

KUMAR, A.; KUANG, Y.; LIANG, Z.; SUN, X. "Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review". *Materials Today Nano*, **11**: 100076, 2020.

LADD, M.; PALMER, R. Structure determination by X-ray crystallography analysis by X-rays and neutrons. 5ª ed. Nova Iorque, Springer, 2013.

LEE, H. Y.; GOODENOUGH, J. B. "Supercapacitor behavior with KCl electrolyte". *Journal of Solid State Chemistry*, **144**(1): 220-223, 1999.

LI, Q.; XU, Y.; ZHENG, S.; GUO, X.; XUE, H.; PANG, H. "Recent progress in some amorphous materials for supercapacitors". *Nano Micro Small*, **14**: 201800426, 2018.

LI, Y.; WANG, J.; LI, X.; GENG, D.; LI, R.; SUN, X. "Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery". *Chemical Communications*, **47**: 9438, 2011.

LONG, J. W.; BROUSSE, T.; BELANGER, D. "Electrochemical Capacitors: Fundamentals to Applications". *Journal of the Electrochemical Society*, **162**: Y3, 2015.

MANURAJ, M.; CHACKO, J.; UNNI, K. N. N.; RAKHI, R. B. "Heterostructured MoS₂-RuO₂ nanocomposite: A promising electrode material for supercapacitors". *Journal of Alloys and Compounds*, **836**: 155420, 2020.

MCKENZIE, R. M. "The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese". *Mineralogical Magazine*, **38**(296): 493, 1971.

MILLER, J. R.; SIMON, P. "Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation". *The Electrochemical Society Interface*, **8**: 31-32, 2008.

MING, B.; LI, J.; KANG, F.; PANG, G.; ZHANG, Y.; CHEN, L.; XU, J.; WANG, X. "Microwave-hydrothermal synthesis of birnessite-type MnO₂ nanospheres as supercapacitor electrode materials". *Journal of Power Sources*, **198**: 428, 2012.

MOHAMMED, A. A.; CHEN, C.; ZHU, Z. "Green and high performance all-solid-state supercapacitors based on MnO₂/*faidherbia albida* fruit shell derived carbon sphere electrodes". Journal of Power Sources, **417**, 1, 2019.

NOKED, M.; SOFFER, A.; AURBACH, D. "The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future". Journal of Solid State Electrochemistry, **15**: 1563-1578, 2011.

NOOR, A.; EL-KADY, M. F.; RAHMANIFAR, M. S.; KANER, R. B.; MOUSAVI, M. F. "Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond". Chemical Society Reviews, **48**: 1272, 2019.

OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C.; BOND, A. M. Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications. 3^a ed., Londres, Wiley, 2013.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. 1^a ed. Nova Jersey, John Wiley & Sons, 2008.

PANDOLFO, A. G.; HOLLENKAMP, A. F. "Carbon properties and their role in supercapacitors". Journal of Power Sources, **157**: 11, 2006.

PELL, W. G.; CONWAY, B. E. "Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour". Journal of Electroanalytical Chemistry, **500**: 121, 2001.

RAYMUNDO-PIÑERO, E.; KIERZEK, K.; MACHNIKOWSKI, J. BÉGUIN, F. "Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes". Carbon, **44**: 2498-2507, 2006.

REHMAN, A.; PARK, M.; PARK, S. "Current progress on the surface chemical modification of carbonaceous materials". Coatings, **9**(2): 103, 2019.

ROY, H. S.; ISLAM, M. M.; MOLLAH, M. Y. A.; SUSAN, M. A. B. H. "Polyaniline-MnO₂ composites prepared in-situ during oxidative polymerization of aniline for supercapacitor applications". Materials Today: Proceedings, **29**: 1013, 2020.

SAMANTARA, A. K.; RATHA, S. Materials development for active/passive components of a supercapacitor: Background, Present Status and Future Perspective. 1^a ed. Singapore, Springer Nature, 2018.

SCHANCHE, J. "Microwave synthesis solutions from personal chemistry". Molecular Diversity, **7**: 291-298, 2003.

SCHÜTZ, M. B.; XIAO, L.; LEHNEN, T.; FISCHER, T.; MATHUR, S. "Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides". International Materials Reviews, **63**(6): 341-374, 2018.

SHEN, H.; KONG, X.; ZHANG, P.; SONG, X.; WANG, H. ZHANG, Y. "In-situ hydrothermal synthesis δ -MnO₂/soybean pod carbon and its high performance application on supercapacitor". Journal of Alloys and Compounds, **853**: 157357, 2021.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. "Materials for electrochemical capacitors". *Nature Materials*, **7**: 845, 2008.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure Applied Chemistry*, **54**: 2201-2218, 1982.

SINHA, P.; KAR, K.K. "Introduction to Supercapacitors". In: "Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II". Springer Series in Materials Science, **302**: 2020.

SUBRAMANIAN, V.; ZHU, H.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M.; WEI, B. "Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures". *Journal of Physical Chemistry B*, **109**: 20207, 2005.

TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. "Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **29**: A1-5, 1971.

VANGARI, M.; PRYOR, T.; JIANG, L. "Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods". *Journal of Energy Engineering*, **139**: 72, 2013.

WADEKAR, P. H.; KHOSE, R. V.; PETHSANGAVE, D. A.; SOME, S. "Waste-derived heteroatom-doped activated carbon/manganese dioxide trio-composite for supercapacitor applications". *Energy Technology*, **8**: 1901402, 2020.

WANG, J.; DONG, S.; DING, B.; WANG, Y.; HAO, X.; DOU, H.; XIA, Y.; ZHANG, X. "Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: From rational synthesis to capacitance optimization". *National Science Review*, **4**: 71, 2017.

WANG, X.; CHEN, S.; LI, D.; SUN, S.; PENG, Z.; KOMARNENI, S.; YANG, D. "Direct interfacial growth of MnO₂ nanostructure on hierarchically porous carbon for high-performance asymmetric supercapacitors". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **6**, 633, 2018.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. "Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications". *Chemical Society Reviews*, **45**: 5925, 2016.

WU, Z.; LI, L.; YAN, J. M.; ZHANG, X. B. "Materials design and system construction for conventional and new-concept supercapacitors". *Advanced Science*, **4**: 1, 2017.

YANG, R.; FAN, Y.; YE, R.; TANG, Y.; CAO, X.; YIN, Z.; ZENG, Z. "MnO₂-based materials for environmental applications". *Advanced Materials*, **33**(9): 2004862, 2021.

ZHANG, Q.; UCHAKER, E.; CANDELARIAZA, S. L.; GUOZHONG, C. "Nanomaterials for energy conversion and storage". *Chemical Society Reviews*, **42**: 3127, 2013.

ZHANG, R.; PALUMBO, A.; KIM, J. C.; DING, J.; YANG, E. "Flexible graphene-, graphene-oxide-, and carbon-nanotube-based supercapacitors and batteries". *Annalen der Physik*, **531**(10): 1800507, 2019.

ZHANG, S. W.; CHEN, G. Z. "Manganese oxide based materials for supercapacitors". *Energy Materials*, **3**: 186, 2008.

ZHANG, S.; PAN, N. "Supercapacitors Performance Evaluation". *Advanced Energy Materials*, **5**: 1401401, 2015.

ZHAO, S.; LIU, T.; HOU, D.; ZENG, W.; MIAO, B.; HUSSAIN, S.; PENG, X.; JAVED, M. S. "Controlled synthesis of hierarchical birnessite-type MnO₂ nanoflowers for supercapacitor applications". *Applied Surface Science*, **356**: 259, 2015.

ZORNITTA, R. L.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; LADO, J. J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.; HAMMER, P.; RUOTOLO, L. A. M. "High-performance activated carbono from polyaniline for capacitive deionization". *Carbon*, **123**: 318, 2017.

ZUTIM, P. Síntese, caracterização e testes eletroquímicos de dióxido de manganês manométrico como material de eletrodo de supercapacitores. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2018. Dissertação de mestrado.