

## INFLUÊNCIA DO PH DO BANHO E DA DENSIDADE DE CORRENTE NO COMPORTAMENTO CAPACITIVO DE ELETRODOS DE $MnO_2$ OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO ANÓDICA.

ARTHUR DE F. S. RENTE<sup>1</sup>, PEDRO BRITO SOUZA<sup>1\*</sup>, RODRIGO DELLA NOCE.<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Eletroquímica e Célula a Combustível, UFPA, Belém, PA.

**Palavras-Chave:** Filmes de  $MnO_2$ , eletrodeposição anódica, modo galvanostático.

### Introdução

A crescente necessidade de tecnologias que favoreçam o armazenamento e a conversão de energia tem impulsionado o desenvolvimento de novos dispositivos. Dentro deste cenário, a busca por materiais eletroativos que sejam ambientalmente sustentáveis e de alto desempenho é de extrema importância (WICKRAMAARACHCHI et al., 2021). Supercapacitores eletroquímicos têm se destacado por suas características de alta potência e durabilidade, além de apresentarem capacitâncias significativamente superiores às dos capacitores convencionais, variando de 20 a 200 vezes maiores. Esses dispositivos desempenham um papel crucial em aplicações que exigem fornecimento rápido de energia, como veículos elétricos e sistemas de energia renovável.

Diversas abordagens podem ser empregadas na produção de supercapacitores, incluindo métodos como a precipitação química, sol-gel, deposição por vapor químico e spray eletrostático. Contudo, a técnica de eletrodeposição tem atraído considerável atenção por sua simplicidade, baixo custo e controle preciso sobre o material depositado, o que a torna particularmente vantajosa em comparação com outras técnicas (Della Noce et al., 2017). Entre os materiais mais promissores para eletrodos de supercapacitores, o dióxido de manganês ( $MnO_2$ ) se destaca por sua alta capacitância teórica, abundância e baixo custo, sendo amplamente estudado como um dos principais candidatos para dispositivos de armazenamento de energia.

O presente trabalho tem como objetivo investigar as condições ideais de eletrodeposição anódica de  $MnO_2$ , utilizando uma solução de sulfato de manganês ( $MnSO_4$ ) com concentração de 0,1 M. Foi realizada a deposição de 0,4 mg de  $MnO_2$ , variando a densidade de corrente e o pH da solução. A relevância deste estudo reside na possibilidade de otimizar as propriedades capacitivas dos eletrodos, visando melhorar o desempenho de dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia.

Os testes eletroquímicos incluíram voltametria cíclica e curvas de carga e descarga. Os melhores resultados de capacitância foram obtidos com uma densidade de corrente de 2  $mA \cdot cm^{-2}$  e pH 4, resultando em uma capacitância específica de 371,8  $F \cdot g^{-1}$ .

### Material e Métodos

Para a eletrodeposição anódica do dióxido de manganês ( $MnO_2$ ), foi preparada uma solução de sulfato de manganês ( $MnSO_4$ ) com concentração de 0,1  $mol \cdot L^{-1}$ . O óxido de manganês foi depositado em uma placa de aço inoxidável do tipo 304 AISI austenítico, com dimensões de 2,5 x 2,5 cm. O substrato foi previamente polido com lixas d'água para ferro e

submetido a um ataque químico com solução de HCl a  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  para aumentar sua porosidade e, conseqüentemente, melhorar a aderência do filme de óxido no aço.

Durante a eletrodeposição, dois parâmetros foram variados: a densidade de corrente e o pH da solução. As densidades de corrente aplicadas foram de 200, 500  $\mu\text{A.cm}^{-2}$  e 1, 2 e 5  $\text{mA.cm}^{-2}$ , enquanto o pH da solução foi ajustado entre 2 e 6. Em cada experimento, foi depositada uma massa constante de 0,4 mg de  $\text{MnO}_2$ .

A eletrodeposição foi realizada em uma célula eletroquímica com área de  $2 \text{ cm}^2$ . Foram utilizados dois eletrodos: uma rede de platina como cátodo e a placa de aço inoxidável como ânodo.

Para os estudos eletroquímicos, foi empregado um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT302, utilizando uma célula de  $1,65 \text{ cm}^2$ , uma solução de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e um eletrodo de referência de prata e cloreto de prata. Os estudos eletroquímicos realizados foram a voltametria cíclica e as curvas de carga e descarga galvanostática, visando avaliar o comportamento capacitivo dos eletrodos de  $\text{MnO}_2$  sob diferentes condições experimentais.

### **Resultados e Discussão**

A análise da performance capacitiva dos eletrodos preparados foi realizada por voltametria cíclica e cronopotenciometria (curva de carga e descarga) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M. A Figura 1 apresenta o voltamograma cíclico (CV), com uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , demonstrando um formato quase retangular contínuo e reversível, característico do  $\text{MnO}_2$  (LING et al., 2023), com uma janela de potencial de trabalho de 1,3 V. O aumento da corrente específica é proporcional à densidade de corrente, indicando maior atividade eletroquímica e, conseqüentemente, maior capacitância específica do material. No entanto, essa relação se aplica até um ponto ótimo; além desse ponto, a capacitância tende a diminuir (DELLA NOCE et al., 2017). Além disso, quanto maior a área delimitada pela curva CV, maior a capacitância específica da amostra de  $\text{MnO}_2$  (YUAN et al., 2010).

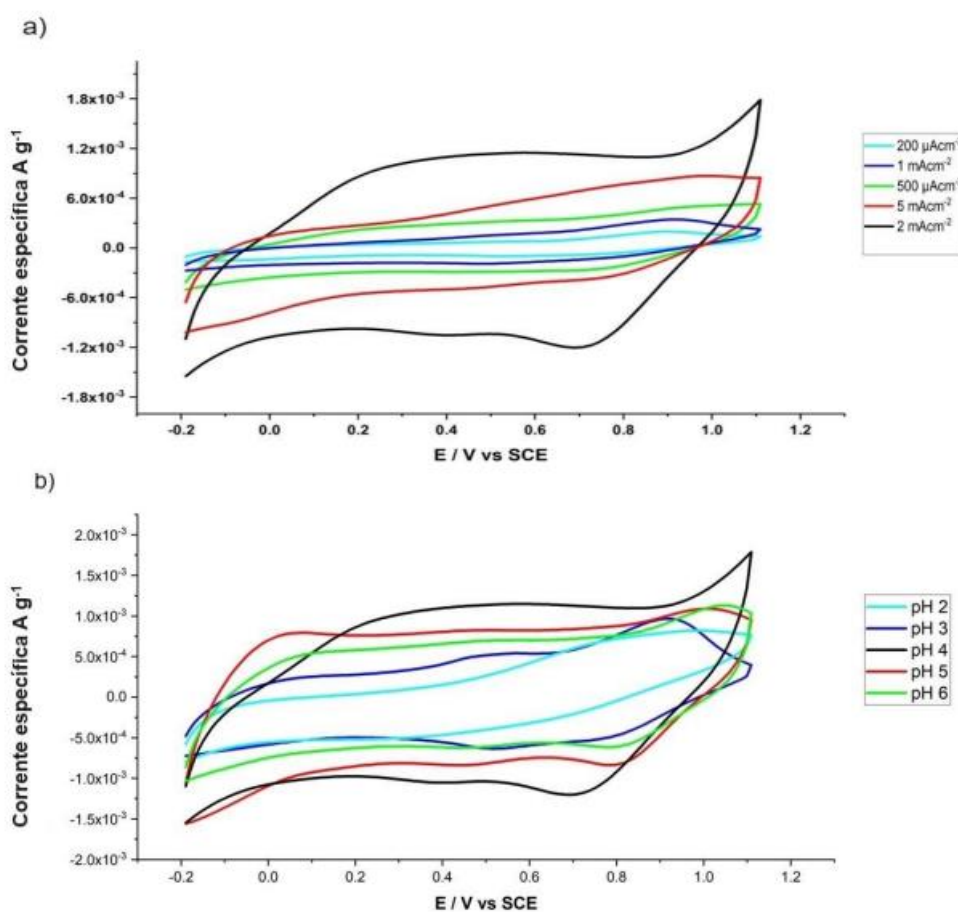


Figura 1 Voltametria cíclica em diversas densidades de corrente pH 4 (a). voltametria cíclica 2 mA.cm<sup>-2</sup> em diversos pH (b)

A Figura 1(a) apresenta os resultados obtidos mantendo constante o pH do banho e variando a densidade de corrente entre 200  $\mu\text{A cm}^{-2}$  e 5  $\text{mA cm}^{-2}$ . Observa-se que, com o aumento da densidade de corrente, há um aumento na área da corrente específica, indicando maior capacitância em densidades de corrente mais altas, atingindo o máximo em 2  $\text{mA cm}^{-2}$ . Em 5  $\text{mA cm}^{-2}$ , a área da corrente específica diminui, indicando uma menor capacitância específica do material. A Figura 1(b) mostra uma densidade de corrente de 2  $\text{mA cm}^{-2}$ , variando o pH. Em pH mais ácido, a corrente específica é menor, sugerindo uma capacitância específica mínima do material. O pH 4 apresenta a maior corrente específica, sugerindo a maior capacitância específica. No entanto, em pH acima de 4, observa-se uma queda na corrente específica, indicando uma provável redução na capacitância específica do eletrodo.

Para determinar a capacitância específica do eletrodo, foram realizadas curvas de carga e descarga (Figura 2), que exibem um gráfico quase triangular, sugerindo uma capacitância elétrica de dupla camada com comportamento reversível, típico de materiais pseudocapacitivos como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{RuO}_2$  (YAMADA et al., 2022). A Figura 2 (a) apresenta a performance das curvas de carga e descarga a 1,1 V, variando a densidade de corrente e mantendo o pH constante em 4. A capacitância específica foi calculada e exibida nas Tabelas 1 e 2, com valores variando de 13 a 371,8  $\text{F g}^{-1}$ , mostrando um desempenho ótimo em 2  $\text{mA cm}^{-2}$  e pH 4. Em 5  $\text{mA cm}^{-2}$  e pH 4, a capacitância específica reduz para 148,9  $\text{F g}^{-1}$ , indicando que o máximo foi alcançado em 2  $\text{mA cm}^{-2}$ . Esses resultados estão em concordância com a Figura 1(a) do voltamograma, que mostrou maior corrente específica em 2  $\text{mA cm}^{-2}$ , confirmando a maior capacitância nesta densidade de corrente.

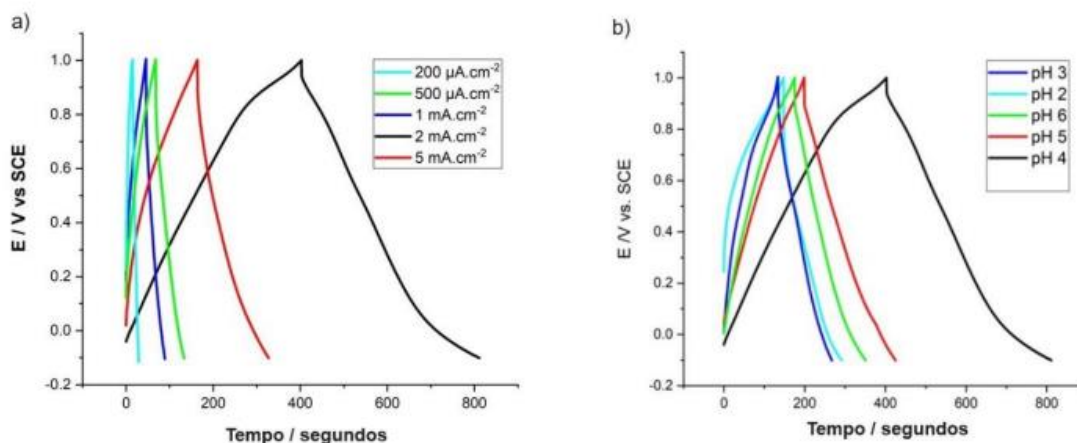


Figura 2 curva de carga e descarga galvanostática em diferentes densidades de corrente e pH 4 (a), densidade de corrente 2 mA.cm<sup>-2</sup> em diferentes valores de pH (b)

Densidade de corrente	Capacitância específica F g <sup>-1</sup>
200 µA.cm <sup>-2</sup>	13
500 µA.cm <sup>-2</sup>	39,8
1 mA.cm <sup>-2</sup>	59,8
2 mA.cm <sup>-2</sup>	371,8
5 mA.cm <sup>-2</sup>	148,9

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

pH	Capacitância específica F g <sup>-1</sup>
2	130,4
3	143,8
4	371,8
5	205,8
6	159,8

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

Os gráficos gerados pela voltametria cíclica (Figura 1) fornecem indícios sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos, confirmados pelas Tabelas 1 e 2. Os resultados obtidos neste trabalho superam os encontrados na literatura em condições sintéticas similares. Rogier et al 2020, investigaram a deposição anódica de filmes de MnO<sub>2</sub> com densidade de corrente de 2 a 32 mA cm<sup>-2</sup> em substrato condutor de carbono nano estruturado, utilizando uma solução de MnSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M em condições ácidas. A capacitância obtida foi de 209 F g<sup>-1</sup> na densidade de corrente de 32 mA cm<sup>-2</sup>. Por outro lado, Mahdi et al 2021, investigaram a

eletrodeposição de  $\text{MnO}_2$  por corrente de pulso anódica, obtendo uma capacitância específica de  $526,44 \text{ F g}^{-1}$  com densidade de corrente de  $0,5 \text{ A g}^{-1}$ . Embora a capacitância seja maior, a técnica de corrente pulsada não é aplicável em escala industrial como o método galvanostático usado neste trabalho.

### Conclusões

Baseando-se nos resultados obtidos, foi possível identificar as condições ótimas para a eletrodeposição anódica de  $\text{MnO}_2$ . A partir de uma densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  e pH 4 resultou em uma capacitância específica de  $371,8 \text{ F g}^{-1}$ , um valor consideravelmente superior ao encontrado na literatura. Esses resultados confirmam que a combinação adequada de densidade de corrente e pH é crucial para maximizar o desempenho dos supercapacitores. Os testes de voltametria cíclica e curvas de carga e descarga corroboraram que a capacitância específica é sensível a essas condições, com uma redução observada fora dos parâmetros otimizados. Assim, o  $\text{MnO}_2$  produzido sob essas condições revelou-se um excelente candidato para aplicações em supercapacitores, avançando o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia.

### Referências

- DELLA NOCE, R. et al. Electrodeposition: A versatile, efficient, binder-free and room temperature one-step process to produce  $\text{MnO}_2$  electrochemical capacitor electrodes. *RSC Advances*, v. 7, n. 51, p. 32038–32043, 2017
- LING, J. et al. Self-templated and triethanolamine-induced hollow  $\text{MnO}_2$  nanoboxes with abundant active  $\text{Mn}^{3+}$  and oxygen vacancies for high-performance Na-ion pseudocapacitors. *Chemical Engineering Journal*, v. 452, p. 139661, jan. 2023.
- MAHDI, Fatemeh; JAVANBAKHT, Mehran; SHAHROKHIAN, Saeed. Anodic pulse electrodeposition of mesoporous manganese dioxide nanostructures for high performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 887, p. 161376, 2021.
- ROGIER, C. et al. Electrodeposition of  $\text{MnO}_2$  on spray-coated nanostructured carbon framework as high performance material for energy storage. *Surface and Coatings Technology*, v. 384, p. 125310, fev. 2020.
- WICKRAMAARACHCHI, WAM Kethaki Pabasara et al. Hierarchical porous carbon from mango seed husk for electro-chemical energy storage. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 8, p. 100158, 2021.
- YAMADA, Hirohisa et al. Cyclic Voltammetry Part 2: Surface Adsorption, Electric Double Layer, and Diffusion Layer. *Electrochemistry*, v. 90, n. 10, p. 102006-102006, 2022.
- YUAN, A. et al. Comparison of nano- $\text{MnO}_2$  derived from different manganese sources and influence of active material weight ratio on performance of nano $\text{MnO}_2$ /activated carbon supercapacitor. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 12, p. 2588–2594, dez. 2010.