



Programa de Pós-Graduação em Química

CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA

UEL/UEPG/UNICENTRO

CRISTIANE DE ABREU DIAS

**SÍNTESE DE γ -MnO₂ A PARTIR DA DIGESTÃO ÁCIDA DE UM
PRECURSOR DE ORIGEM POLIOL E SUA APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITOR**

CRISTIANE DE ABREU DIAS

**SÍNTESE DE γ -MnO₂ A PARTIR DA DIGESTÃO ÁCIDA DE UM
PRECURSOR DE ORIGEM POLIOL E SUA APLICAÇÃO EM
SUPERCAPACITOR**

Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual do Centro Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes

Guarapuava
2013

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter realizado os desejos do meu coração.

Ao Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes por ter me orientado com dedicação.

Ao Prof. Dr Marcos Augusto de Lima Nobre por ter proporcionado a oportunidade de realizar a síntese do MnO_2 nos laboratórios da UNESP/Presidente Prudente.

À Profa Dra Silvânia Lanfredi e à todos os integrantes do grupo LaCCef da UNESP/Presidente Prudente, em especial à Leandra de Oliveira Salmazzo.

À todos os integrantes do grupo LINE do CEDETEG/UNICENTRO, em especial à Edinéia Paula Sartori Schimitz.

À minha família, em especial ao meu noivo Gilberto André Thiesen.

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Ao Prof. Dr Henrique de Santana pelas medidas de MEV e Raman.

Ao Prof. Adir Hildo Kalinke pelas medidas de DLS.

“...porque o desejo pelo objetivo mostrará os meios.”

William Hozlitt

DIAS, Cristiane de Abreu. **Síntese de γ -MnO₂ a partir da digestão ácida de um precursor de origem poliol e sua aplicação em supercapacitor.** Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava-PR, 2013.

RESUMO

Um método simples de síntese com processamento híbrido foi desenvolvido para sintetizar partículas nanocristalinas de γ -MnO₂. O método poliol foi modificado pela adição de ácido nítrico de modo a permitir a síntese de Mn₃O₄ como fase única em larga escala. Na sequência a técnica da digestão ácida foi utilizada para transformar Mn₃O₄ a γ -MnO₂. A partir dos dados de difratometria de raios X (DRX), pela aplicação do modelo de Chabre e Pannetier, a estrutura do γ -MnO₂ sintetizado é constituída por 39% de pirolusita e possui 20% de desordem estrutural do tipo *microtwinning*. O diâmetro médio de seus cristalitos estimado pela equação de Scherer, a partir dos dados de DRX, foi de 15,4 nm. A partir dos dados das medidas termogravimétricas, o conteúdo de água estrutural no γ -MnO₂ foi de 2.78%. A partir deste dado e dos obtidos pelas medidas de análise química, a fração de vacância do cátion do γ -MnO₂ foi de 0,027. A partir da análise das isotermas de adsorção de nitrogênio pelo método BET, a área superficial específica do γ -MnO₂ foi de 53,54 m².g⁻¹, o volume total dos poros 0,20 cm³.g⁻¹ e o diâmetro médio destes 14,67 nm. Pelas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, as partículas do γ -MnO₂ estão aglomeradas e de acordo com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, possuem morfologia como bastões com diâmetro de cerca de e comprimento em torno de nm. A máxima capacitância específica do material sintetizado obtida por voltametria cíclica em eletrólito de Na₂SO₄ 1 mol.L⁻¹, em uma janela de potencial de 0,0 a 0,9 V vs. Ag/AgCl, foi de 509,7 F.g⁻¹ em um carregamento de massa de 0,4 mg.cm⁻². O mecanismo de armazenamento de carga do γ -MnO₂ provou ser pseudocapacitivo, sendo favorecido pelo aumento da concentração do eletrólito e do pH deste e pela diminuição da velocidade de varedura. Quanto menor o carregamento de massa do γ -MnO₂ (mg.cm⁻²) no eletrodo, maior a capacitância específica do γ -MnO₂. De acordo com as medidas galvanostáticas de carga-descarga, o material sintetizado apresenta excelente estabilidade cíclica e, portanto potencial para aplicação como material de eletrodo para supercapacitor.

Palavras-chave: supercapacitores, desordem de De Wolff, *microtwinning*, pseudocapacitância

DIAS, Cristiane de Abreu. **Synthesis of γ -MnO₂ from the acid digestion of a precursor of polyol origin and its application to supercapacitor.** Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2013.

ABSTRACT

A simple hybrid synthesis-processing method was developed to synthesize γ -MnO₂ nanocrystalline particles. The Polyol method was modified by the addition of nitric acid in order to allow the synthesizing of single-phase Mn₃O₄ in large scale. In the sequence, the acid digestion technique was used to transform Mn₃O₄ into γ -MnO₂. From the data of X-ray diffraction (XRD), by applying the model of Chabre and Pannetier, the structure of γ -MnO₂ synthesized consists of 39% of pyrolusite and owns 20% of structural disorder microtwinning type. The average diameter of crystallites γ -MnO₂ synthesized, estimated by the Scherer's equation from the XRD data, was 15,4 nm. From the data in the thermogravimetric measurements, the water content in the structure of the γ -MnO₂ was 2,78%. From this information and data obtained by chemical analysis measurements, the fraction of vacant cation in the γ -MnO₂ was 0,027. From the analysis of nitrogen adsorption isotherms using the BET method, the specific surface area of γ -MnO₂ was 53,54 m².g⁻¹, its total pore volume was 0,20 cm³.g⁻¹ and the average diameter of the pores was 14,67 nm. According images obtained by scanning electron microscopy, the particles of γ -MnO₂ are clustered and according to the images obtained by transmission electron microscopy, the morphology of the particles of γ -MnO₂ is as rods, and these have a diameter about 10 nm and a length of about 30 nm. The maximum specific capacitance of the synthesized material obtained by cyclic voltammetry in electrolyte 1 mol.L⁻¹ Na₂SO₄, in a potential window from 0.0 to 0.9 V vs. Ag/AgCl was 509.7 F.g⁻¹ in a mass loading of 0,4 mg.cm⁻². The charge storage mechanism of γ -MnO₂ was pseudocapacitive, being favored by increasing the concentration of the electrolyte and the pH of this and by the decrease in scan rate. The smaller the mass loading of γ -MnO₂ (mg.cm⁻²) on the electrode, the higher the specific capacitance of γ -MnO₂. According to the measures galvanostatic of charge-discharge, the synthesized material shows excellent cyclic stability, and thus potential for application as electrode material for supercapacitor.

Key-words: supercapacitors, De Wolff disorder, microtwinning, pseudocapacitance

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representações poliédricas das estruturas cristalinas de (a) alfa, (b) beta, (c) delta e (d) birnessita, mostrando sítios desordenados de H ₂ O/Na (amarelo) prensados entre camadas de octaedros de MnO ₆ (azul) (Adaptado de Post, 1999).. | 18 |
| Figura 2: Representação da dimensão dos túneis da pirolusita (a) e da ramsdelita (b) de acordo com Turner e Buseck (1981)..... | 19 |
| Figura 3: Representação das formas alotrópicas γ e ϵ -MnO ₂ a partir do intercrescimento da pirolusita numa matriz de ramsdelita. | 21 |
| Figura 4: Simetria das células das formas alotrópicas γ e ϵ -MnO ₂ | 23 |
| Figura 5: Condensação de espécies solúveis de Mn(III) via olação para formar ligação pelo compartilhamento de ângulos equatorial-axial. Adaptado de Walanda <i>et al.</i> (2005). | 34 |
| Figura 6: Condensação de espécies solúveis de Mn(III) via oxolação para formar ligação pelo compartilhamento de arestas: i) equatorial-axial e ii) equatorial-equatorial. Adaptado de Walanda <i>et al.</i> (2005). | 35 |
| Figura 7: Estrutura tipo espinélio do Mn ₃ O ₄ (Mn ²⁺ Mn ₂ ³⁺ O ₄) com Mn ²⁺ ocupando os sítios tetraédricos e Mn ³⁺ ocupando os sítios octaédricos da estrutura cúbica. | 36 |
| Figura 8: Etapas das reações que ocorrem em solução no método poli-ol modificado. | 38 |
| Figura 9: Ilustração da montagem de um supercapacitor eletroquímico. (Adaptado de Wang <i>et al.</i> (2012)). | 40 |
| Figura 10: Diagrama de Ragone para dispositivos de armazenamento de energia (Adaptado de Christen e Carlen (2000)). | 43 |
| Figura 11: Princípio da dupla camada elétrica em supercapacitor eletrostático. (Adaptado de Wang <i>et al.</i> , 2012). | 45 |
| Figura 12: Etapas da síntese do precursor através do MPM. | 56 |
| Figura 13: Imagem do gel formado após reação sob aquecimento entre: Mn(NO ₃) ₂ , HNO ₃ e etilenoglicol. | 57 |
| Figura 14: Esquema do tratamento térmico ao qual foi submetido o gel obtido pelo MPM. | 57 |
| Figura 15: Imagem do precursor obtido após calcinação a 300 °C do gel preparado pelo MPM. | 58 |
| Figura 16: Etapas da digestão ácida do precursor da fase γ -MnO ₂ | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 17: Etapas da fabricação dos eletrodos compósitos de nano-MnO ₂ | 60 |
| Figura 18: Imagem da espuma de níquel obtida por MEV. Obtenção da imagem com aumento de 500 X. | 62 |
| Figura 19: <i>Design</i> dos eletrodos compósitos após todas as etapas de preparação. | 63 |
| Figura 20: DRX dos óxidos de manganês sintetizados pelo MPM e calcinados em distintas temperaturas. *= obtida a partir do gel MPM calcinado até 300°C sob atmosfera de N ₂ ; **= sob atmosfera de O ₂ | 70 |
| Figura 21: DRX da fase Mn ₃ O ₄ obtida após tratamento térmico do gel preparado pelo MPM até 300 °C/1h, sob atmosfera de nitrogênio e sua indexação com a ficha JCPDS nº 24-0734..... | 71 |
| *JCPDS nº: 24-0734..... | 71 |
| Figura 22: Mecanismo para a formação de Mn ₃ O ₄ a partir de Mn ²⁺ , poliol e O ₂ . [Mn] representa o complexo de manganês incluindo os ligantes que fazem parte da esfera de coordenação do metal. Adaptado de Rhadfi <i>et al.</i> (2012). | 73 |
| Figura 23: DRX da amostra P350 - obtida pelo MPM, calcinada até 350 °C/2h sob atmosfera de oxigênio - e sua indexação com a ficha JCPDS nº: 24-0734..... | 76 |
| Figura 24: DRX da amostra P400 – preparada pelo MPM, calcinada até 400 °C/2h sob atmosfera de oxigênio – e sua indexação com a ficha JCPDS nº: 24-0508. | 78 |
| Figura 25: DRX da amostra P450 – sintetizada pelo MPM e calcinada até 450 °C/2h sob atmosfera de oxigênio – e sua indexação com a ficha JCPDS nº 24-0508..... | 80 |
| Figura 26: Espectro de FTIR da amostra Precursora..... | 83 |
| Figura 27: Espectro de FTIR da amostra P450. | 85 |
| Figura 28: Curvas de TG/DTG obtidas para a amostra Precursora ao realizar-se a medida sob atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ | 87 |
| Figura 29: Curva DTA obtida para a amostra Precursora com a medida realizada sob atmosfera de ar com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ | 87 |
| Figura 30: Imagens de MEV da amostra Precursora. Obtenção das imagens com ampliações: a) 30.000 X e b) 60.000 X. | 89 |
| Figura 31: Imagem de MET da amostra Precursora. Aquisição da imagem com ampliação de 100.000 X..... | 90 |
| Figura 32: Histograma de distribuição de tamanho das partículas obtido por DLS da amostra Precursora..... | 91 |
| Figura 33: Imagem de MEV da amostra P450. | 92 |
| Figura 34: Imagem de MET da amostra P450. Obtenção da imagem com ampliação | |

| | |
|--|-----|
| de 100.000 X..... | 93 |
| Figura 35: Histograma de distribuição de tamanho das partículas obtido a partir de DLS da amostra P450. | 94 |
| Figura 36: DRX da amostra DMQ preparada a partir da digestão ácida do Mn_3O_4 – e sua indexação com a ficha JCPDS nº 14-0644. | 95 |
| Figura 37: Comparação dos DRX das amostras DMQ e DME indicando os planos atômicos da ramsdelita base estrutural de ambas as amostras. | 97 |
| Figura 38: DRX da amostra DMQ com indicação dos planos atômicos da ramsdelita. | 98 |
| Figura 39: DRX da amostra DMQ para $52^\circ < 2\theta < 75^\circ$ mostrando a localização dos planos (221); (240); (002) e (061). | 99 |
| Figura 40: DRX da amostra DME e sua indexação com a ficha JCPDS nº 30-0820. | 101 |
| Figura 41: DRX da amostra DME com indicação dos planos referente à estrutura da ramsdelita. | 103 |
| Figura 42: Localização em 2θ do plano (110) para as amostras DMQ e DME e sua relação com a quantidade de <i>microtwinning</i> | 104 |
| Figura 43: Espectros de FTIR das amostras DMQ e DME para a faixa de 4000 a 500 cm^{-1} | 107 |
| Figura 44: Ampliação do espectro FTIR das amostras DMQ e DME para a faixa de 1000 a 400 cm^{-1} | 109 |
| Figura 45: Espectro de espalhamento Raman das amostras DMQ e DME na faixa de 550 a 790 cm^{-1} | 111 |
| Figura 46: Imagens de MEV da amostra DMQ (a e b) e da amostra DME (c e d). a) e c) 30.000 X; b) e d) 60.000 X. | 113 |
| Figura 47: Imagens de MET da amostra DMQ. Obtenção da imagem com aumento de 300.000 X. | 114 |
| Figura 48: Histograma de distribuição de tamanho das partículas obtido por DLS da amostra DMQ. | 115 |
| Figura 49: Imagens de MET da amostra DME. Obtenção das imagens com aumento de 300.000 X. | 116 |
| Figura 50: Histograma de distribuição obtido por DLS das partículas da amostra DME. | 117 |
| Figura 51: Imagens de MET das amostras DMQ e DME. Obtenção das imagens | |

| | |
|---|-----|
| com aumento de 100.000 X. | 118 |
| Figura 52: DRX da amostra DME com identificação dos planos que são influenciados por <i>microtwinning</i> | 121 |
| Figura 53: Comparação das curvas TG e DTG das amostras DMQ e DME. | 122 |
| Figura 54: Comparação das curvas DTA das amostras DMQ e DME. | 124 |
| Figura 55: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo sem MnO ₂ obtidas em Na ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ em diferentes velocidades de varredura..... | 129 |
| Figura 56: Valores de C _{es} em função da velocidade de varredura para eletrodos obtidos sem MnO ₂ com diferentes carregamento de massa..... | 130 |
| Figura 57: Voltamogramas cíclicos para eletrodos com 2,5 mg.cm ⁻² de MnO ₂ obtidos em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ à 2 mV.s ⁻¹ | 131 |
| Figura 58: Voltamogramas cíclicos para eletrodos com 2,5 mg.cm ⁻² de MnO ₂ obtidos em Na ₂ SO ₄ 1,0 mol.L ⁻¹ à 2 mV.s ⁻¹ | 132 |
| Figura 59: Efeito do pH do eletrólito sobre a C _{es} para eletrodos com DMQ e DME com carregamento de MnO ₂ de 2,5 mg.cm ⁻² . C _{es} calculada a partir das curvas voltamétricas obtidas em Na ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ à 2 mV.s ⁻¹ | 134 |
| Figura 60: Voltamogramas cíclicos obtidos em Na ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ pH=7 para eletrodos de DME com distintos carregamento de mMnO ₂ (mg.cm ⁻²): (A) 0,5; (B) 1,1; (C) 2,5; (D) 4,3. | 137 |
| Figura 61: Curvas voltamétricas obtidas em Na ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ pH=7 para eletrodos de DMQ com distintos carregamento de mMnO ₂ (mg.cm ⁻²): (A) 0,4; (B) 0,5; (C) 1,0; (D) 2,5; (E) 4,9..... | 138 |
| Figura 62: Carga voltamétrica em função das velocidades de varredura para os eletrodos com DMQ e DME (2,5 mg.cm ⁻²) calculadas a partir das curvas voltamétricas obtidas em Na ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ pH=7..... | 140 |
| Figura 63: Efeito do carregamento de mMnO ₂ sobre a C _{es} calculada a partir das curvas voltamétricas obtidas em Na ₂ SO ₄ 1 mol.L ⁻¹ à 2 mV.s ⁻¹ | 141 |
| Figura 64: Efeito do carregamento de massa do DMQ sobre a C _{es} para várias velocidades de varredura. | 145 |
| Figura 65: Efeito do carregamento de massa do DME sobre a C _{es} para várias velocidades de varredura. | 145 |
| Figura 66: Efeito do carregamento de massa do DMQ sobre a retenção da C _{es} em função da velocidade de varredura. | 146 |
| Figura 67: Efeito do carregamento de massa do DME sobre a retenção da C _{es} em | |

| | |
|--|-----|
| função da velocidade de varredura. | 147 |
| Figura 68: Variação de q em função de $v^{-1/2}$ para eletrodos com DME com distintos carregamento de $mMnO_2$ | 149 |
| Figura 69: Variação de q em função de $v^{-1/2}$ para eletrodos com DMQ com distintos carregamento de $mMnO_2$ | 150 |
| Figura 70: Influência do carregamento de $mMnO_2$ sobre a carga proveniente da dupla camada (q_0) para os eletrodos com DMQ ou DME..... | 151 |
| Figura 71: Variação de q^{-1} em função de $v^{1/2}$ para eletrodos com DME com distintos carregamento de $mMnO_2$ | 152 |
| Figura 72: Variação de q^{-1} em função de $v^{1/2}$ para eletrodos com DMQ com distintos carregamento de $mMnO_2$ | 153 |
| Figura 73: Influência do carregamento de $mMnO_2$ sobre a carga total (q_T) para os eletrodos com DMQ ou DME..... | 154 |
| Figura 74: Influência do carregamento de $mMnO_2$ sobre a carga proveniente dos sítios ativos da parte interna dos eletrodos com DMQ ou DME. | 155 |
| Figura 75: Capacitância total (C_T) em $F.g^{-1}$ - calculada a partir de q_T obtida pela extrapolação de q a $v=0$ - em função do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo..... | 157 |
| Figura 76: Capacitância total (C_T) em $\mu F.cm^{-2}$ - calculada a partir de q_T obtida pela extrapolação de q a $v=0$ - em função do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo..... | 157 |
| Figura 77: Comparação dos diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos com DME e DMQ cujo carregamento de $mMnO_2$ foi de 4,3 e 4,9 $mg.cm^{-2}$, respectivamente. | 159 |
| Figura 78: Representação do circuito equivalente utilizado para ajustar as curvas experimentais dos diagramas de Nyquist..... | 160 |
| Figura 79: a) Efeito do carregamento de $mMnO_2$ para o eletrodo com DME sobre o diagrama de Nyquist. b) Ampliação da Figura 79 a). | 161 |
| Figura 80: a) Efeito do carregamento de $mMnO_2$ para o eletrodo com DMQ sobre o diagrama de Nyquist. b) Ampliação da Figura 80 a). | 162 |
| Figura 81: Retenção da capacitância dos eletrodos com DMQ em função do número de ciclos medidos em várias densidades de corrente. A inserção apresenta as curvas de carga e descarga do segundo ciclo para as mesmas densidades de corrente. | 166 |
| Figura 82: Diagramas de Nyquist do DMQ obtidos após cada 50 ciclos de carga-descarga realizados em uma densidade de corrente de 0,5 $A.g^{-1}$ | 169 |

Figura 83: Diagramas de Nyquist do DMQ obtidos após cada 200 ciclos de carga-descarga realizados em uma densidade de corrente de $2,0 \text{ A.g}^{-1}$ 170

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Tamanho do túnel das formas cristalográficas α , β , γ e ϵ -MnO ₂ | 21 |
| Tabela 2: Critérios para classificação dos difratogramas de γ e ϵ -MnO ₂ de acordo com Chabre e Pannetier (1995). | 24 |
| Tabela 3: Influência das desordens <i>microtwinning</i> e de De Wolff sobre o deslocamento da posição dos planos do γ e ϵ -MnO ₂ em relação à posição padrão* dos planos da ramsdelita..... | 25 |
| Tabela 4: Métodos, reagentes e principais parâmetros de síntese já utilizados para a obtenção da fase γ -MnO ₂ e a característica das partículas obtidas. | 30 |
| Tabela 5: Principais diferenças entre os supercapacitores eletroquímicos e a maioria das baterias..... | 40 |
| Tabela 6: Principais diferenças entre os capacitores convencionais e os supercapacitores. | 44 |
| Tabela 7: Composição da suspensão utilizada para recobrir a espuma de níquel. .. | 61 |
| Tabela 8: Planos atômicos (h k l) dos principais picos do DRX da amostra Precursora, ângulo de difração experimental, da ficha JCPDS nº 24-0734 e diferença entre estes dois valores..... | 72 |
| Tabela 9: Comparação dos diâmetros médios dos cristalitos (D) para Mn ₃ O ₄ preparado por diferentes métodos de síntese..... | 74 |
| Tabela 10: Principais parâmetros do método poliol que influenciam no diâmetro médio dos cristalitos..... | 75 |
| Tabela 11: Planos atômicos (h k l) dos principais picos do DRX da amostra P400, ângulo de difração experimental, da ficha JCPDS nº 24-0508 e diferença entre estes dois valores. | 79 |
| Tabela 12: Efeito da temperatura e do tipo da atmosfera de calcinação sobre a fase cristalina e diâmetro médio dos cristalitos dos óxidos de manganês preparados pelo MPM. | 81 |
| Tabela 13: Influência da temperatura e tipo de atmosfera de calcinação sobre as características texturais das amostras Precursora e P450 preparadas pelo MPM. .. | 81 |
| Tabela 14: Atribuição das bandas na região do infravermelho para a amostra Precursora..... | 84 |
| Tabela 15: Atribuição das bandas na região do infravermelho para a amostra P450. | 86 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 16: Localização em 2θ do plano (110) para a ramsdelita e para as amostras DME e DMQ e deslocamento do plano (110) em relação à ramsdelita..... | 105 |
| Tabela 17: Parâmetros obtidos a partir dos dados de difração de raios X para as amostras DMQ e DME. | 106 |
| Tabela 18: Atribuição das bandas FTIR para as amostras DMQ e DME para a faixa de 4000 a 1000 cm^{-1} | 108 |
| Tabela 19: Localização das bandas FTIR e sua atribuição para a faixa de 600 a 500 cm^{-1} para as amostras DMQ e DME..... | 109 |
| Tabela 20: Relação entre os números de onda das bandas Raman e teor de pirolusita nas amostras DMQ e DME. | 112 |
| Tabela 21: Valores de área superficial específica, diâmetro médio de poros e de volume total dos poros das amostras DMQ e DME, determinados conforme a teoria B.E.T..... | 119 |
| Tabela 22: Diâmetro médio dos cristalitos, área superficial específica e teor de <i>microtwinning</i> das amostras DMQ e DME..... | 120 |
| Tabela 23: Dados TG das amostras DMQ e DME..... | 123 |
| Tabela 24: Dados relativos à composição química das amostras DMQ e DME e parâmetros de Brenet (m e n). | 126 |
| Tabela 25: Parâmetros de Ruetschi (x e y) para as amostras DMQ e DME e dados relativos à composição química das amostras de acordo com Ruetschi..... | 127 |
| Tabela 26: Influência da concentração do eletrólito ([]) sobre a capacitância específica dos eletrodos com DMQ e DME..... | 132 |
| Tabela 27: Carregamento de mMnO_2 em eletrodos compósitos para supercapacitor relatados na literatura..... | 142 |
| Tabela 28: Parâmetros de impedância obtidos dos diagramas de Nyquist a partir do ajuste do circuito equivalente. | 163 |
| Tabela 29: Comparação da capacitância do DMQ com o DME e com $\gamma\text{-MnO}_2$ relatados na literatura..... | 165 |
| Tabela 30: Concentração de Mn dissolvido no eletrólito de Na_2SO_4 1 mol.L^{-1} após as ciclagens em diferentes densidades de corrente e números de ciclos..... | 168 |
| Tabela 31: Parâmetros de impedância obtidos dos diagramas de Nyquist da Figura 82 a partir do ajuste do circuito equivalente. | 170 |
| Tabela 32: Parâmetros de impedância obtidos dos diagramas de Nyquist da Figura 83 a partir do ajuste do circuito equivalente. | 171 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------|---|
| □ | Vacância de manganês |
| µm | Micrômetros |
| A | Âmpere |
| Å | Angstrom |
| BET | Brunnauer, Emmett e Teller |
| C _{es} | Capacitância específica |
| DMQ | Dióxido de manganês químico |
| D | Diâmetro médio de cristalito |
| DLS | Espalhamento dinâmico de luz |
| DME | Dióxido de manganês eletrolítico |
| DMF | N, N- dimetilformamida |
| DRX | Difratograma de raios X |
| DTA | Análise térmica diferencial |
| F | Faraday |
| FTIR | Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier |
| g | Gramas |
| h | Horas |
| h k l | Índices de Miller |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| JCPDS | Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| mg | Miligramas |
| Min | Minutos |
| mL | Mililitros |

| | |
|------------------------------|--|
| mMnO ₂ | Massa de dióxido de manganês |
| Mn | Manganês |
| MnO ₂ | Dióxido de manganês |
| MPM | Método Poliol Modificado |
| mV | Milivolts |
| nm | Nanometros |
| °C | Graus Célsius |
| P.A | Pureza Analítica |
| Precursor/amostra precursora | Mn ₃ O ₄ obtido após calcinação do gel poliol a 300 °C |
| P350 | M ₃ O ₄ obtido após calcinação da amostra precursora a 350 °C |
| P400 | Mn ₂ O ₃ obtido após calcinação da amostra precursora a 400 °C |
| P450 | Mn ₂ O ₃ obtido após calcinação da amostra precursora a 450 °C |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| ppm | Parte por milhão |
| PVDF | Fluoreto de polivilideno |
| q | Carga |
| q_0 | Carga proveniente da dupla camada |
| q_T | Carga total |
| s | Segundo |
| SE | Supercapacitores eletroquímicos |
| TG | Curvas termogravimétricas |
| T_w | <i>Microtwinning</i> |
| V | Volts |
| v | Velocidade de varredura |
| γ | Gama |
| ϵ | Épsilon |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 17 |
| 2.1 | FORMAS ESTRUTURAIS DE MnO ₂ | 18 |
| 2.2 | DESORDENS E DEFEITOS ESTRUTURAIS NA FAMÍLIA NSUTITA | 20 |
| 2.2.1 | Desordem de De Wolff | 20 |
| 2.2.2 | <i>Microtwinning</i> | 22 |
| 2.2.3 | Vacância do Cátion | 26 |
| 2.3 | MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MnO ₂ | 26 |
| 2.3.1 | Método Eletroquímico | 27 |
| 2.3.2 | Método Químico Direto | 29 |
| 2.3.3 | Métodos Químicos Combinados | 31 |
| 2.3.3.1 | <i>Digestão Ácida de Mn₂O₃ e/ou Mn₃O₄</i> | 32 |
| 2.4 | ESTRUTURA DO Mn ₃ O ₄ | 35 |
| 2.4.1 | Métodos Químicos de Obtenção de Mn ₃ O ₄ | 36 |
| 2.4.1.1 | <i>Método Poliol</i> | 37 |
| 2.5 | SUPERCAPACITORES ELETROQUÍMICOS | 39 |
| 2.5.1 | Supercapacitores Eletrostáticos | 45 |
| 2.5.2 | Supercapacitores Faradáticos | 46 |
| 2.6 | MnO ₂ COMO MATERIAL DE ELETRODO PARA SUPERCAPACITOR | 47 |
| 2.7 | FATORES FÍSICOS-QUÍMICOS QUE INFLUENCIAM A CAPACITÂNCIA DE MNO ₂ | 49 |
| 2.7.1 | Estrutura Cristalina | 49 |
| 2.7.2 | Cristalinidade | 49 |
| 2.7.3 | Área Superficial Específica e Estrutura de Poros | 49 |
| 2.7.4 | Morfologia das partículas | 50 |
| 2.7.5 | Grau de hidratação | 50 |
| 2.7.6 | Quantidade de material ativo | 51 |
| 3 | OBJETIVO GERAL | 53 |
| 3.1 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 53 |
| 4 | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 55 |
| 4.1 | SÍNTESE DO PRECURSOR DA FASE γ -MnO ₂ VIA MPM | 55 |
| 4.2 | ESTUDO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS DE SÍNTESE | 58 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.3 | DIGESTÃO ÁCIDA DO PRECURSOR | 59 |
| 4.4 | FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS DE MnO ₂ | 60 |
| 4.5 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 64 |
| 4.5.1 | Difratometria de Raios X (DRX) | 64 |
| 4.5.2 | Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 65 |
| 4.5.3 | Espectroscopia Raman | 65 |
| 4.5.4 | Microscopia Eletrônica | 65 |
| 4.5.5 | Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) | 66 |
| 4.5.6 | Fisissorção..... | 66 |
| 4.5.7 | Termogravimetria | 66 |
| 4.5.8 | Análise Química | 67 |
| 4.5.9 | Eletroquímica | 67 |
| 4.5.9.1 | <i>Voltametria Cíclica</i> | 67 |
| 4.5.9.2 | <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i> | 68 |
| 4.5.9.3 | <i>Cronopotenciometria Galvanostática</i> | 68 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 70 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÕES DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS SINTETIZADOS VIA MPM..... | 70 |
| 5.1.1 | Influência da Temperatura e do tipo da atmosfera de Calcinação | 70 |
| 5.1.1.1 | <i>Aspectos Estruturais: DRX</i> | 70 |
| 5.1.1.2 | <i>Características Texturais</i> | 81 |
| 5.1.1.3 | <i>Características Estruturais: FTIR</i> | 82 |
| 5.1.1.4 | <i>Comportamento Térmico</i> | 86 |
| 5.1.1.5 | <i>Características Morfológicas</i> | 89 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÕES DA AMOSTRA DMQ E SUA COMPARAÇÃO COM DME... .. | 95 |
| 5.2.1 | Aspectos Estruturais da Amostra DMQ..... | 95 |
| 5.2.1.1 | <i>Determinação da Quantidade de Microtwinning na Amostra DMQ</i> | 98 |
| 5.2.1.2 | <i>Determinação da Desordem de De Wolff (Pr) na Amostra DMQ</i> | 100 |
| 5.2.2 | Características Estruturais da Amostra DME | 101 |
| 5.2.2.1 | <i>Determinação da Desordem de De Wolff (Pr) na amostra DME</i> | 102 |
| 5.2.3 | Comparação das Desordens Estruturais entre as Amostras DMQ E DME..... | 104 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.2.4 | Espectroscopia na Região do Infravermelho | 106 |
| 5.2.5 | Espectroscopia por Espalhamento Raman | 110 |
| 5.2.6 | Características Morfológicas | 112 |
| 5.2.7 | Características Texturais | 118 |
| 5.2.8 | Comportamento Térmico | 121 |
| 5.2.9 | Composição Química e Fórmula | 125 |
| 5.3 | COMPORTAMENTO CAPACITIVO | 128 |
| 5.3.1 | Eletrodo sem MnO ₂ (“Branco”) | 128 |
| 5.3.2 | Efeito da Concentração do Eletrólito | 131 |
| 5.3.3 | Efeito do pH do Eletrólito | 134 |
| 5.3.4 | Efeito da Velocidade de Varredura | 136 |
| 5.3.5 | Efeito do Carregamento de Massa de MnO ₂ (mMnO ₂) | 140 |
| 5.3.5.1 | <i>Análise a partir das voltametrias cíclicas</i> | 140 |
| 5.3.5.2 | <i>Análise a partir dos diagramas de Nyquist</i> | 158 |
| 5.4 | COMPORTAMENTO DO DMQ FRENTE AOS TESTES DE CARGA-DESCARGA | 166 |
| 6 | CONCLUSÕES | 172 |
| | REFERÊNCIAS | 174 |

1 INTRODUÇÃO

Energia é uma necessidade prioritária para os seres humanos. Nesse sentido, tendo em vista o esgotamento dos combustíveis fósseis e o aumento da poluição ambiental, fontes de energia limpa e renovável são de urgente necessidade, bem como novas tecnologias associadas ao armazenamento de energia.

Em muitas áreas de aplicação, as tecnologias mais eficientes para o armazenamento de energia são as baterias e os supercapacitores eletroquímicos. Estes últimos se destacam daqueles, principalmente, devido a maior densidade de potência e maior ciclo de vida. Entretanto, o maior dos desafios na área de desenvolvimento de supercapacitores consiste em aumentar sua densidade de energia. Isso pode ser alcançado de duas formas: aumentando-se a janela de potencial do supercapacitor ou aumentando-se a capacitância do eletrodo. Neste sentido, a maneira mais utilizada visa aumentar a capacitância do eletrodo. Como esta depende do material que constitui o eletrodo, o foco de muitos pesquisadores nesta área está em desenvolver novos e melhores materiais de eletrodo para supercapacitor.

Em relação ao avanço no desenvolvimento de materiais para eletrodo para supercapacitor, dióxido de rutênio (RuO_2) e dióxido de manganês (MnO_2) são considerados os materiais mais promissores porque possuem elevadas capacitância específica. Entretanto, apesar da maior capacitância específica, rutênio é mais caro e menos abundante. Assim, o MnO_2 tem sido considerado o mais atrativo material de eletrodo para supercapacitor, dentre os conhecidos.

Sabe-se que, capacitância específica do MnO_2 é favorecida pelo

aumento da área superficial específica e da porosidade do óxido. Estas por sua vez são influenciadas pela quantidade de água estrutural. Embora a presença de água estrutural seja necessária para a boa condutividade eletrônica, uma quantidade mínima é a mais desejável. Isso porque, quanto menor a quantidade de água estrutural, menor a quantidade de vacâncias do cátion e conseqüentemente, menor a quantidade de desordem estrutural do tipo *microtwinning*. Quanto menor a quantidade de *microtwinning*, maior a área superficial específica e, portanto, maior a capacitância específica. Como MnO_2 comercial produzido por eletrólise (DME) resulta em elevada quantidade de *microtwinning*, isto tem motivado muitos pesquisadores a propor novos métodos para a síntese de MnO_2 visando diminuir a quantidade de *microtwinning*.

Vários autores têm obtido MnO_2 por síntese química direta, como por exemplo, pelo método hidrotermal. Também, tem sido relatado o uso de métodos indiretos, os quais combinam a síntese de um precursor, ou seja, um óxido de manganês com baixo estado de oxidação e sua oxidação a MnO_2 por meio de tratamento ácido em solução de ácido sulfúrico, conhecido por digestão ácida.

Tendo em vista que o método poliol possibilita excelente controle das características estruturais dos materiais obtidos, e segundo revisão extensa da literatura, a digestão ácida de um precursor poliol para se obter MnO_2 ainda não foi investigada, o presente trabalho propõe obter a forma γ do MnO_2 , a partir da digestão ácida de Mn_3O_4 obtido por um método poliol modificado. O método poliol foi modificado pela adição de ácido nítrico ao meio reacional, visando obter partículas de óxidos, em vez de partículas metálicas. A rota proposta utiliza nitrato de manganês como fonte de manganês e ácido nítrico como agente oxidante. Na seqüência, o Mn_3O_4 é oxidado em solução ácida para obter $\gamma\text{-MnO}_2$. Esta nova rota

tem a vantagem de permitir um controle indireto do tamanho da partícula e da morfologia do MnO_2 , pelo controle da síntese do precursor. Além disso, a rota proposta permite a preparação de grande quantidade de material por batelada, em um curto espaço de tempo, a partir de reagentes relativamente baratos.

Este trabalho visa a síntese da forma γ do MnO_2 por dois motivos: primeiro porque estudos extensivos realizados por Walanda *et al.* (2005) mostraram que das formas que se obtém por digestão ácida, a forma γ é a que apresenta maior atividade eletroquímica e segundo, tendo em vista que a forma ϵ que se obtém por eletrólise, difere da forma γ apenas pela quantidade das desordens e defeitos estruturais, torna-se instrutivo um estudo comparativo entre as formas γ e ϵ - MnO_2 , visando o entendimento da influência das desordens e defeitos estruturais sobre a capacitância específica e sobre o mecanismo de armazenamento de carga. Visando este objetivo, o presente trabalho propõe uma abordagem comparativa entre o γ - MnO_2 sintetizado e um ϵ - MnO_2 de origem comercial.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Dióxido de manganês representa uma das classes de materiais mais fascinantes. Além de apresentar elevada variedade estrutural, possui diversidade na composição química devido às distintas valências do manganês. De fato, por se tratar de um óxido não estequiométrico, esses materiais são melhor representados por MnO_x . A não estequiometria se origina devido à presença de cátions hospedados na estrutura, moléculas de água estrutural e vacâncias do cátion. A valência média do manganês no MnO_x geralmente localiza-se entre 3 e 4 (Xu *et al.*, 2010).

Em virtude da sua excelente flexibilidade estrutural combinado com suas propriedades químicas e físicas singulares, o MnO_2 apresenta potencial aplicação como sensor, por exemplo, de peróxido de hidrogênio (Luo *et al.*, 2012), de gás amônia (Zhang *et al.*, 2012), de nitrito (Feng *et al.*, 2011), de pH para soluções aquosas (Cherchour *et al.*, 2011). O MnO_2 também é um material promissor para a remoção de bisfenol A (BPA) (Zhang *et al.*, 2011), como adsorvente de poluentes orgânicos e íons de metais pesados em tratamento de água (Cao *et al.*, 2011) e como material para absorção de micro-ondas (Wang *et al.*, 2010). Além disso, MnO_2 pode ser utilizado como catalisador, por exemplo, para a oxidação da água (Boppana e Jiao, 2011), para a remoção de tolueno (Wang *et al.*, 2012) entre outros. O MnO_2 tem uma longa história servindo como cátodo em aplicações de armazenamento de energia. Nesta área, utiliza-se o MnO_2 em baterias alcalinas (Tang *et al.*, 2010), em baterias íon lítio (Johnson, 2007) e em supercapacitores (Lee e Goodenough, 1999). De interesse particular, o presente trabalho visa a aplicação de MnO_2 em supercapacitores.

2.1 FORMAS ESTRUTURAIS DE MnO_2

As principais formas alotrópicas de MnO_2 conhecidas são alfa, beta, gama, épsilon, delta e lâmbda- MnO_2 , sendo representadas pelas letras gregas minúsculas α , β , γ , ϵ , δ e λ , respectivamente (Devaraj e Munichandraiah, 2008).

Todas as formas estruturais de MnO_2 são derivadas de octaedros de MnO_6 . Estes podem compartilhar seus vértices e arestas e formar cadeias constituídas de subunidades de octaedros de MnO_6 . As cadeias formadas podem ligar-se a outras cadeias octaédricas vizinhas pelo compartilhamento de vértices ou de arestas. Dessa forma, o empilhamento de unidades de MnO_6 permite a formação de túneis ou lamelas (camadas), como apresentado na Figura 1 (Post, 1999).

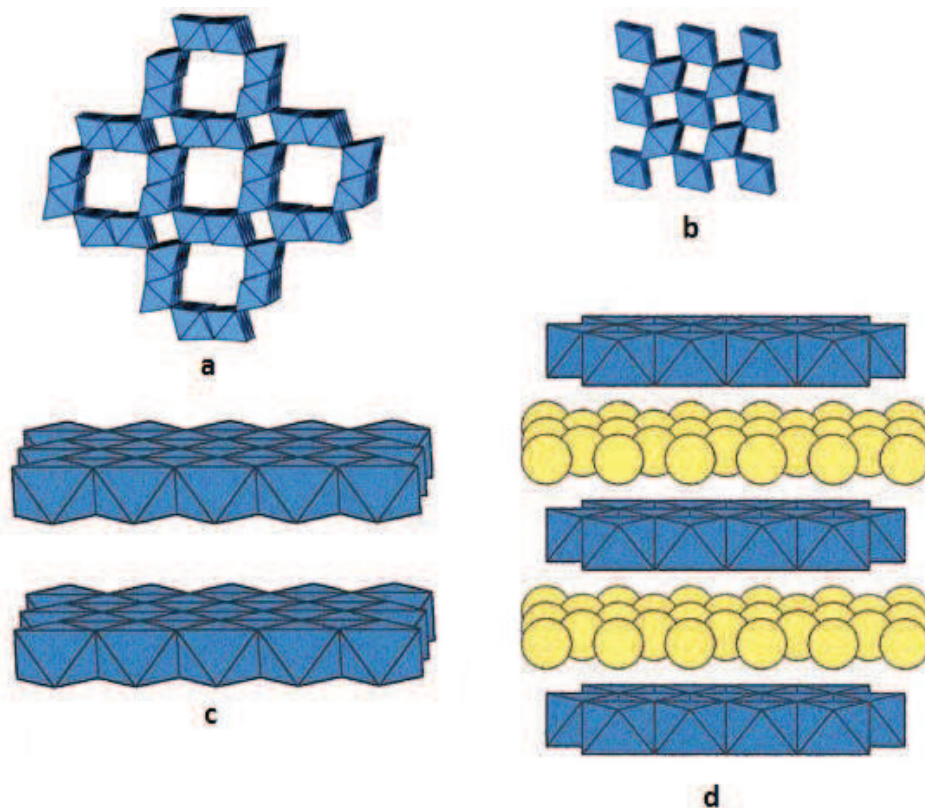


Figura 1: Representações poliédricas das estruturas cristalinas de (a) alfa, (b) beta, (c) delta e (d) birnessita, mostrando sítios desordenados de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}$ (amarelo) prensados entre camadas de octaedros de MnO_6 (azul) (Adaptado de Post, 1999).

Turner e Buseck (1981) propuseram uma classificação para as estruturas de MnO_2 do tipo de túneis. Tal classificação visa diferenciar as estruturas quanto ao tamanho do túnel. Este é determinado a partir do número de arestas (n) dos octaedros de MnO_6 , os quais formam as cadeias perpendiculares que dão origem à abertura do túnel ($n \times n$). Dentre os vários tamanhos de túneis conhecidos, convém analisar neste trabalho os representados na Figura 2, em razão da análise das desordens estruturais a qual será apresentada adiante.

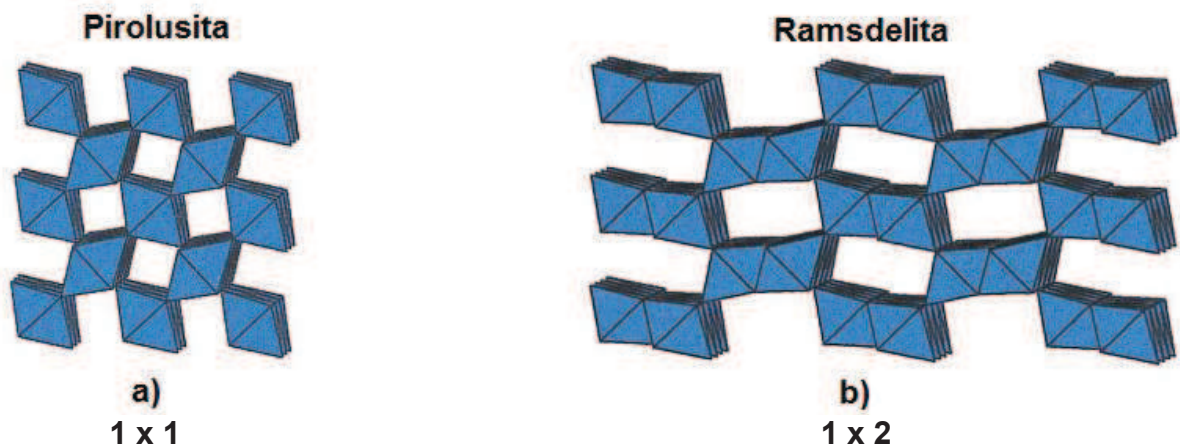


Figura 2: Representação da dimensão dos túneis da pirolusita (a) e da ramsdelita (b) de acordo com Turner e Buseck (1981).

Conforme Turner e Buseck (1981), o tamanho dos túneis das estruturas cristalográficas representadas na Figura 2 são 1×1 e 1×2 para as estruturas (a) e (b), respectivamente.

Quando de origem mineral, as formas alotrópicas de MnO_2 recebem nomes específicos de acordo com o tamanho dos túneis que formam. Neste caso, as estruturas (a) e (b) representadas na Figura 2 são denominadas de pirolusita e ramsdelita, respectivamente (Zhang *et al.*, 2012). Os polimorfos de MnO_2 que apresentam grande complexidade estrutural compreendem a família nsutita. Seus

padrões de difração são caracterizados por apresentar um pequeno número de picos finos e largos sobre um fundo difuso. Segundo Chabre e Pannetier (1995), quando são sintetizados por métodos químicos são designados por γ -MnO₂ e ϵ -MnO₂ quando por eletrólise. Estes polimorfos diferem estruturalmente apenas pela quantidade de desordens e defeitos.

2.2 DESORDENS E DEFEITOS ESTRUTURAIS NA FAMÍLIA NSUTITA

2.2.1 Desordem de De Wolff

De Wolff (1959) analisou vários padrões de difração de raios X de amostras de γ e ϵ -MnO₂ e observou que alguns difratogramas se pareciam com o correspondente da pirolusita, enquanto que outros tinham uma semelhança com o padrão de difração da ramsdelita. A partir dessa análise, De Wolff propôs um modelo estrutural para γ/ϵ -MnO₂ o qual leva em consideração as características dos padrões de difração. De Wolff é considerado quem primeiro descreveu a estrutura de γ/ϵ -MnO₂. Segundo De Wolff (1959), estas formas de MnO₂ são originadas pelo intercrescimento da fase pirolusita numa matriz de ramsdelita, como representado na Figura 3.

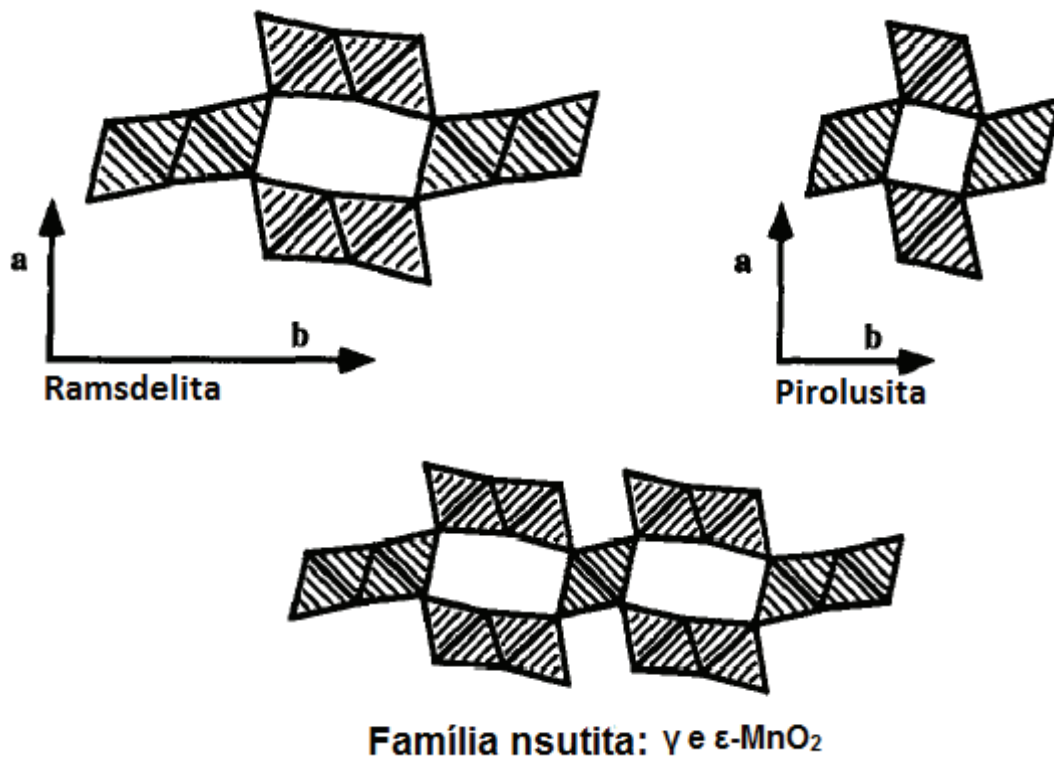


Figura 3: Representação das formas alotrópicas γ e ϵ -MnO₂ a partir do intercrescimento da pirolusita numa matriz de ramsdelita.

γ e ϵ -MnO₂ formam estruturas unidimensionais complexas. O tamanho do túnel ($n \times n$) é descrito por 1×2 . Assim, γ e ϵ -MnO₂ possuem o tamanho do túnel maior do que o da forma β e menor do que a forma α , como pode ser constatado na Tabela 1.

Tabela 1: Tamanho do túnel das formas cristalográficas α , β , γ e ϵ -MnO₂.

| Forma alotrópica | Representação da dimensão do túnel | Tamanho (Å) |
|-----------------------|------------------------------------|-------------|
| α | (2 x 2) | 4,6 |
| β | (1 x 1) | 1,89 |
| γ e ϵ | (1 x 2) | 2,3 |

Fonte: Devaraj e Munichandraiah, 2008.

Embora De Wolff tenha proposto como estimar a quantidade de pirolusita (Pr) que intercreceu na matriz de ramsdelita - por meio do deslocamento da posição dos planos padrão da ramsdelita - o método não é o mais correto. Chabre e Pannetier (1995) identificaram a presença de outra desordem, que eles chamaram de *microtwinning* (Tw), o qual, segundo os autores demonstraram, influencia na determinação da quantidade de pirolusita presente na fase ramsdelita.

O presente trabalho segue os procedimentos propostos por Chabre e Pannetier (1995) para a determinação da quantidade de pirolusita na estrutura das amostras de MnO₂ estudadas. Inicialmente, é calculada a quantidade de *microtwinning* (\bar{Tw}). Após, é calculado o deslocamento do plano (110) causado pelo *microtwinning* (δTw). Na sequência, é calculado o deslocamento do plano (110) causado pela desordem de De Wolff (δDW), considerando-se a contribuição do *microtwinning* (δTw) no deslocamento do plano (110). Por último, é calculada a quantidade de pirolusita a partir do valor do deslocamento de De Wolff (δDW) determinado na etapa anterior. Para amostras de MnO₂ de origem eletrolítica, como será explicado adiante, não é possível calcular a quantidade de Tw e o valor adotado para δTw é: - 0,56.

2.2.2 *Microtwinning*

Segundo Chabre e Pannetier (1995), a desordem de *microtwinning* tem sua origem nas vacâncias do cátion que existem na estrutura de MnO₂. De acordo com esses autores, a presença do defeito estrutural *microtwinning* é confirmada pela junção das linhas h21/h40, no padrão de difração de γ/ϵ -MnO₂,

seguida de outras observações como:

- a) Alargamento da linha correspondente ao plano (110);
- b) Alteração nos valores dos parâmetros de célula, levando amostras com $T_w > 80$ a ter simetria hexagonal ao invés de ortorrômbica.

De acordo com Prélot *et al.* (2003), uma das consequências físicas das alterações nos padrões de difração causadas pelo *microtwinning*, é a diminuição na área superficial específica do MnO_2 . Como o comportamento eletroquímico do MnO_2 depende da sua área superficial específica, é útil estudar a desordem estrutural do tipo *microtwinning*.

A Figura 4 apresenta as simetrias das células das formas alotrópicas γ e ϵ - MnO_2 . A simetria hexagonal do ϵ - MnO_2 , como comentado anteriormente, indica que esta forma alotrópica possui $T_w > 80$.

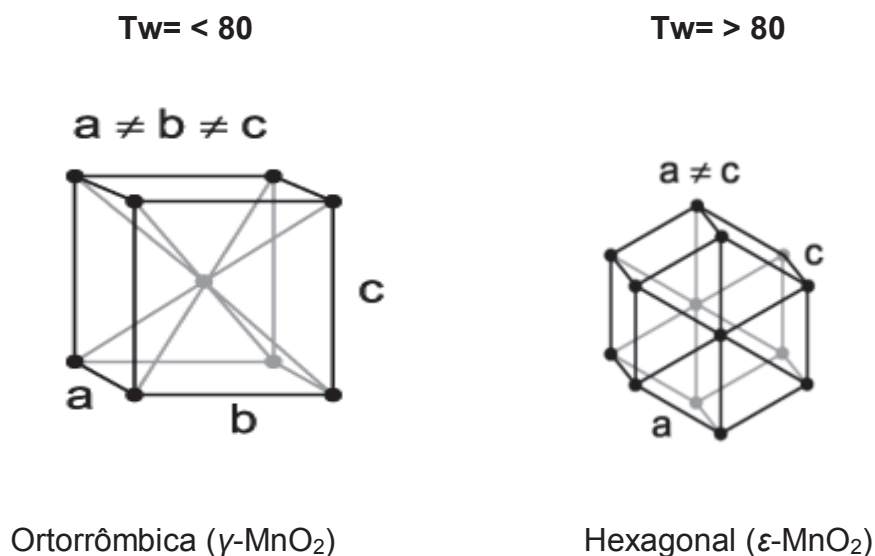


Figura 4: Simetria das células das formas alotrópicas γ e ϵ - MnO_2 .

Chabre e Pannetier (1995) também propuseram classificar em distintos tipos os padrões de difração de γ e ϵ - MnO_2 , levando-se em consideração o

grau de *microtwinning*. De acordo com os autores, os difratogramas podem ser classificados em quatro tipos, como resumido na Tabela 2.

Tabela 2: Critérios para classificação dos difratogramas de γ e ε -MnO₂ de acordo com Chabre e Pannetier (1995).

| Tipo | Planos (221) e (240) | Planos (002) e (061) | $\Delta 2\theta$ entre os planos (110) e (130) (em °) |
|------|----------------------|----------------------|---|
| I | Separados | Separados | ≥ 12 |
| II | Mesclados | Separados | ≥ 12 |
| III | Mesclados | Mesclados | ≥ 12 |
| IV | Mesclados | Mesclados | ± 7 |

A primeira etapa para se empregar o modelo proposto por Chabre e Pannetier (1995) consiste em classificar o padrão de difração do γ/ε -MnO₂ quanto ao tipo. De acordo com Chabre e Pannetier (1995), a fórmula para o cálculo da quantidade de *microtwinning* é escolhida em função do tipo de padrão de difração. Para padrões de difração do tipo I, a fórmula leva em consideração a separação em graus entre os planos (221) e (240) e é diferente da fórmula utilizada para os padrões de difração do tipo II e IV. Para estes dois tipos, a fórmula adotada é a mesma e a separação em graus é avaliada entre os planos (002) e (061). Padrões de difração do tipo III não permitem o cálculo da quantidade de *microtwinning*, pois tanto os planos (221) e (240) quanto os planos (002) e (061) estão mesclados. A quantidade de *microtwinning* para padrões de difração do tipo III é estimada como sendo $> 80\%$.

Tendo em vista que o intercrescimento de pirolusita na matriz da ramsdelita desloca a posição padrão dos planos da ramsdelita, a Tabela 3 resume a influência das desordens estruturais *microtwinning* e desordem de De Wolff em

relação à posição dos planos da ramsdelita.

Tabela 3: Influência das desordens *microtwinning* e de De Wolff sobre o deslocamento da posição dos planos do γ e ϵ -MnO₂ em relação à posição padrão* dos planos da ramsdelita.

| h k l | * 2 θ (K α Cu) | <i>Microtwinning</i> | Desordem de De Wolff |
|---------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| (1 1 0) | 21,8 | - | + |
| (1 3 0) | 35,1 | + | - |
| (0 2 1) | 36,8 | + | * |
| (1 1 1) | 38,4 | - | - |
| (0 4 0) | 38,8 | - | * |
| (2 0 0) | 39,7 | * | * |
| (1 2 1) | 42,0 | + | * |
| (1 4 0) | 43,8 | - | * |
| (1 3 1) | 47,7 | - | + |
| (2 2 1) | 55,3 | + | * |
| (2 4 0) | 56,8 | - | * |
| (2 3 1) | 60,0 | - | + |
| (1 5 1) | 63,1 | + | - |
| (0 0 2) | 65,0 | + | * |
| (0 6 1) | 69,0 | - | * |
| (3 3 0) | 69,2 | + | - |
| (1 1 2) | 69,5 | - | + |
| (3 0 1) | 70,4 | - | * |
| (3 1 1) | 71,2 | - | - |

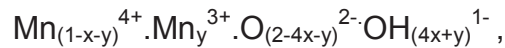
Fonte: adaptado de Chabre e Pannetier (1995).

+: desloca 2 θ para maiores graus; -: desloca 2 θ para menores graus e *: não desloca 2 θ .

2.2.3 Vacância do Cátion

Segundo Ruetschi (1984), dióxidos de manganês ativos sempre contém água estrutural, a qual está associada com vacâncias (\square) ou com íons Mn^{3+} . De acordo com o modelo da vacância do cátion proposto por Ruetschi, a estrutura de γ e ϵ - MnO_2 é constituída por : Mn^{4+} , Mn^{3+} , vacâncias, O^{2-} e OH^- .

Conforme Ruetschi (1984), a fórmula geral para MnO_2 é representada por:



onde x é a fração de Mn^{4+} da rede de MnO_2 que resultou em vacâncias de Mn (\square); y é a fração de Mn^{4+} que foi substituído por Mn^{3+} .

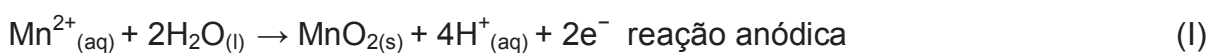
O modelo de Ruetschi (1988) propõe explicar várias propriedades físicas de dióxidos de manganês, como por exemplo, a densidade.

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE MnO_2

Embora o dióxido de manganês ocorra na natureza na forma de pirolusita, existem no mundo poucas jazidas deste mineral com grau de pureza suficientemente elevado para aplicações industriais. Uma alternativa para a obtenção do MnO_2 é a sua síntese, que pode ser por métodos químicos ou pelo método eletroquímico (Figueira, 2008).

2.3.1 Método Eletroquímico

A produção comercial de MnO_2 é realizada principalmente por meio de eletrólise, levando a designação de dióxido de manganês eletrolítico (DME). Neste método, MnO_2 é preparado com base em uma reação anódica, a partir de uma solução de MnSO_4 acidificada com H_2SO_4 . As reações anódica e catódica podem ser resumidas como segue (Adelkhani e Ghaemi, 2009):



Diversos materiais podem ser utilizados como ânodo nesta eletrólise, sendo que grafite, chumbo e titânio são os mais conhecidos (Rethinaraj e Visvanathan, 1991).

O rendimento da eletrólise bem como a atividade eletroquímica do DME produzido são dependentes de alguns parâmetros da síntese: temperatura, pH, concentração dos reagentes, tipo de corrente e densidade de corrente. A seguir são abordadas algumas considerações a respeito destes parâmetros da eletrólise.

A temperatura da solução eletrolítica desempenha um papel essencial em influenciar a estrutura cristalina e as propriedades físicas e químicas do MnO_2 . DMEs produzidos em banhos com baixa temperatura, em torno de 60 °C mostram capacidade de armazenamento de carga inferior em comparação com DMEs produzidos em temperaturas elevadas (96-98 °C) (Ghaemi, 2001).

Durante a eletrodeposição do DME o pH do banho diminui. Tal fato deve-se a produção de H^{+} devido à oxidação de Mn^{2+} (Lin *et al.*, 2007). Tem sido

relatado o efeito do pH do banho sobre as propriedades físico-químicas do DME, fixando-se o pH do banho em 2 e 5. Os resultados mostram que em pH 2, as amostras apresentaram maior capacidade de armazenamento de carga e maior ciclo de vida (Adelkhani e Ghaemi, 2009).

Soluções de sulfato de manganês com concentrações variando de 0,15 a 2,0 mol.L⁻¹ e soluções de ácido sulfúrico na faixa de 0,2 a 0,5 mol.L⁻¹ têm sido estudadas na deposição de DME (Rethinaraj e Visvanathan, 1993). Na ausência de Mn²⁺ a densidade de corrente permanece muito próxima à zero, mesmo em potenciais muito elevados. Com a introdução de quantidades crescentes de Mn²⁺ pode ser observado um rápido crescimento da corrente em potenciais superiores a 1100 mV, indicando o início da deposição do dióxido de manganês (Dutra e Almeida, 2006). Por outro lado, o aumento da concentração de ácido sulfúrico na deposição eletroquímica de manganês diminui tanto a voltagem da célula quanto a eficiência da corrente aplicada (Guo *et al.*, 2009).

Foi investigado que a aplicação de corrente pulsada na deposição de DME melhora a capacidade de descarga dos dispositivos em que os DMEs são aplicados e também, aumenta o tempo de vida útil dos dispositivos (Ghaemi e Binder, 2002; Adelkhani, 2007).

Densidades de corrente anódica variando de 20 – 100 A.m⁻² têm sido aplicadas na deposição de DME e seus efeitos têm sido estudados sobre as características estruturais do DME obtido. Um aumento na densidade de corrente aplicada leva a uma maior área superficial do óxido (Devenney, 2004).

2.3.2 Método Químico Direto

Para se obter a fase $\gamma\text{-MnO}_2$, o método que tem sido bastante utilizado é o método hidrotermal. A Tabela 4 apresenta os métodos, reagentes e principais parâmetros de síntese já relatados na literatura, para a obtenção da fase pura de $\gamma\text{-MnO}_2$, cuja estrutura cristalina corresponde à da ficha JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) número: 14-0644. A referida Tabela também apresenta as características morfológicas das partículas do $\gamma\text{-MnO}_2$ obtido por tais rotas de síntese. As descrições dos procedimentos das rotas de síntese listadas na Tabela 4 podem ser encontradas no APÊNDICE A.

Tabela 4: Métodos, reagentes e principais parâmetros de síntese já utilizados para a obtenção da fase γ -MnO₂ e a característica das partículas obtidas.

| Ref. | Método | Reagentes | T (°C) | t (h) | Características |
|------|----------------|---|----------|---------|---|
| A* | Hidrotermal | [{Mn(SO ₄)(4,4'-py)(H ₂ O) ₂ } _n] + NaOH | - | - | Nanofios com Θ médios de 20-40 nm e λ de 3-6 μ m. |
| B* | Sonoquímico | KBrO ₃ + KMnO ₄ | 45 | 4 e 9,4 | Esferas com Θ de 20-90 nm. |
| C* | Precipitação | Na ₂ S ₈ O ₈ 0,84 mol.L ⁻¹ + MnSO ₄ 0,84 mol.L ⁻¹ | 55 | 12 | Esferas. |
| D* | Hidrotermal | MnSO ₄ + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ | 80 | 4 | Nanobastões com Θ de 30-50 nm e λ de alguns μ m. |
| E* | Hidrotermal | MnSO ₄ (1mmol) + NaBrO ₃ (0,5 mmol) | 120 | 2 | Hexágonos com arestas de 800 a 2 μ m. |
| F* | Hidrotermal | MnSO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ mol.L ⁻¹ | 100 | 1 | Esferas com Θ de ~ 500 nm. |
| G* | Coprecipitação | MnCl ₂ .4H ₂ O + isopropanol + KMnO ₄ | 83 | 0,6 | Fusos com Θ entre 30-80 nm e λ entre 70-170 nm |
| H* | Hidrotermal | MnSO ₄ (0,08 mol) + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0,08 mol) | 60 a 120 | 24 | Agulhas com Θ entre 20-50 nm e λ de várias centenas de nm. |
| I* | Hidrotermal | MnSO ₄ (0,02 g) + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0,026 g) | 90 | 24 | Esferas com Θ de ~ 5 μ m. |
| J* | Hidrotermal | MnCl ₂ (2 mmol) + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (4 mmol) | 90 | 24 | Agulhas com ~ 100 nm de λ . |
| K* | Hidrotermal | KMnO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ + KCl 1 mol.L ⁻¹ | 120 | 3 | Agulhas com Θ de 20-30 nm e λ de 0,3-1 μ m. |
| L* | Coprecipitação | KMnO ₄ + MnCl ₂ | | 4 | Esferas formando grânulos com raio de 500 nm. |
| M* | Precipitação | MnSO ₄ (0,04 g) + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (0,04 g) | 85 | 6 | Estrutura como de flor de roseira. |
| N* | Hidrotermal | MnCl ₂ .4H ₂ O (1 mmol) + KClO ₃ (1,5 mmol) | 140 | 12 | Estrutura como de ouriço. |

A* = Xiong *et al.* (2003) B* = Zolfaghari *et al.* (2007) C* = Bao *et al.* (2007)

D* = Devaraj e Munichandraiah (2008) E* = Wu *et al.* (2009) F* = Gao *et al.* (2009)

G* = Chen *et al.* (2009) H* = Benhaddad *et al.* (2009) I* = Teng *et al.* (2010) J* = Zhou *et al.* (2011)

K* = Wang *et al.* (2012) L* = Zhang *et al.* (2012) M* = Wei *et al.* (2012) N* = Sun *et al.* (2012)

Θ = Diâmetro λ = comprimento

2.3.3 Métodos Químicos Combinados

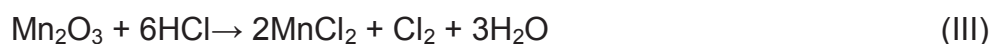
A fase γ - MnO_2 tem sido preparada também de forma indireta. A técnica mais utilizada consiste em sintetizar um precursor, ou seja, um óxido de manganês cujo estado de oxidação seja menor que 4 e oxidá-lo à MnO_2 utilizando-se o método hidrotermal.

Vários métodos tem sido sugeridos para se preparar os precursores assim como método sol-gel (Hashemzadeh *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2007), refluxo assistido por micro-ondas (Zhang *et al.*, 2013), reação em estado sólido (Yuan *et al.*, 2009), redução de minério de MnO_2 (Malankar *et al.*, 2010), decomposição térmica de DME. Alguns autores simplesmente utilizam como precursor Mn_3O_4 disponível comercialmente (Wang *et al.*, 2011, Wang *et al.*, 2010). Também, tem sido sugerido a reciclagem de baterias íon lítio descarregadas para se obter o material ativo do cátodo (LiMn_2O_4), o qual é utilizado como precursor (Yang *et al.*, 2013).

O procedimento para se obter MnO_2 a partir de um precursor consiste basicamente em imergir o precursor em uma solução oxidante controlando-se a temperatura da solução e o tempo de reação. Posteriormente, emprega-se a filtração para se separar os sólidos de MnO_2 . Em razão de utilizar uma solução ácida, esta técnica é conhecida como digestão ácida. Além de ser empregada quando se deseja aumentar o estado de oxidação de um óxido de manganês, a digestão ácida também tem sido utilizada para se acelerar reações de síntese de MnO_2 e remover íons potássio do meio reacional (Fu *et al.*, 2009).

Li *et al.* (1996) avaliaram a utilização de três diferentes ácidos na digestão ácida de Mn_2O_3 : H_2SO_4 , HCl e HNO_3 . Tendo em vista que, para se preparar

MnO₂ ativo eletroquimicamente deve-se manter a temperatura da solução ácida ≥ 80 °C, HCl e HNO₃ são indesejáveis pois, segundo os autores, nesta temperatura o íon Cl⁻ se comporta como um agente redutor e reage com o Mn₂O₃ de acordo com a reação:



O íon NO₃⁻ se comporta como um agente oxidante e reage com íons Mn²⁺ formados na reação (equação III) de acordo com:



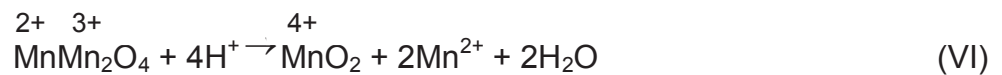
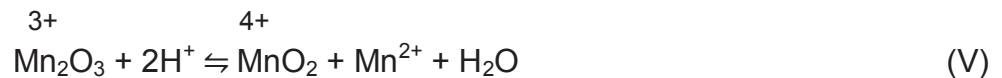
Embora tenha sido relatado na literatura a utilização de ácido nítrico na digestão ácida de Mn₂O₃ (Malankar *et al.*, 2009) deve-se levar em consideração que o N₂O₄ é tóxico (Kang *et al.*, 2003) e o MnO₂ formado tem baixa atividade eletroquímica. Até o momento, uma solução de H₂SO₄ é considerada o melhor meio para se realizar a digestão ácida de Mn₂O₃ e/ou Mn₃O₄.

2.3.3.1 Digestão Ácida de Mn₂O₃ e/ou Mn₃O₄

A utilização da técnica da digestão ácida partindo-se de Mn₂O₃ e/ou Mn₃O₄ para a síntese de MnO₂ tem se mostrado versátil por possibilitar controlar várias propriedades físicas e químicas do óxido. Destaca-se que, é possível direcionar a formação da fase desejada controlando-se dois parâmetros de síntese: a concentração da solução de H₂SO₄ e a temperatura desta solução. Walanda *et al.* (2005) estudaram uma ampla faixa de concentrações (0,01-10,0 mol.L⁻¹) e

temperaturas (20-140 °C) e demonstraram que, na maioria das condições, forma-se a fase γ ; porém, sempre que se utiliza concentrações de $\text{H}_2\text{SO}_4 > 5 \text{ mol.L}^{-1}$ forma-se a fase α e sempre que a temperatura da solução é superior à 80 °C, obtém-se a fase β . Isso ocorre porque, com o aumento da concentração da solução de H_2SO_4 aumenta o tamanho dos túneis da rede cristalina e com o aumento da temperatura da solução de H_2SO_4 o tamanho destes diminui. Os autores também avaliaram o desempenho eletroquímico das distintas fases preparadas por esta técnica e mostraram que a forma γ foi a que apresentou a melhor performance quanto a capacidade de descarga.

A formação de MnO_2 a partir de Mn_2O_3 ou Mn_3O_4 via digestão ácida pode ser representada pelas equações V e VI, respectivamente (Wang *et al.*, 2010).

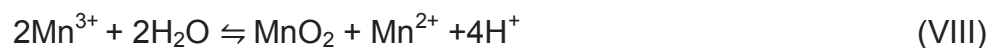


Tem sido sugerido (Malak-Polaczyk *et al.*, 2010) que a formação de MnO_2 a partir de Mn_2O_3 pode ser dividida em duas etapas, isto é:

a) Dissolução do Mn_2O_3 para espécies de Mn^{3+} solúveis no eletrólito:



b) Desproporcionamento-precipitação dos Mn^{3+} solúveis para dióxido de manganês e Mn^{2+} solúvel:



Tendo em vista que, na etapa da dissolução as espécies Mn^{3+} são formadas na forma de complexos como, por exemplo $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, reações de condensação devem ocorrer para levar a formação de MnO_2 . As reações de condensação do Mn^{3+} na forma de complexos podem ocorrer via olação ou oxolação conforme explicado a seguir:

Olação: para formar ligação pelo compartilhamento de ângulos equatorial-axial. Neste caso, como mostrado na Figura 5, no alvo do ataque nucleofílico está um ligante aquo (OH_2) axial. Isto leva a um único compartilhamento de ângulo entre octaedros, o qual se dá por meio de uma ponte de ligação formada por hidróxido (OH).

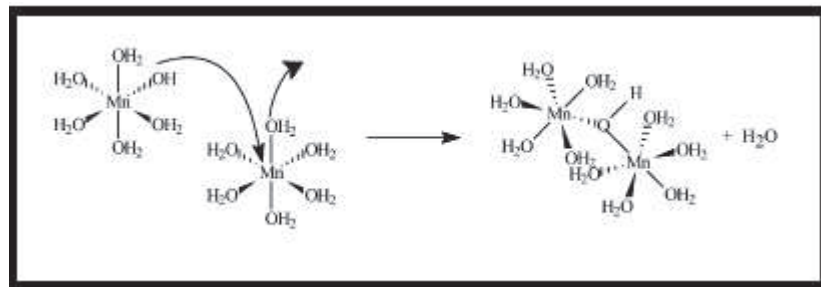


Figura 5: Condensação de espécies solúveis de Mn(III) via olação para formar ligação pelo compartilhamento de ângulos equatorial-axial. Adaptado de Walanda *et al.* (2005).

Oxolação: para formar ligação pelo compartilhamento de arestas. Neste caso há duas possibilidades. Ou uma ligação equatorial-axial pode ocorrer, como na Figura 6 i ou uma ligação equatorial-equatorial (Figura 6 ii).

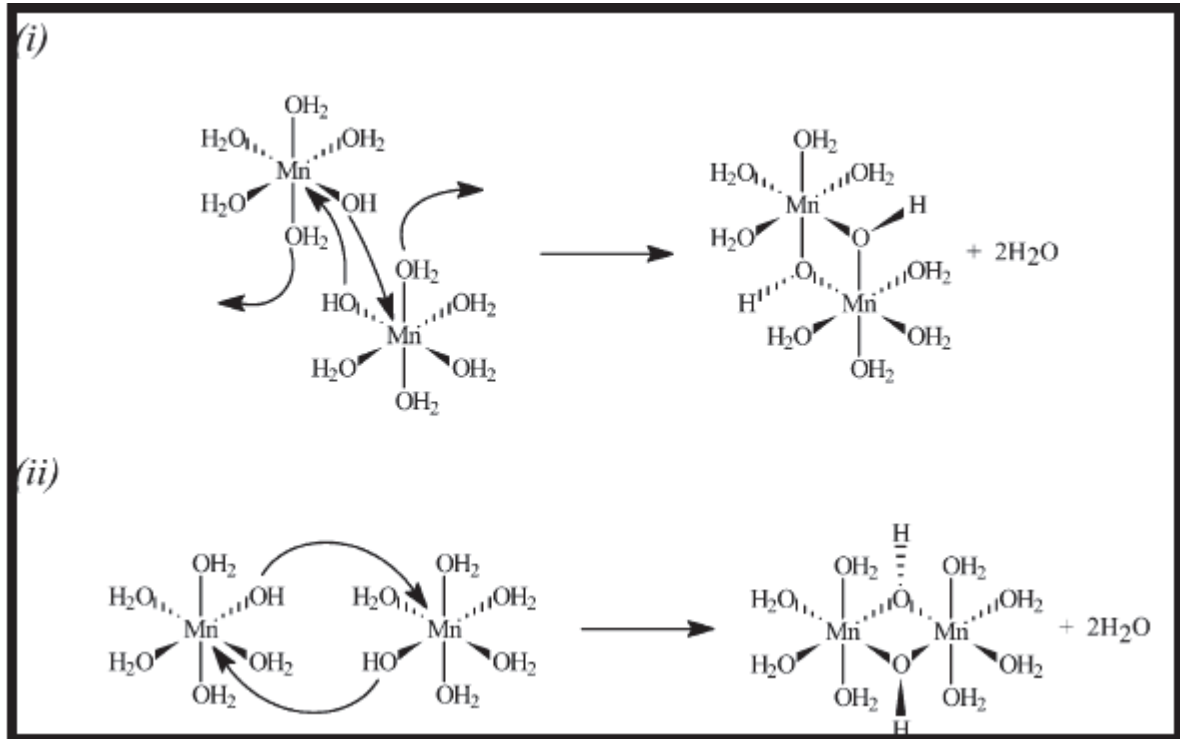


Figura 6: Condensação de espécies solúveis de Mn(III) via oxolação para formar ligação pelo compartilhamento de arestas: i) equatorial-axial e ii) equatorial-equatorial. Adaptado de Walanda *et al.* (2005).

2.4 ESTRUTURA DO Mn_3O_4

Como pode ser constatado na Figura 7, a estrutura $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ usualmente representada por Mn_3O_4 é do tipo espinélio. Denomina-se espinélio um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica (Grimes *et al.*, 1989).

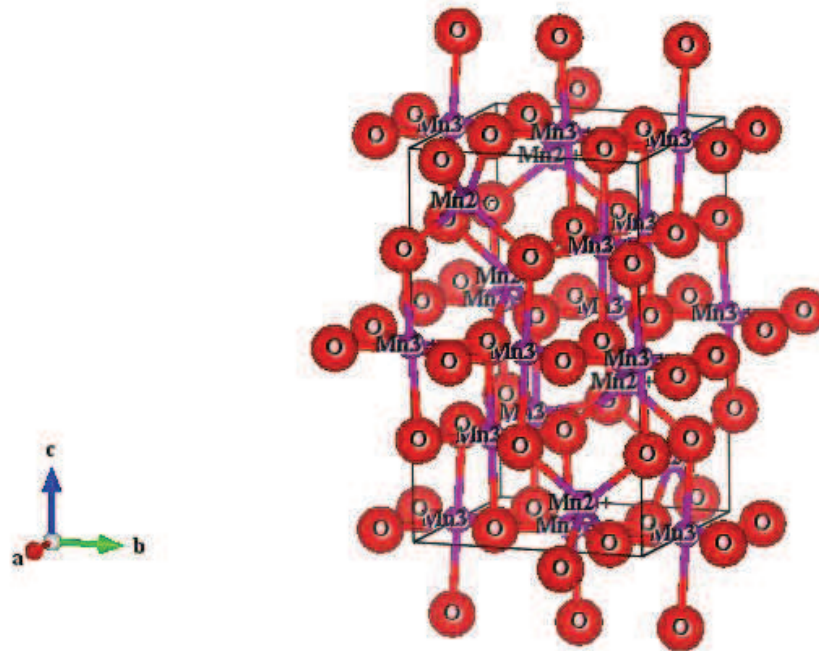


Figura 7: Estrutura tipo espinélio do Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$) com Mn^{2+} ocupando os sítios tetraédricos e Mn^{3+} ocupando os sítios octaédricos da estrutura cúbica.

Mn_3O_4 possui importantes aplicações tecnológicas. Isto se deve ao fato deste óxido apresentar propriedades catalíticas (Li *et al.*, 2012), magnéticas (Li *et al.*, 2012), eletroquímicas (Lee *et al.*, 2012), entre outras. Devido a impurezas, o minério de Mn_3O_4 (hausmanita) não apresenta potencial para ser utilizado. Por este motivo, a síntese química de Mn_3O_4 tem sido o foco de muitos pesquisadores.

2.4.1 Métodos Químicos de Obtenção de Mn_3O_4

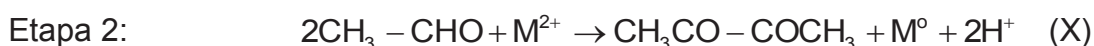
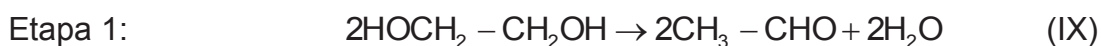
Mn_3O_4 foi sintetizado por vários métodos tais como hidrotermal (Li *et al.*, 2011); sol-gel (Hong *et al.*, 2003); co-precipitação (Finocchio e Busca, 2001); sonoquímico (Baykal *et al.*, 2010); refluxo (Anilkumar e Ravi, 2005); irradiação por micro-ondas (Bilecka e Niederberger, 2010); deposição por banho químico (Dubal *et*

al., 2009); decomposição térmica (Salavati-Niasari, 2008), poliol modificado, entre outros.

2.4.1.1 Método Poliol

O processo poliol consiste na redução de íons metálicos (Co^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} , por exemplo) em meio alcoólico, normalmente um poliálcool como o etilenoglicol. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento de partículas (Fievet, 1989).

As nanopartículas metálicas são obtidas através da redução do cátion metálico pelo poliol de acordo com as seguintes equações (Sun *et al.*, 2002):



O método poliol por ser versátil para a síntese de nano e micropartículas e permitir o controle do tamanho das partículas, é empregado para a síntese de Mn_3O_4 . Porém, o método original (Fievet, 1989), foi modificado com presença de água no meio reacional para se obter óxidos em vez de partículas metálicas (Poul *et al.*, 2003) e com a adição de diferentes aditivos. No método poliol clássico, os sais fonte dos cátions metálicos são dissolvidos diretamente no poliálcool. No presente trabalho, a dissolução do sal foi realizada em ácido nítrico concentrado P.A (HNO_3). Trata-se de uma nova rota de síntese poliol a qual é denominada aqui de Método Poliol Modificado (MPM). Visando-se obter óxido ao

invés de partículas metálicas foi utilizado nitrato de manganês hidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

A Figura 8 a seguir representa de forma esquemática as etapas das reações que ocorrem em solução no método polirol modificado.

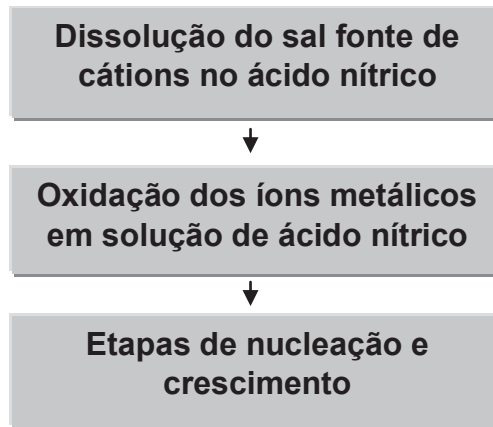


Figura 8: Etapas das reações que ocorrem em solução no método polirol modificado.

As principais vantagens da síntese via método polirol são (Feldmann, 2005):

(a) Devido à alta polaridade dos polióis, sais inorgânicos são facilmente solubilizados;

(b) As etapas de nucleação e crescimento normalmente ocorrem no ponto de ebulição do poliálcool (por exemplo, etilenoglicol a 197 °C, dietilenoglicol a 246 °C e tetraetilenoglicol a 314 °C);

(c) A utilização de altas temperaturas (normalmente o ponto de ebulição do poliálcool) produz materiais com elevada cristalinidade;

(d) No processo de cristalização do material, as etapas de nucleação e crescimento ocorrem concomitantemente, o que auxilia a prevenir a aglomeração e o crescimento descontrolado das partículas;

(e) Os polióis são compostos de baixa massa molecular, os quais

podem ser facilmente removidos da superfície das partículas;

(f) É considerado um método de produção de grande quantidade de material e de baixo custo.

Conforme exposto anteriormente, o método poliol permite o controle das características estruturais do material obtido. Isto torna o método poliol adequado para sintetizar Mn_3O_4 para ser utilizado na digestão ácida visando obter MnO_2 , objetivando aplicação deste em supercapacitores.

2.5 SUPERCAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Supercapacitores eletroquímicos (SE) ou simplesmente supercapacitores são dispositivos de armazenamento de cargas elétricas. Em termos de *design* e montagem, os SEs são similares às baterias. Os SE são constituídos por: dois eletrodos, um separador e um eletrólito, como mostrado na Figura 9. Dentre estes três componentes, o mais importante é o eletrodo, mais precisamente, o material ativo que o constitui. Relacionado ao eletrodo, se o material de ambos é idêntico, o SE é chamado de simétrico, caso contrário, assimétrico.

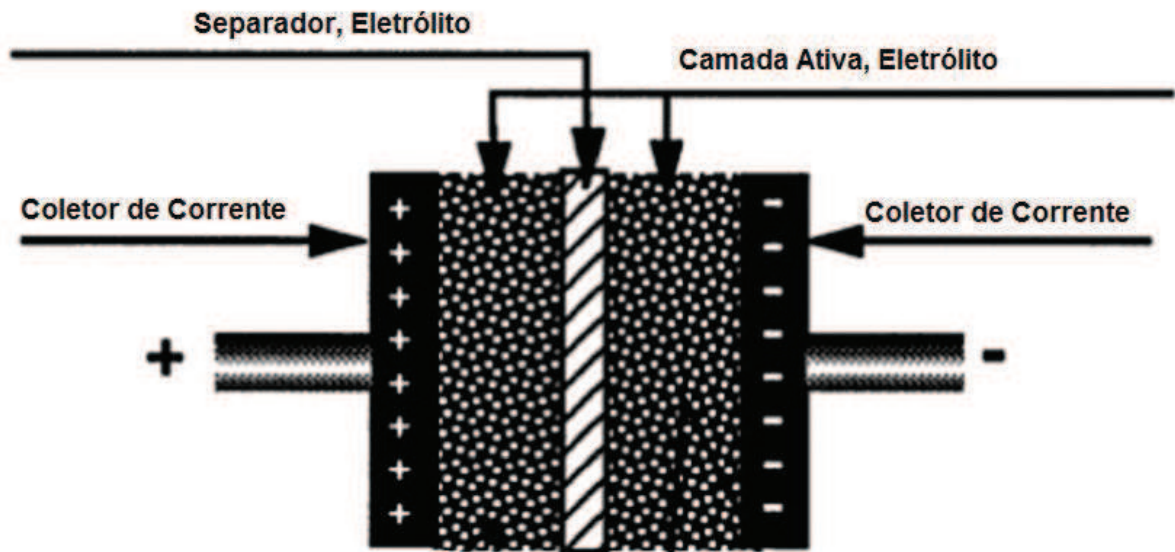


Figura 9: Ilustração da montagem de um supercapacitor eletroquímico. (Adaptado de Wang *et al.* (2012).

Embora supercapacitores eletroquímicos e baterias se assemelhem em termos de montagem, há diferenças entre estes dispositivos. As principais diferenças entre eles estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5: Principais diferenças entre os supercapacitores eletroquímicos e a maioria das baterias.

| | Supercapacitores eletroquímicos | Maioria das baterias |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| Tempo de descarga | 0,3 – 30 s | 0,3 – 3,0 h |
| Tempo de carga | 0,3 – 30 s | 1 – 5 h |
| Densidade de energia (Wh/kg) | 1 - 10 | 10 – 100 |
| Potência específica (W/Kg) | ≈ 1000 | 50 – 200 |
| Eficiência de carga/descarga | 0,85 – 0,98 | 0,70 – 0,85 |
| Ciclo de vida | > 100.000 | 500 – 2000 |
| Expectativa de vida | 30 anos | 5-10 anos |

Fonte: Adaptado de Pandolfo e Hollenkamp (2006).

Como apresentado na Tabela 5, as principais vantagens dos supercapacitores em relação às baterias são:

- a) **Alta densidade de potência:** um SE pode ser completamente carregado ou descarregado em segundos (~30 s). As taxas de carga e descarga de um SE são muito mais rápidas do que as das baterias (Lin e Chen, 2009). Isto se deve ao fato que, nos SEs as cargas elétricas são armazenadas na superfície do eletrodo ou próximo a ela. Logo, nos SEs a reação de carga e descarga não é limitada pela condução iônica para dentro do eletrodo, o que torna as suas taxas de carga e descarga muito mais rápidas do que as reações eletroquímicas redox do interior das baterias.

- b) **Longa expectativa de vida:** a expectativa de vida de um SE é estimada ser superior a 30 anos, enquanto que, por exemplo, para as baterias de íon lítio é de 5-10 anos. Essa maior expectativa de vida dos SEs em relação às baterias se deve ao fato de que nos SEs nenhuma ou insignificantes interconversões irreversíveis dos reagentes químicos dos eletrodos ou mudanças de fase irreversíveis estão envolvidas nos processos de carga e descarga (Inagaki *et al.*, 2010).

- c) **Alta eficiência:** A eficiência do ciclo de um SE é elevada (cerca de 95%) mesmo quando operando em taxas acima de 1 KW.Kg^{-1} .

Isto pode ser atribuído à pequena perda de energia na forma de calor e ao fato deste ser rapidamente removido durante cada ciclo (Miller e Burke, 2008).

- d) Longa vida de prateleira:** ao contrário da maioria das baterias recarregáveis que se deixadas na prateleira sem uso por meses serão degradadas e tornam-se inúteis devido à autodescarga e corrosão, os SEs podem permanecer por vários anos sem uso e ainda mantêm sua condição próxima à original (Burke, 2000).

- e) Ampla faixa de temperatura de funcionamento:** os SEs podem funcionar eficientemente em temperaturas extremamente altas ou baixas. A temperatura típica de funcionamento para supercapacitores está na faixa a partir de -40 a 70 °C.

- f) Compatibilidade ambiental:** em geral, SEs não contêm materiais tóxicos e seus materiais residuais são facilmente eliminados.

Embora SEs tenham muitas vantagens sobre as baterias, há algumas desvantagens, principalmente:

- a) Baixa densidade de energia:** os SEs disponíveis comercialmente fornecem apenas uma densidade de energia de 3-4 Wh.Kg⁻¹. A energia armazenada para a mesma massa de

material é cerca de 10 vezes menor nos SEs em comparação as baterias (Pandolfo & Hollenkamp, 2006).

A Figura 10 apresenta o Diagrama de Ragone o qual representa a densidade de energia *versus* densidade de potência para dispositivos de armazenamento de energia.

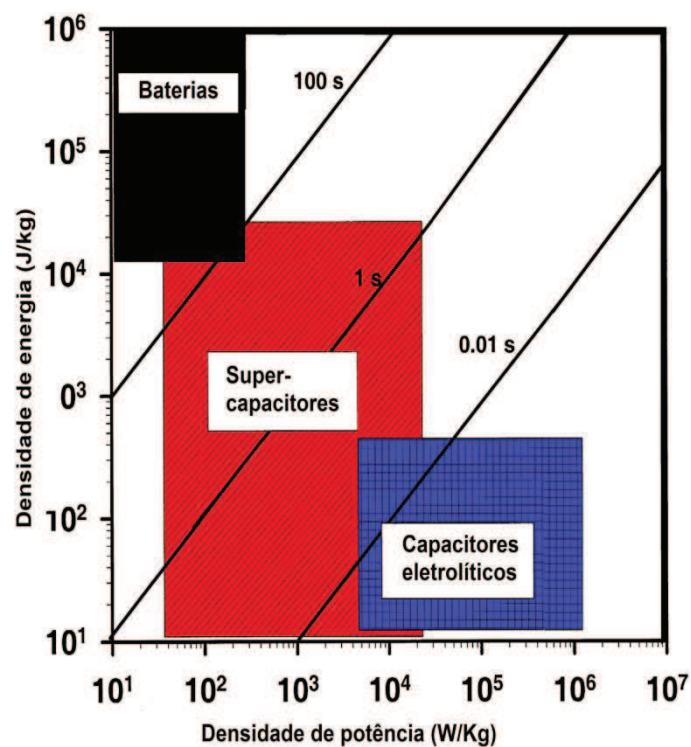




Figura 10: Diagrama de Ragone para dispositivos de armazenamento de energia (Adaptado de Christen e Carlen (2000)).

Em relação à densidade de energia e à densidade de potência, os SEs preenchem a lacuna entre as baterias e os capacitores convencionais (conhecidos por capacitores eletrolíticos) (Reddy e Reddy, 2003).

A Tabela 6 apresenta uma comparação entre supercapacitores eletroquímicos e capacitores convencionais.

Tabela 6: Principais diferenças entre os capacitores convencionais e os supercapacitores.

| | Capacitor convencional | Supercapacitor eletroquímico |
|---------------------------|---|---|
| Design |  |  |
| Capacitância | $1 \times 10^{-3} \text{ F}$ | 1000 F |
| Acúmulo de energia | Ws | Wh |

Fonte: Gassmann *et al.* (2003).

Comparando-se as características capacitivas entre capacitores convencionais e supercapacitores eletroquímicos, uma evolução nas propriedades eletroquímicas dos capacitores é evidente. Apesar disso, o custo das matérias primas e fabricação continuam a ser um dos maiores desafios para a comercialização de SEs.

Existem dois tipos de supercapacitores eletroquímicos: os supercapacitores eletrostáticos e os supercapacitores faradáicos. A diferença entre eles está no mecanismo de armazenamento de cargas. Enquanto que, nos supercapacitores eletrostáticos a acumulação de cargas elétricas ocorre de forma puramente física na interface eletrodo/eletrólito, nos supercapacitores faradáicos o armazenamento de cargas provém de reações redox do material (Roberts e Slade, 2010). A seguir é apresentada uma abordagem sobre esses tipos de supercapacitores.

2.5.1 Supercapacitores Eletrostáticos

Os supercapacitores eletrostáticos são também conhecidos por supercapacitores de dupla camada elétrica. O material que constitui o seu eletrodo não é eletroquimicamente ativo. Assim, não ocorre reação química sobre a superfície do eletrodo durante o processo de carga e descarga. Durante o processo de carga, os elétrons migram a partir do eletrodo negativo para o eletrodo positivo por um circuito externo. No eletrólito, os cátions difundem em direção ao eletrodo negativo, enquanto que os ânions propagam em direção ao eletrodo positivo. Durante a descarga, o processo inverso ocorre. Desse modo, a carga é armazenada na interface da dupla camada (Wang *et al.*, 2012), como pode ser visto na Figura 11.

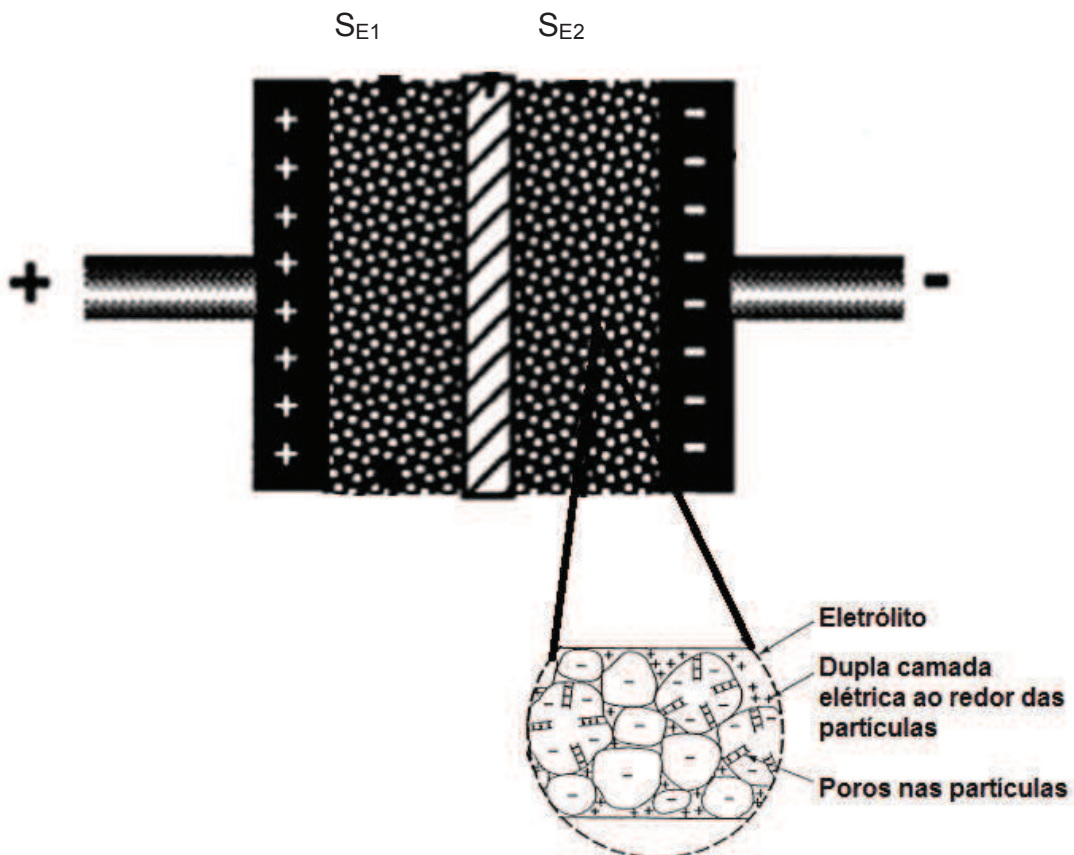
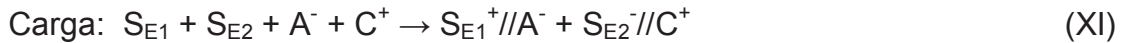


Figura 11: Princípio da dupla camada elétrica em supercapacitor eletrostático. (Adaptado de Wang *et al.*, 2012).

Representando a superfície dos eletrodos como S_{E1} e S_{E2} , o cátion como C^+ e o ânion como A^- e a interface eletrodo/eletrólito como //, a equação química que pode representar o processo de carga e descarga, pode ser expressa como:



Como demonstrado, o armazenamento das cargas elétricas num supercapacitor eletrostático se dá na interface eletrodo/eletrólito. Isto justifica a baixa densidade de energia dos supercapacitores eletrostáticos.

2.5.2 Supercapacitores Faradáticos

Os supercapacitores faradáticos são também chamados de pseudocapacitores. Neste tipo de supercapacitor, o material do eletrodo é eletroquimicamente ativo. Dessa forma, ao se aplicar um potencial a este tipo de supercapacitor, ocorre uma reação faradática (redox) sobre o material do eletrodo. Esta reação faradática é rápida e reversível e a carga envolvida atravessa a dupla camada resultando em uma corrente faradática (Reddy e Reddy, 2003).

Em razão de os supercapacitores faradáticos alcançarem uma capacitância 10-100 vezes maior do que à dos supercapacitores eletrostáticos (Xu *et al.*, 2010), os materiais faradáticos são os mais desejados.

Dentre os materiais que estão sujeitos às reações faradáticas são comumente utilizados em supercapacitores os polímeros condutores e vários óxidos

de metais de transição (Wen *et al.*, 2004). Os polímeros condutores que têm sido aplicados em supercapacitores são: a polianilina (PANI) (Ryu *et al.*, 2002), o polipirrol (PPy) (Clémente *et al.*, 1996), o politiofeno (PTh) (Arbizzani *et al.*, 2001) e os seus derivados correspondentes. Quanto aos óxidos, têm sido sugeridos para aplicação em supercapacitores: RuO₂ (Ahn *et al.*, 2006), MnO₂ (Jiang *et al.*, 2002), NiO (Patil *et al.*, 2008), IrO₂ (Hu *et al.*, 2002), SnO₂ (Miura *et al.*, 2004), V₂O₅ (Hu *et al.*, 2008), Co₂O₃ (Kandalkar, 2008) e MoO (Babakhani e Ivey, 2010).

De maneira geral, os requisitos para os óxidos metálicos serem aplicados em supercapacitores são: ser semicondutor; o metal poder existir em dois ou mais estados de oxidação e os prótons poderem intercalar livremente para a rede do óxido na redução (Conway, 1999).

Tendo em vista que, os supercapacitores eletroquímicos baseados em polímeros condutores frequentemente degradam-se notavelmente em menos de mil ciclos (Sharma *et al.*, 2008), os melhores materiais para esses eletrodos são os óxidos de metais de transição.

Dentre os óxidos metálicos, RuO₂ exibe a mais alta pseudocapacitância (até 700 F.g⁻¹) em eletrólitos aquosos, porém é tóxico e caro (Vargas *et al.*, 2011). O MnO₂ é considerado mais alternativo ao RuO₂ do ponto de vista de possuir menor custo, maior compatibilidade ambiental e maior abundância natural (Hou *et al.*, 2010).

2.6 MnO₂ COMO MATERIAL DE ELETRODO PARA SUPERCAPACITOR

Tipicamente, MnO₂ pode ser utilizado em eletrodos para supercapacitor de duas formas: para fabricar filmes finos (Pang *et al.*, 2011) ou

eletrodos compósitos (Cheng *et al.*, 2011). Visando-se aplicação em larga escala, onde alto carregamento de massa é necessário, é empregado eletrodo compósito. Para tal, geralmente, MnO_2 é misturado com um aglutinante e um aditivo condutor (Xu *et al.*, 2010). Como aglutinante normalmente se emprega fluoreto de polivilideno (PVDF) (Lu e Zhou, 2011) ou politetrafluoretileno (PTFE) (Gao *et al.*, 2011). Como aditivo condutor o mais utilizado é o negro de acetileno em pó, cuja função principal, segundo Ghaemi *et al.*, (2008), é aumentar o transporte de massa. Algumas vezes se associa grafite (Beaudrouet *et al.*, 2009) ao aditivo condutor, pois este melhora a condutividade do sistema como um todo.

O comportamento pseudocapacitivo do MnO_2 é atribuído a reações redox reversíveis em um sistema aquoso envolvendo troca de prótons e/ou cátions com o eletrólito. O processo redox é governado principalmente pela intercalação e desintercalação de cátions (equação XIII) e/ou prótons (equação XIV) do eletrólito para a matriz de MnO_2 , como mostrado nas equações (Subramanian *et al.*, 2006):



onde A^+ representa um cátion de metal alcalino: Li^+ , Na^+ , K^+ .

Neste ponto é importante destacar que, quanto menos vacâncias do cátion houver na rede cristalina do MnO_2 , maior a porosidade do MnO_2 e isto facilita o processo de intercalação/desintercalação do próton e/ou cátion.

2.7 FATORES FÍSICOS-QUÍMICOS QUE INFLUENCIAM A CAPACITÂNCIA DE MnO₂

2.7.1 Estrutura Cristalina

Estruturas de MnO₂ que cristalizam formando túneis (α , β e γ) ou lamelas (δ) podem ter facilitado o processo de intercalação/desintercalação de cátions. Entretanto, outros fatores físicos que serão abordados a seguir se sobressaem.

2.7.2 Cristalinidade

Quanto maior a cristalinidade do material maior a sua condutividade elétrica. Porém, o aumento da cristalinidade leva a uma diminuição na sua área superficial específica e na abertura dos seus poros. Se a cristalinidade é demasiadamente elevada, a reação de protonação do MnO₂ fica limitada. Tendo em vista que MnO₂ pode ter sua cristalinidade aumentada pelo aumento da temperatura de calcinação, para se alcançar uma condutividade ótima se faz necessário ajustar a temperatura de calcinação (150-400 °C) (Wei *et al.*, 2007).

2.7.3 Área Superficial Específica e Estrutura de Poros

Normalmente, com o aumento da área superficial a capacitância

específica do MnO_2 aumenta significativamente. Isto decorre pelo fato que, com o aumento da área superficial há mais sítios ativos para as reações redox (Devaraj e Munichandraiah, 2007). Eletrodos porosos podem oferecer mais canais para o eletrólito reduzindo assim a polarização eletroquímica. Também, eletrodos altamente porosos podem ter seu estresse interno – gerado nos processos de carga e descarga – facilmente aliviado. Assim, uma maior porosidade favorece a estabilidade do eletrodo nas ciclagens (Chang *et al.*, 2009).

Destaca-se que, enquanto a área superficial específica pode ser aumentada pela redução do tempo de reação da síntese, o tamanho dos poros pode ser aumentado pelo uso de aditivos surfactantes como brometo de cetiltrimetilamônio (CTBA) (Yang *et al.*, 2007).

2.7.4 Morfologia das partículas

A morfologia das partículas está estreitamente relacionada à área superficial específica. Logo, a morfologia do MnO_2 desempenha um papel importante na sua performance eletroquímica (Beaudrouet *et al.*, 2009). A morfologia de MnO_2 pode ser controlada, normalmente, pela alteração das condições da reação de síntese ou pela mudança de método de síntese.

2.7.5 Grau de hidratação

O fator químico que mais influencia a capacitância específica do MnO_2 é o grau de hidratação do óxido. Acredita-se que, a água fisicamente ligada

ajuda no transporte de íons do eletrólito. Se esta água for removida por tratamento térmico - o que pode ocorrer em temperaturas de até 200 °C - resultará em uma condutividade iônica ruim e, portanto, perda da capacitância (Reddy e Reddy, 2004).

2.7.6 Quantidade de material ativo

Além das características físico-químicas do MnO_2 , a quantidade deste no eletrodo (mg.cm^{-2}) influencia de forma significativa a capacitância do MnO_2 . Como consequência do aumento da quantidade de MnO_2 por cm^2 no eletrodo a espessura da camada de MnO_2 no eletrodo aumenta e a capacitância específica diminui (Zhou *et al.*, 2006). Isto ocorre, pois, com o aumento da camada de MnO_2 no eletrodo: o acesso do eletrólito aos sítios ativos da superfície é dificultado; há aumento da resistência devido ao prolongamento do caminho de transporte para a difusão de íons e a condutividade eletrônica diminui (Toupin *et al.*, 2004).

Como exposto, o armazenamento de carga do MnO_2 depende das suas características físico-químicas. Estas são influenciadas pelas desordens e defeitos estruturais e estes, por sua vez, pelas condições da síntese. Logo, os procedimentos da síntese são o fator determinante para se aumentar a capacitância do MnO_2 . Diante disto, o primeiro passo para se conseguir êxito no aumento da capacitância do MnO_2 , consiste em se adotar um método de síntese, que possibilite o controle das desordens e defeitos estruturais. Neste sentido, o método poliol se destaca.

Conforme já explicado, o método poliol leva a obtenção de partículas metálicas. Tendo em vista isto, nós modificamos este método com adição de agente oxidante (HNO_3) para se obter partículas de óxido. Estudos preliminares mostraram

que nas condições testadas neste trabalho não foi possível obter MnO_2 diretamente pelo método polioli modificado. A digestão ácida é utilizada em conjunto com o método polioli modificado para se conseguir a fase MnO_2 .

3 OBJETIVO GERAL

Sintetizar a forma γ do MnO_2 a partir da digestão ácida de Mn_3O_4 preparado por um método poliol modificado.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar o Método Poliol pela adição de ácido nítrico concentrado ao meio reacional para se obter Mn_3O_4 nanoestruturado;
- Obter a forma γ do MnO_2 a partir do Mn_3O_4 pela digestão ácida deste, realizada em solução de H_2SO_4 1 mol.L^{-1} , mantida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h, sob agitação magnética.
- A partir dos dados obtidos por difratometria de raios X, aplicar o modelo de Chabre e Pannetier para se determinar a quantidade da desordem de De Wolff e de *microtwinning* na estrutura do MnO_2 .
- Caracterizar as morfologias dos óxidos de manganês sintetizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão;
- Montar eletrodos compósitos com $\gamma\text{-MnO}_2$ utilizando como coletor de corrente espuma de níquel. Recobrir $0,5 \text{ cm}^2$ da área da espuma de níquel com uma suspensão constituída em massa por 70% de MnO_2 , 15% de negro de acetileno, 10% de grafite em pó e 5% de fluoreto de polivilideno (PVDF) em pó, preparada com dimetilformamida (DMF).

- Estudar as características capacitivas dos eletrodos compósitos por meio de voltametrias cíclicas realizadas em eletrólito de Na_2SO_4 .
- Avaliar a influência da concentração do eletrólito (0,1 e 1,0 mol.L⁻¹), do pH deste (de 3 a 7) e da velocidade de varredura (2 a 100 mV.s⁻¹) sobre a capacitância específica do MnO_2 .
- Avaliar a estabilidade dos eletrodos com $\gamma\text{-MnO}_2$ frente aos testes de carga-descarga sob altas densidades de corrente (2 e 1 A.g⁻¹) e baixas densidades de corrente (0,2 e 0,5 A.g⁻¹), ciclando 1000 ciclos em altas densidades de corrente e 200 ciclos em baixa densidade de corrente.
- Investigar por voltametrias cíclicas e espectroscopia de impedância eletroquímica, o efeito do carregamento de massa de MnO_2 no eletrodo (de 0,4 a 4,9 mg.cm⁻²) sobre a capacitância específica do MnO_2 .
- Comparar as caracterizações do $\gamma\text{-MnO}_2$ com as do dióxido de manganês eletrolítico comercial.
- Estudar a influência das desordens e dos defeitos estruturais em MnO_2 sobre a atividade eletroquímica, a partir do estudo comparativo entre γ e $\epsilon\text{-MnO}_2$.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A preparação dos óxidos foi realizada na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF) em Presidente Prudente-SP.

A síntese de nanopartículas da fase γ -MnO₂ foi realizada em duas etapas:

1° Etapa – Síntese do precursor: O Método Poliol Modificado (MPM) foi utilizado para sintetizar Mn₃O₄, o qual foi utilizado como precursor da fase γ -MnO₂.

2° Etapa – Digestão ácida do precursor: o precursor obtido na etapa anterior foi submetido por 10 h a um tratamento ácido em solução de H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹ à 80 °C.

4.1 SÍNTESE DO PRECURSOR DA FASE γ -MnO₂ VIA MPM

Todos os reagentes utilizados na síntese do precursor apresentaram grau de pureza analítica (P.A). A quantidade de Mn(NO₃)₂.4H₂O utilizada na síntese do precursor da fase γ -MnO₂ foi encontrada por meio de cálculos estequiométricos, visando-se obter uma batelada de óxido preparado igual a 100 g.

A Figura 12 apresenta as etapas da síntese do precursor da fase γ -MnO₂ através do MPM.

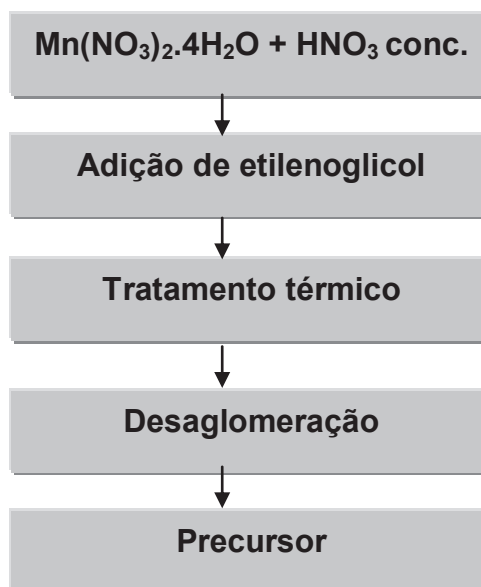


Figura 12: Etapas da síntese do precursor através do MPM.

A dissolução do $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi realizada em capela de exaustão por meio de ácido nítrico concentrado. Com a adição de ácido nítrico formou-se uma solução de cor marrom-avermelhada. Após a dissolução do $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, foi adicionado ao sistema etilenoglicol, na proporção de duas partes deste para 1 parte de HNO_3 . Para elevar a temperatura do sistema fez-se o uso de um agitador magnético com aquecimento. Agitou-se o sistema com bastão de vidro até a liberação total de NO_2 , identificada pela cor castanho-avermelhada deste. Após a decomposição completa do grupo NO_3^- , o gel formado no béquer (Figura 13) foi submetido a um tratamento térmico. As etapas do tratamento térmico representadas na Figura 14, foram adotadas em razão da otimização dos principais parâmetros do tratamento térmico (temperatura, tempo e tipo de atmosfera), a qual foi feita pelo grupo do LaCCeF para outros óxidos.

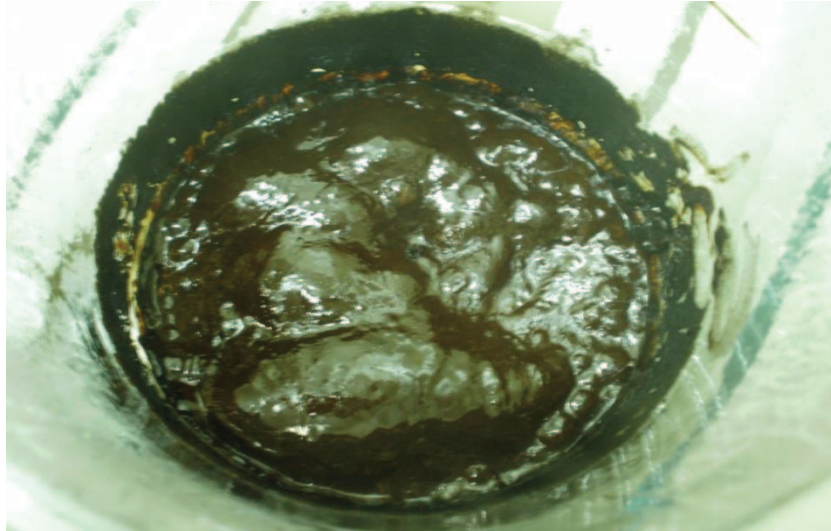


Figura 13: Imagem do gel formado após reação sob aquecimento entre: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, HNO_3 e etilenoglicol.

O tratamento térmico foi realizado em um forno do tipo câmara com capacidade de 3L, da marca INTI. Foi executado sob atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme esquema da Figura 14. Ensaios prévios demonstraram que, se a decomposição da fração orgânica do material ocorrer sob atmosfera oxidante, a autocombustão do material ocorre. Assim, justifica-se o emprego de atmosfera inerte.

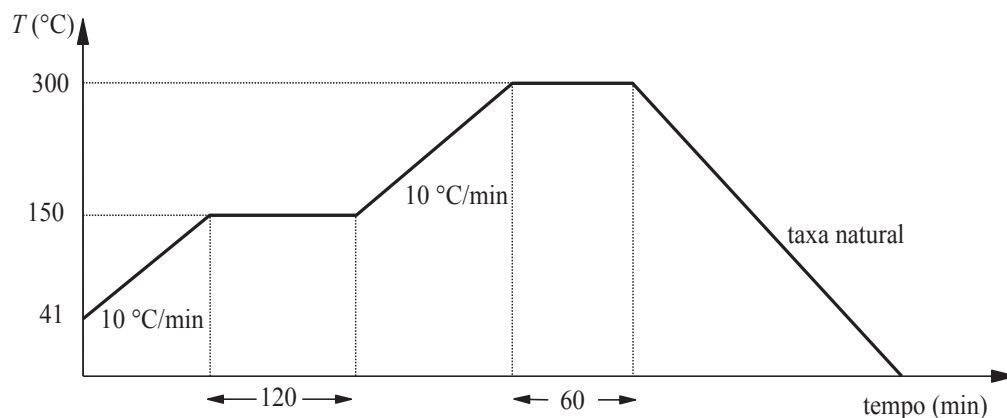


Figura 14: Esquema do tratamento térmico ao qual foi submetido o gel obtido pelo MPM.

Primeiramente, a partir da temperatura ambiente elevou-se a temperatura até 150 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, mantendo-se a temperatura de 150 °C por 120 minutos. Num segundo momento, elevou-se a temperatura de 150 °C até 300 °C, com taxa de aquecimento igual a da etapa anterior, mantendo-se a temperatura de 300 °C por 60 minutos. O resfriamento, sob atmosfera de nitrogênio, foi executado de forma natural sem controle da taxa de resfriamento. O precursor obtido (Figura 15) foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira de malha 325 mesh. Após as etapas de maceração e peneiramento, o pó passou a exibir um aspecto fino e homogêneo, designado de amostra Precursora.



Figura 15: Imagem do precursor obtido após calcinação a 300 °C do gel preparado pelo MPM.

4.2 ESTUDO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS DE SÍNTESE

No presente trabalho dois parâmetros de síntese foram considerados, a saber: temperatura e tipo de atmosfera de calcinação. Tal estudo foi realizado visando avaliar a influência dos parâmetros investigados sobre as

características estruturais, texturais e morfológicas dos óxidos de manganês sintetizados pelo Método Poliol Modificado. As temperaturas consideradas neste estudo foram: 350 °C; 400 °C e 450 °C.

4.3 DIGESTÃO ÁCIDA DO PRECURSOR

A Figura 16 apresenta as etapas da digestão ácida do precursor da fase γ -MnO₂.

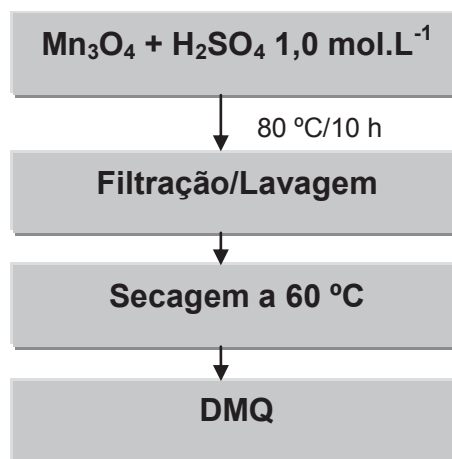


Figura 16: Etapas da digestão ácida do precursor da fase γ -MnO₂.

O processo de digestão ácida do Mn₃O₄ foi realizado totalmente em capela de exaustão. Inicialmente, fazendo-se uso de um agitador magnético com aquecimento, uma solução de H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹ foi pré-aquecida a 60 °C. Na sequência, o Mn₃O₄ foi introduzido à solução de H₂SO₄ pré-aquecida, na proporção 1:10(m/v). O sistema foi mantido a 80 °C e sob agitação por 10 horas. A suspensão formada foi filtrada, lavada com água destilada até que a água resultante da lavagem fosse incolor e o sólido foi seco em ar a 60 °C até secagem completa. A

amostra obtida foi designada de DMQ.

Para fins de comparação com o dióxido de manganês químico sintetizado, dióxido de manganês eletrolítico (DME) disponível comercialmente (JB Química Indústria e Comércio LTDA) foi caracterizado e seus dados são apresentados juntamente com os da amostra DMQ.

4.4 FABRICAÇÃO DOS ELETRODOS DE MnO_2

A Figura 17 apresenta através de fluxograma as etapas seguidas para fabricação dos eletrodos compostos de MnO_2 , os quais foram utilizados nas caracterizações eletroquímicas.

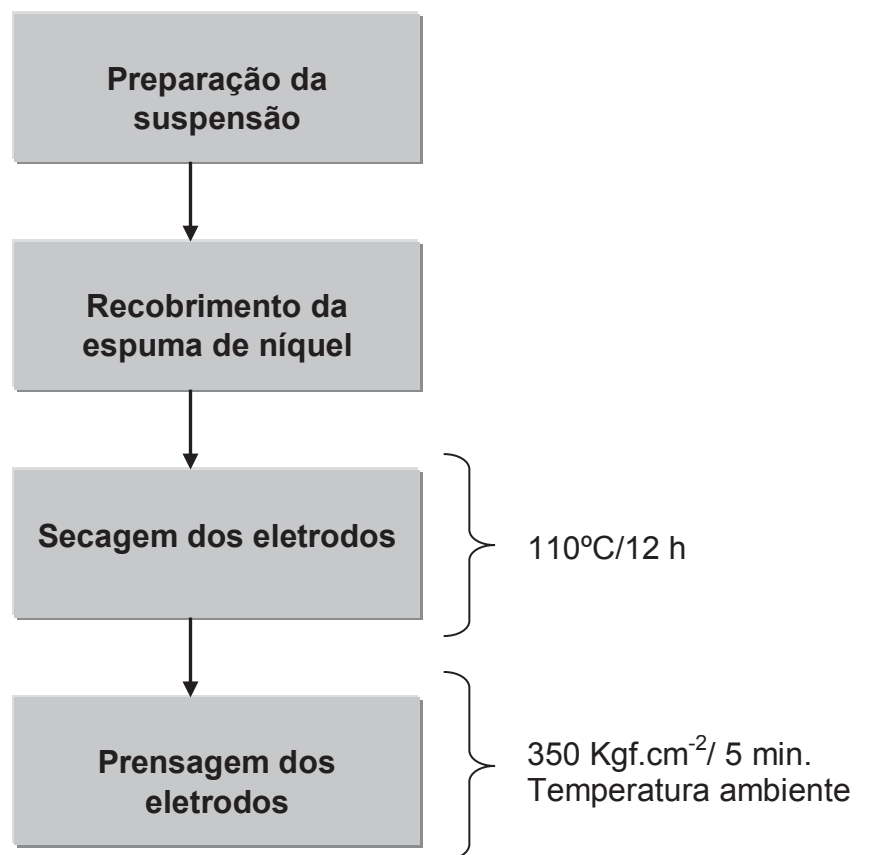


Figura 17: Etapas da fabricação dos eletrodos compostos de nano- MnO_2 .

A suspensão foi formada utilizando-se como solvente N,N-dimetilformamida (DMF) e foi constituída por MnO₂ (DMQ ou DME), negro de acetileno, grafite em pó e PVDF em pó. A proporção em massa destes componentes foi: 70, 15, 10 e 5%, respectivamente. Estas proporções foram adotadas em função da otimização da formulação do compósito realizado por Staiti e Lufrano (2009). A quantidade utilizada de cada constituinte da suspensão está listada na Tabela 7. A quantidade de DMF utilizada foi escolhida em razão de um estudo de otimização realizado.

Tabela 7: Composição da suspensão utilizada para recobrir a espuma de níquel.

| Constituinte | % (em massa) | Quantidade (g) |
|--------------------|--------------|----------------|
| MnO ₂ | 70 | 0,1750 |
| Negro de acetileno | 15 | 0,0375 |
| Grafite | 10 | 0,0250 |
| PVDF | 5 | 0,0125 |
| DMF | - | 2,5 mL |

O PVDF foi dissolvido no DMF, em temperatura ambiente, sob agitação ultrassônica, por 10 minutos. A mistura resultante incolor foi chamada de aglutinante. Na sequência, os demais pós (MnO₂, negro de acetileno e grafite) foram homogeneizados em almofariz de ágata e então, adicionados ao recipiente contendo o aglutinante. Este sistema (contendo o aglutinante + pós), foi mantido em temperatura ambiente, sob agitação ultrassônica por 6 horas. Este tempo foi escolhido em função de ensaios prévios de otimização deste parâmetro. A suspensão formada apresentou coloração preta.

Como substrato metálico para a confecção dos eletrodos compósitos foi utilizado espuma de níquel, a qual foi adquirida da empresa MarkeTech Internacional. As especificações da espuma disponibilizadas pelo fornecedor são as seguintes: Espessura: 1,5 mm; Densidade de área superficial: 500 g.cm^{-2} ; Porosidade: 95%; Tamanho do poro: 40 ppcm (100 ppi).

A Figura 18 apresenta a imagem obtida por MEV da espuma de níquel (da forma como foi adquirida, sem nenhum tratamento da superfície). Confirma-se que se trata de uma estrutura com elevada porosidade.

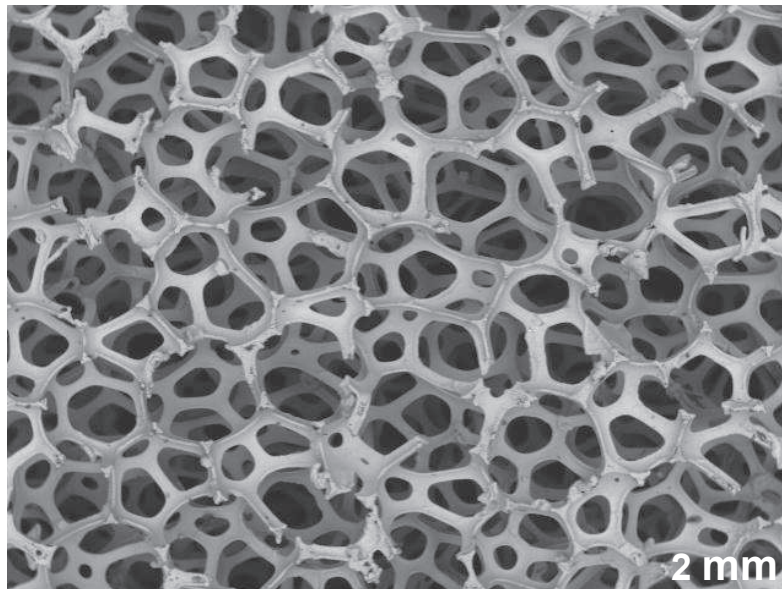


Figura 18: Imagem da espuma de níquel obtida por MEV. Obtenção da imagem com aumento de 500 X.

A espuma de níquel foi cortada em dimensões de 3,5 cm X 0,5 cm e antes de ser utilizada foi submetida a um tratamento para remoção de resíduos oleosos e ativação da superfície. Para remoção dos resíduos foi utilizado acetona P.A e para a ativação da superfície foi empregado $\text{HCl } 3 \text{ mol.L}^{-1}$. A preparação da superfície da espuma metálica foi realizada conforme os procedimentos descritos

por Yang *et al.* (2006). Após a secagem dos substratos metálicos, a massa dos mesmos foi medida (balança analítica Shimadzu modelo AUW220D) e registrada, visando o controle da massa do material ativo a ser depositado no substrato na etapa seguinte.

A suspensão foi impregnada na espuma de níquel previamente tratada fazendo-se uso de um pincel. Ambos os lados da espuma foram recobertos, sendo que, a área geométrica da espuma de níquel que foi recoberta pela suspensão foi de $0,5 \text{ cm}^2$. Os substratos metálicos com o material ativo impregnado foram designados de eletrodos compósitos e foram deixados em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas para evaporação do solvente. Após secagem, as massas dos eletrodos compósitos foram checadas para se calcular – por diferença da massa do substrato antes do recobrimento - a massa do material ativo no eletrodo. Por último, os eletrodos compósitos foram prensados a 350 kgf.cm^{-2} durante 5 minutos para se reduzir a espessura da espuma de níquel para cerca de 20% da espessura inicial, conforme mencionado por Li *et al.* (2008).

A Figura 19 apresenta uma imagem de um eletrodo compósito obtida após a etapa de prensagem.

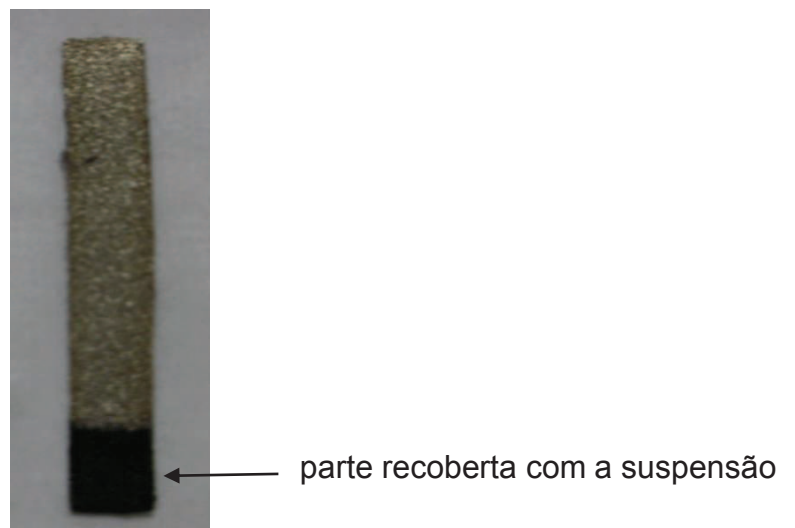


Figura 19: Design dos eletrodos compósitos após todas as etapas de preparação.

4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Todas as amostras dos óxidos de manganês foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X visando principalmente análise qualitativa da fase formada. Os padrões de difração foram obtidos em modo de varredura, utilizado um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000. A radiação utilizada foi $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$).

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado a partir dos tamanhos de cristalitos calculados para cada pico de difração individual do difratograma, com base na equação de Scherrer (Eq.1) (Guinier, 1994) fazendo-se uso do pacote de programas Jade 8 (Jade 8 Plus, 2007).

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (1)$$

Onde: D é o tamanho do cristalito; β é a largura à meia altura do pico de difração em questão; K é a constante relacionada ao fator da forma da reflexão e cujo valor adotado para pós é $k = 0,9$; O valor utilizado para λ foi $1,54060 \text{ \AA}$ em razão da radiação utilizada.

4.5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A medida de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral utilizado foi de 4000–400 cm^{-1} . As amostras de óxidos de manganês foram dispersas em KBr na proporção em massa de 1:100.

4.5.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de MnO_2 foram obtidos a partir dos pós utilizando um espectrômetro Raman portátil da marca DeltaNu com fonte de laser de 532 nm e resolução espectral de 8 cm^{-1} . Para remover os ruídos de fundo foi utilizado o programa DeltaNu.

4.5.4 Microscopia Eletrônica

Para a investigação das morfologias das partículas dos óxidos de manganês estudados foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Shimadzu SS 550) e um microscópio eletrônico de transmissão (MET) (JEOL EXII 1200). Para a obtenção das imagens por MEV, as amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro.

4.5.5 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A distribuição de tamanho das partículas dos óxidos de manganês foi determinada pela técnica de DLS. O equipamento utilizado foi um Nanotracs NAS 35, cujo feixe de detecção de partículas foi a partir de 0,8 a 6500 nm. Os nanopós foram dispersos em água e os resultados apresentados foram obtidos a partir da média de três medidas.

4.5.6 Fisorção

Um analisador da marca Micromeritics modelo ASAP 2000 foi utilizado para se determinar a área superficial específica e a porosidade das amostras. Antes da realização das medidas, as amostras foram secas a 100 °C e degaseificadas a uma pressão menor que 1 Pa. Os dados foram analisados de acordo com o procedimento padrão proposto por Brunauer *et al.* (1938) conhecido como teoria B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller).

4.5.7 Termogravimetria

O comportamento térmico dos óxidos de manganês foi avaliado utilizando-se um equipamento Seiko Exstar 6000. Utilizou-se um porta-amostra de platina. O tipo da atmosfera da medida, bem como a taxa de aquecimento utilizada variou dependendo da amostra e será especificada adiante.

4.5.8 Análise Química

A quantidade de oxigênio disponível em termos de MnO_2 (%) foi estimada por titulação redox com KMnO_4 (Vogel, 1961). O teor total de manganês (Mn%) foi determinado por espectroscopia de absorção atômica, após dissolução em água régia.

4.5.9 Eletroquímica

Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando-se de uma cela convencional de três eletrodos e um único compartimento contendo solução aquosa de Na_2SO_4 0,1–1,0 mol.L⁻¹. Os eletrodos compósitos foram utilizados como eletrodo de trabalho. Uma lâmina de platina com área de 1 cm² foi utilizada como um contra eletrodo e o eletrodo de referência foi Ag/AgCl. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, sem desaerar o eletrólito. Previamente ao início das medidas, o eletrodo de trabalho foi deixado em contato com o eletrólito por 30 minutos. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da marca Omnimetra Instrumentos modelo PG39 ou em um potenciostato/galvanostato da marca Autolab modelo FRA 2 μ Type III.

4.5.9.1 Voltametria Cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas na faixa de

potencial de 0,0 a 0,9 V *versus* Ag/AgCl em velocidades de varredura de 2-100 mV.s⁻¹. Esta janela de potencial foi definida em razão de estudos prévios. A capacitância específica (C_{es}) foi calculada a partir das curvas voltamétricas utilizando a área integrada da curva voltamétrica, como segue:

$$C_{es} = \frac{\int IdV}{m \times v \times \Delta V} = \frac{Q}{m \times \Delta V} \quad , \quad (2)$$

onde Q representa a carga, I representa a corrente, v representa a velocidade de varredura, m representa a massa do material ativo (MnO₂) e ΔV representa a largura da janela de potencial.

4.5.9.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas após cada 50 ciclos de carga e descarga realizados a 0,5 A.g⁻¹ e após cada 200 ciclos de carga e descarga realizados a 2,0 A.g⁻¹. A faixa de frequência considerada neste estudo foi de 50 KHz a 1 Hz.

4.5.9.3 Cronopotenciometria Galvanostática

As medidas galvanostáticas foram realizadas utilizando-se diferentes correntes: 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 A.g⁻¹. As capacitâncias galvanostáticas foram calculadas com base na seguinte relação:

$$C = \frac{I t}{m \times \Delta V} \quad (3)$$

Onde I se refere a corrente de carga e t ao tempo de carga.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS SINTETIZADOS VIA MPM

5.1.1 Influência da Temperatura e do tipo da atmosfera de Calcinação

5.1.1.1 Aspectos Estruturais: DRX

A Figura 20 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) dos óxidos de manganês sintetizados pelo MPM e calcinados em temperaturas distintas.

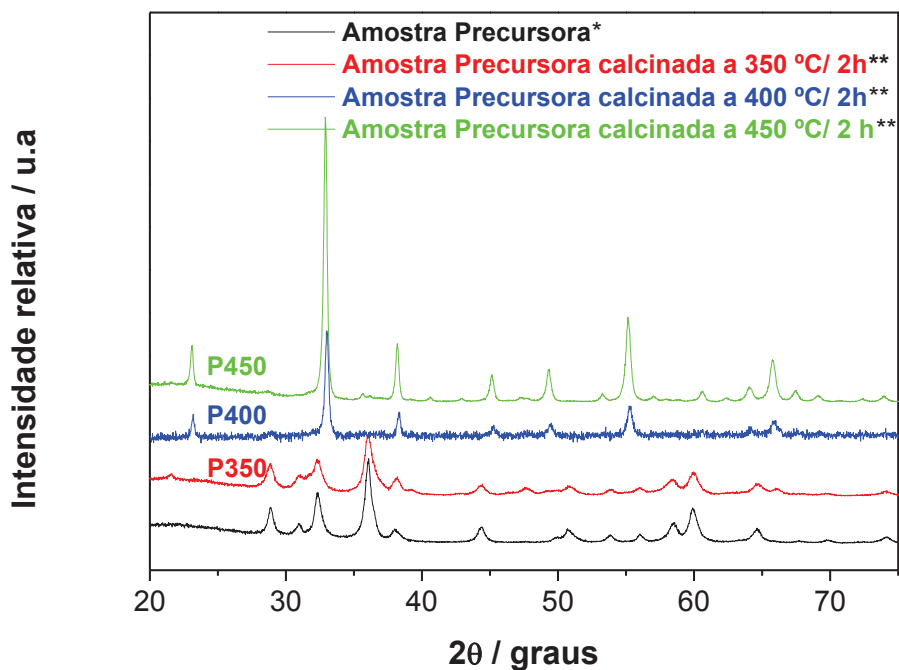


Figura 20: DRX dos óxidos de manganês sintetizados pelo MPM e calcinados em distintas

temperaturas. *= obtida a partir do gel MPM calcinado até 300°C sob atmosfera de N₂; **= sob atmosfera de O₂.

A Figura 20 apresenta diferentes picos nos difratogramas em função da temperatura de calcinação. A seguir, cada um dos difratogramas é analisado separadamente.

A Figura 21 apresenta o DRX da fase formada após o gel preparado pelo MPM ser tratado termicamente até 300 °C/1 h, sob atmosfera de nitrogênio e apresenta a indexação do DRX com a ficha JCPDS correspondente.

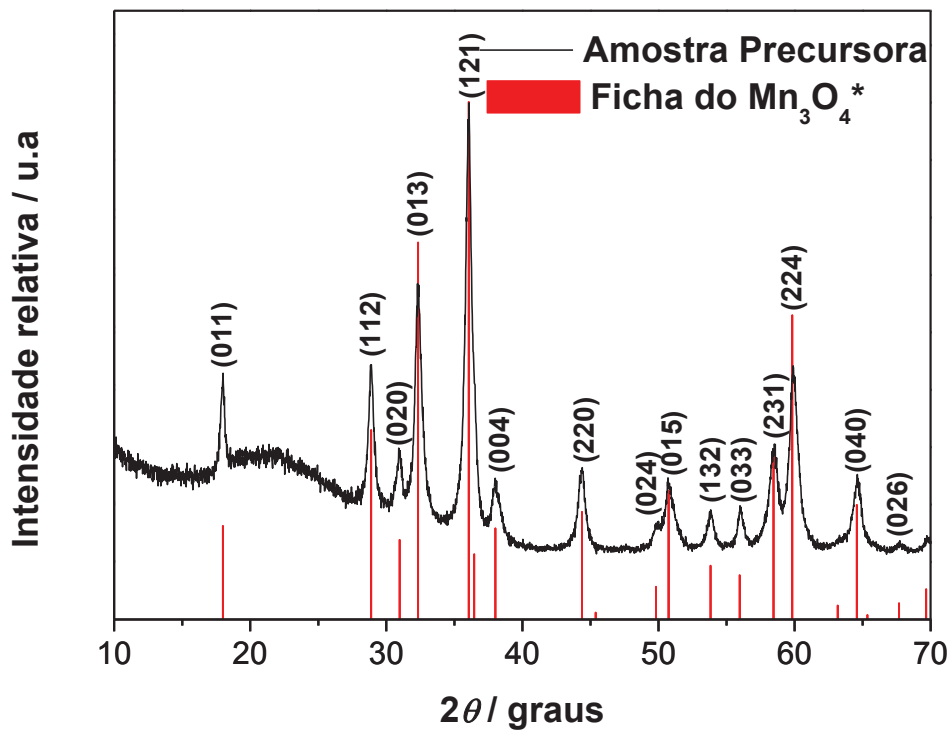


Figura 21: DRX da fase Mn₃O₄ obtida após tratamento térmico do gel preparado pelo MPM até 300 °C/1h, sob atmosfera de nitrogênio e sua indexação com a ficha JCPDS n° 24-0734.

*JCPDS n°: 24-0734

Todas as linhas de difração puderam ser indexadas com as do padrão de difração correspondente a fase tetragonal do Mn_3O_4 . Como pode ser constatado na Figura 21 e na Tabela 8, todas as linhas de difração estão em concordância com as linhas correspondentes da Ficha JCPDS nº 24-0734. Dessa forma, a amostra designada Precursora foi constituída unicamente pela fase Mn_3O_4 .

Tabela 8: Planos atômicos (h k l) dos principais picos do DRX da amostra Precursora, ângulo de difração experimental, da ficha JCPDS nº 24-0734 e diferença entre estes dois valores.

| Plano (h k l) | Posição experimental em 2θ (graus) | Posição da Ficha JCPDS em 2θ (graus) | Diferença em 2θ (graus) |
|---------------|---|---|--------------------------------|
| (011) | 18,00 | 18,00 | 0,00 |
| (112) | 28,88 | 28,88 | 0,00 |
| (020) | 30,98 | 30,98 | 0,00 |
| (013) | 32,34 | 32,33 | 0,01 |
| (121) | 36,08 | 36,05 | 0,03 |
| (004) | 38,02 | 38,02 | 0,00 |
| (220) | 44,40 | 44,38 | 0,02 |
| (024) | 49,84 | 49,82 | 0,02 |
| (015) | 50,70 | 50,74 | -0,04 |
| (132) | 53,82 | 53,81 | 0,01 |
| (033) | 56,00 | 55,96 | 0,04 |
| (231) | 58,46 | 58,45 | 0,01 |
| (224) | 59,84 | 59,83 | 0,01 |
| (116) | 63,18 | 63,17 | 0,02 |
| (040) | 64,58 | 64,56 | 0,02 |
| (026) | 67,66 | 67,66 | 0,00 |

Como relatado nos procedimentos experimentais deste trabalho, apenas espécies Mn^{2+} foram introduzidas na mistura de reação. Logo, é notório que, ocorreu oxidação parcial dos cátions Mn^{2+} para formar a fase $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$. Propõe-se que, os íons NO_3^- agiram no meio reacional como agente oxidante

levando a formação de NO_2 , o que pode ser constatado durante a síntese pela liberação de gás com cor característica de NO_2 .

Um possível mecanismo da formação de Mn_3O_4 a partir de espécies Mn^{2+} em meio polioliol foi proposto por Rhadfi e seus colaboradores (2012) e encontra-se resumido na Figura 22.

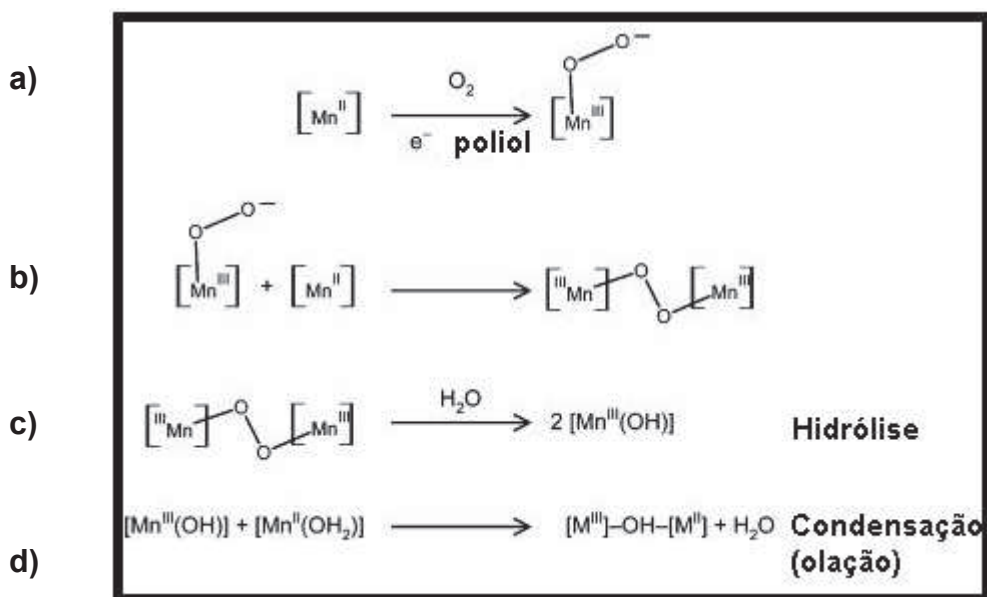


Figura 22: Mecanismo para a formação de Mn_3O_4 a partir de Mn^{2+} , polioliol e O_2 . $[\text{Mn}]$ representa o complexo de manganês incluindo os ligantes que fazem parte da esfera de coordenação do metal. Adaptado de Rhadfi *et al.* (2012).

Conforme a Figura 22, os autores acima citados propõem que, o mecanismo de formação de Mn_3O_4 em meio polioliol envolve a oxidação parcial das espécies Mn^{2+} por moléculas de oxigênio (O_2) (a). A partir desta oxidação se formam espécies de peroxo-manganês. Na sequência se formam complexos com Mn^{3+} (b) os quais reagem com moléculas de água e formam $2[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OH})]$ (c). A reação destas espécies com $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH}_2)]$, segundo os autores ocorre por olação e, assim, leva à

fase final de $Mn^{2+}(Mn^{3+})_2O_4$ (d).

A Tabela 9 apresenta o diâmetro médio dos cristalitos estimado pela equação de Scherrer a partir dos dados do DRX para a amostra Precursora e apresenta os diâmetros médios de cristalitos de Mn_3O_4 que têm sido relatados na literatura.

Tabela 9: Comparação dos diâmetros médios dos cristalitos (D) para Mn_3O_4 preparado por diferentes métodos de síntese.

| Referência | D (nm) | Método |
|---------------------------------|------------|--|
| Este trabalho | 6,8 | Poliol modificado com adição de HNO_3 |
| Baykal <i>et al.</i> (2010) | 6,0 | Poliol modificado com adição de $C_{16}H_{34}O_4$ + $C_{12}H_{10}O$ + PVP* |
| Rhadfi <i>et al.</i> (2012) | 6,6 a 12,3 | Poliol modificado com adição de H_2O |
| Larcher <i>et al.</i> (2003) | 8,1 | Poliol modificado com adição de $LiOH$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ |
| Gunay <i>et al.</i> (2012) | 10 a 15 | Poliol modificado com adição de H_2O |
| Wang <i>et al.</i> (2012) | 4,0 | Solvotermal |
| Sankar <i>et al.</i> (2012) | 18 | Irradiação por micro-ondas |
| Davar <i>et al.</i> (2010) | 20 | Decomposição térmica |
| Han <i>et al.</i> (2006) | 22 | Decomposição térmica |
| Salavati-Niasari (2008) | 25 | Decomposição térmica |
| Gao <i>et al.</i> (2011) | 30 | Precipitação |
| Mehdizadeh <i>et al.</i> (2012) | 34 | Hidrotermal |
| Xing <i>et al.</i> (2011) | 36 | Precipitação |
| Dhaouadi <i>et al.</i> (2012) | 50 | Precipitação |
| Dhaouadi <i>et al.</i> (2010) | 60 | Hidrotermal |

*= polivinilpirrolidona

Como pode ser verificado na Tabela 9, o diâmetro médio dos cristalitos do Mn_3O_4 preparado pelo MPM é comparável aos que têm sido relatados para Mn_3O_4 obtido por outras rotas de síntese polioliol, porém menor do que o que se obtém por outros métodos: solvotermal, decomposição térmica, precipitação e

hidrotermal.

Comparado com outros métodos de forma geral, o método Poliol permite obter cristalitos com o menor diâmetro médio. Isto pode ser atribuído ao fato do poliol atuar como agente quelante na reação de síntese. Como resultado desta quelação, de acordo com Feldmann (2003), o crescimento do cristalito é limitado.

Considerando o fato de que, no método poliol o diâmetro médio das partículas pode ser orientado pelo controle de algumas condições da síntese, na Tabela 10 são apresentados os principais fatores da reação de síntese os quais influenciam no diâmetro médio dos cristalitos.

Tabela 10: Principais parâmetros do método poliol que influenciam no diâmetro médio dos cristalitos.

| Referência | Reagentes | Temperatura (°C) | Tempo (h) | Massa* (g) |
|-----------------------------|--|------------------|-----------|------------|
| Este trabalho | - Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O - HNO ₃ - EG** | 180 | 0,25 | 86,618 |
| Rhadfi <i>et al.</i> (2012) | - Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O - DEG*** | 100 | 0,08 a 16 | 0,900 |
| Feldman (2003) | - MnCl ₂ .4H ₂ O - DEG*** - NaOH 5 mol.L ⁻¹ | 180 | 2 | 1,390 |
| Gunay <i>et al.</i> (2012) | - Mn(acac) ₃ - PEG400**** ou - PEG10000**** | 230-250 | 4 | 17,764 |
| Sicard <i>et al.</i> (2010) | - Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O - DEG*** | 100 | 0,17 a 16 | 3,064 |
| Zhao <i>et al.</i> (2011) | - MnCl ₂ .4H ₂ O - DEG*** - NaOH | 180 | 2 | ~0,100 |

* Quantidade da fonte precursora de Mn.

** EG= etilenoglicol

*** DEG= dietilenoglicol

****PEG= polietilenoglicol

Levando-se em consideração a quantidade da fonte precursora de Mn apresentado na Tabela 10, a rota polioliol proposta neste trabalho apresenta como principal vantagem a rapidez da reação de síntese. Isto pode ter sido favorecido em razão da rota proposta utilizar um aditivo oxidante com o mesmo ânion do sal precursor de Mn. Além disso, a rota proposta aqui possibilita preparar grande quantidade de material por batelada.

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X da amostra P350, a qual foi calcinada a 350 °C/2h sob atmosfera de oxigênio (1L.min⁻¹). Também, apresenta a indexação do DRX com a ficha JCPDS correspondente. A atmosfera de oxigênio foi utilizada, visando-se avaliar a possibilidade do Mn₃O₄ transformar-se a MnO₂, pela ação de atmosfera oxidante.

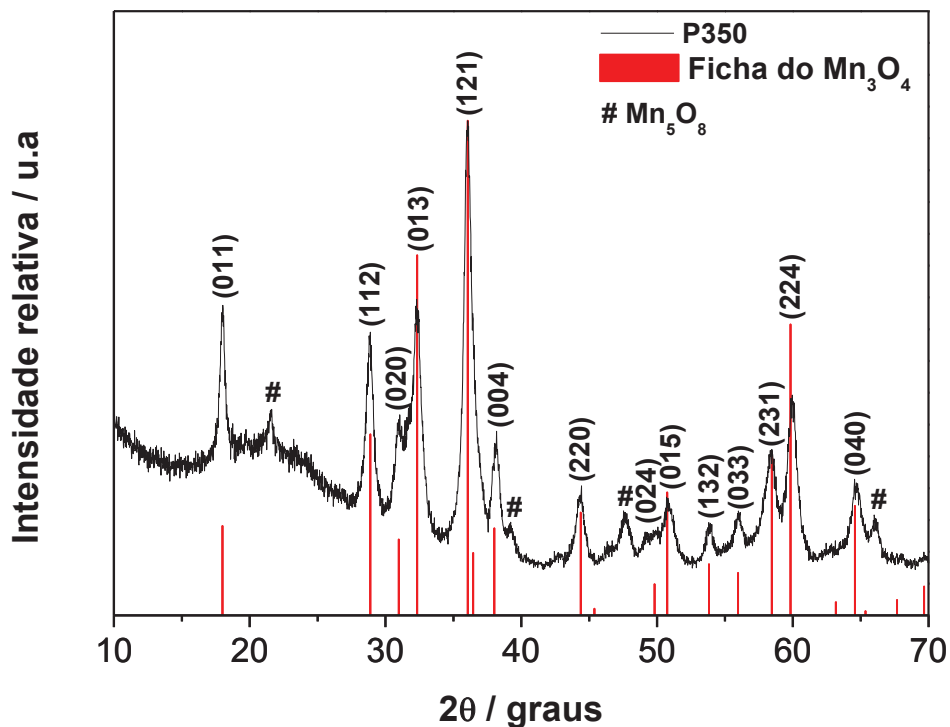


Figura 23: DRX da amostra P350 - obtida pelo MPM, calcinada até 350 °C/2h sob atmosfera de

oxigênio - e sua indexação com a ficha JCPDS nº: 24-0734.

Além dos picos correspondentes a fase tetragonal do Mn_3O_4 (JCPDS: 24-0734), alguns picos adicionais indicados por # são observados em 2θ : $21,62^\circ$, $39,26^\circ$, $47,58^\circ$ e $66,14^\circ$. Estes picos foram indexados à fase monoclinica do Mn_5O_8 (JCPDS: 39-1218) correspondendo aos planos $\bar{1}(201)$, (002) , (401) e $\bar{1}(223)$, respectivamente. A fórmula do espinélio Mn_5O_8 proposta por Feitknecht (1964): $(\text{Mn}^{2+})_2(\text{Mn}^{4+})_3\text{O}_8$, indica que os íons Mn^{3+} constituintes do espinélio Mn_3O_4 - $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$ - são oxidados à Mn^{4+} , para formar Mn_5O_8 .

Levando-se em consideração a área superficial específica da amostra P350, a saber, $14,29 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, os resultados apresentados estão em acordo com o estudo realizado por Feitknecht (1964). Segundo o autor, amostras de Mn_3O_4 com áreas superficiais específicas entre 10 a $80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, quando oxidadas na faixa de temperatura de $175\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$, levam a formação da fase metaestável de Mn_5O_8 .

Por outro lado, Gillot e seus colaboradores (2001) relataram que, a formação da fase Mn_5O_8 não depende apenas da área superficial específica do Mn_3O_4 oxidado, mas também, do tamanho médio dos seus cristalitos e da taxa de aquecimento utilizada. Segundo esses autores, para taxas de aquecimento altas, assim como $10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, somente amostras com os menores tamanhos médios de cristalito, ou seja, 32 e 76 nm levaram a formação da fase Mn_5O_8 . Porém, para baixas taxas de aquecimento, assim como $0,05 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, nem mesmo a amostra com o menor tamanho de cristalito investigada levou a formação da fase de Mn_5O_8 . No presente trabalho, o aparecimento da fase Mn_5O_8 , apesar da alta taxa de aquecimento utilizada na calcinação ($10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$), revela que a amostra apresenta pequeno tamanho médio de cristalito. De fato, o diâmetro médio dos cristalitos estimado a partir da equação de Scherrer para a amostra calcinada a $350 \text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ foi

de 8,5 nm.

A Figura 24 apresenta o difratograma de raios X da amostra P400, a qual foi calcinada até 400 °C/2h sob atmosfera de oxigênio (1 L.min⁻¹). Também apresenta a indexação do DRX com a ficha JCPDS correspondente.

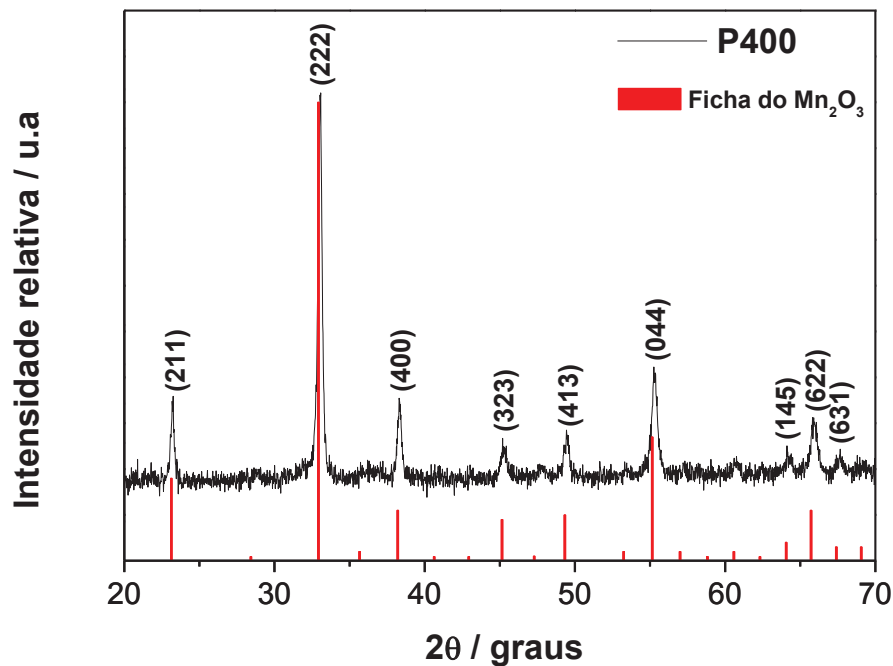


Figura 24: DRX da amostra P400 – preparada pelo MPM, calcinada até 400 °C/2h sob atmosfera de oxigênio – e sua indexação com a ficha JCPDS nº: 24-0508.

Todos os picos no difratograma de raios X puderam ser indexados com os picos do padrão de difração correspondentes da ficha JCPDS nº: 24-0508 que se refere à fase alfa do Mn₂O₃. Considerando-se a posição de todos os principais picos do padrão de difração da amostra sintetizada (listados na Tabela 11), a diferença média em 2θ, entre a posição experimental e a posição da ficha JCPDS foi de 0,1 graus. Como todos os picos foram indexados com boa exatidão

com uma única ficha JCPDS, pode-se afirmar que, o óxido sintetizado pelo Método Poliol Modificado, após calcinação a 400 °C/2h sob atmosfera de oxigênio, é constituído unicamente por Mn_2O_3 .

Tabela 11: Planos atômicos (h k l) dos principais picos do DRX da amostra P400, ângulo de difração experimental, da ficha JCPDS nº 24-0508 e diferença entre estes dois valores.

| Plano (h k l) | Posição experimental em 2θ (graus) | Posição da Ficha JCPDS em 2θ (graus) | Diferença em 2θ (graus) |
|---------------|---|---|--------------------------------|
| (211) | 23,10 | 23,11 | -0,01 |
| (222) | 32,90 | 32,92 | -0,02 |
| (400) | 38,18 | 38,20 | -0,02 |
| (323) | 45,14 | 45,14 | 0,00 |
| (413) | 49,32 | 49,31 | +0,01 |
| (044) | 55,14 | 55,13 | -0,01 |
| (523) | 60,58 | 60,58 | 0,00 |
| (145) | 64,04 | 64,05 | -0,01 |
| (622) | 65,72 | 65,72 | 0,00 |
| (631) | 67,38 | 67,39 | -0,01 |
| (444) | 69,04 | 69,06 | -0,02 |

A Figura 25 apresenta o difratograma de raios X da amostra sintetizada pelo MPM a qual foi calcinada até 450 °C/2h sob atmosfera de oxigênio ($1L.min^{-1}$) Também apresenta a indexação do DRX com a ficha JCPDS correspondente.

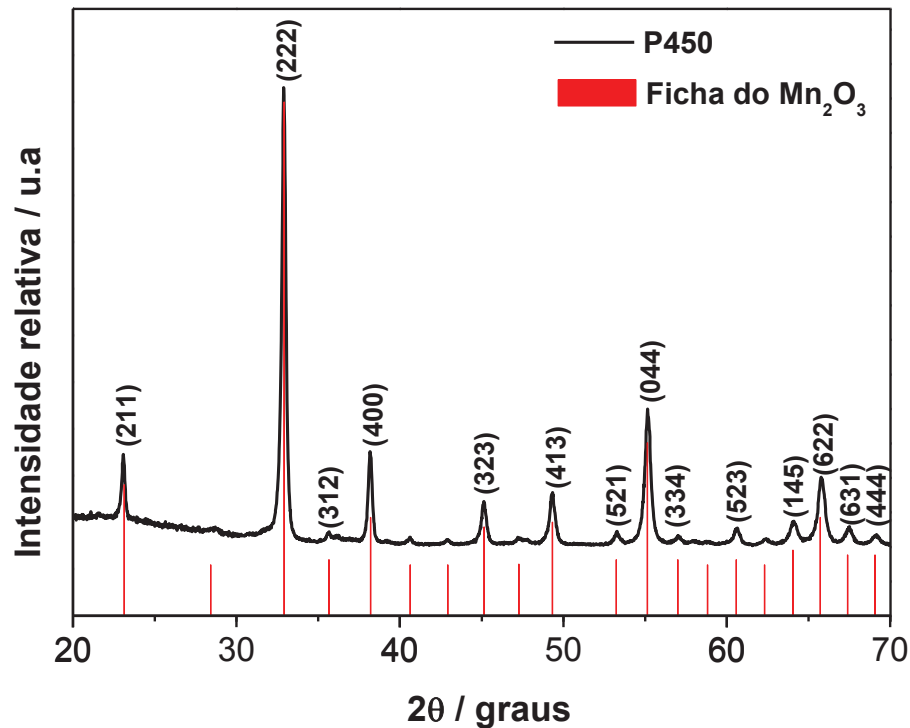


Figura 25: DRX da amostra P450 – sintetizada pelo MPM e calcinada até 450 °C/2h sob atmosfera de oxigênio – e sua indexação com a ficha JCPDS n° 24-0508.

Embora as amostras calcinadas à 400 e à 450 °C apresentem a mesma fase cristalina, ou seja, ambas correspondem à Mn_2O_3 , há diferenças quanto à cristalinidade dessas amostras. O diâmetro médio dos cristalitos estimado pela equação de Scherrer foi de 18,5 nm para a amostra P400, enquanto que, para a amostra P450 foi de 36 nm. Assim, o aumento da temperatura de calcinação de 400 para 450 °C levou a um aumento no diâmetro médio dos cristalitos da fase Mn_2O_3 .

A Tabela 12 resume o efeito da temperatura e do tipo de atmosfera de calcinação sobre a fase cristalina, bem como, sobre o diâmetro médio dos cristalitos para as amostras sintetizadas pelo MPM.

Tabela 12: Efeito da temperatura e do tipo da atmosfera de calcinação sobre a fase cristalina e diâmetro médio dos cristalitos dos óxidos de manganês preparados pelo MPM.

| Amostra | Temperatura de calcinação (°C) | Atmosfera | Fase cristalina | Diâmetro médio dos cristalitos (nm) |
|------------|--------------------------------|----------------|---|-------------------------------------|
| Precursora | 300 | N ₂ | Mn ₃ O ₄ | 6,8 |
| P350 | 350 | O ₂ | Mn ₃ O ₄ + Mn ₅ O ₈ | 8,5 |
| P400 | 400 | O ₂ | Mn ₂ O ₃ | 18,5 |
| P450 | 450 | O ₂ | Mn ₂ O ₃ | 36,0 |

5.1.1.2 Características Texturais

A influência da temperatura e tipo de atmosfera de calcinação sobre a área superficial específica, diâmetro médio de poros e de volume total dos poros das amostras Precursora e P450 é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13: Influência da temperatura e tipo de atmosfera de calcinação sobre as características texturais das amostras Precursora e P450 preparadas pelo MPM.

| Amostra | Atmosfera | Diâmetro médio dos cristalitos (nm) | Área superficial específica (m ² .g ⁻¹) | Diâmetro médio dos poros (nm) | Volume total do poro (cm ³ .g ⁻¹) |
|------------|----------------|-------------------------------------|--|-------------------------------|--|
| Precursora | N ₂ | 6,80 | 14,29 | 16,67 | 0,06 |
| P450 | O ₂ | 36,0 | 10,81 | 18,56 | 0,05 |

Como pode ser constatado, a temperatura e o tipo de atmosfera de calcinação utilizada no MPM além de influenciarem a fase cristalina que se obtém, bem como sua cristalinidade, influenciam nas características texturais das amostras.

Com o aumento da temperatura de calcinação e alteração do tipo de atmosfera de inerte para oxidante, os parâmetros área superficial específica e volume total do poros têm seus valores diminuídos, enquanto que os parâmetros diâmetro médio de cristalito e diâmetro médio de poros têm seus valores aumentados. Destaca-se que, ambas as amostras comparadas apresentaram diâmetro médio de poros dentro da faixa de 2-50 nm, podendo dessa forma, serem classificadas segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (Rouquerol *et al.*, 1994), como estruturas mesoporosas.

Tendo em vista que, amostras de óxidos de manganês que apresentam maior área superficial específica e maior volume total dos poros tendem a conduzir a uma capacitância específica superior (Devaraj e Munichandraiah, 2008), para a realização do processo de digestão ácida foi selecionada a amostra Precursora para a obtenção da fase γ -MnO₂.

5.1.1.3 Características Estruturais: FTIR

A Figura 26 apresenta o espectro da amostra Precursora o qual foi obtido na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

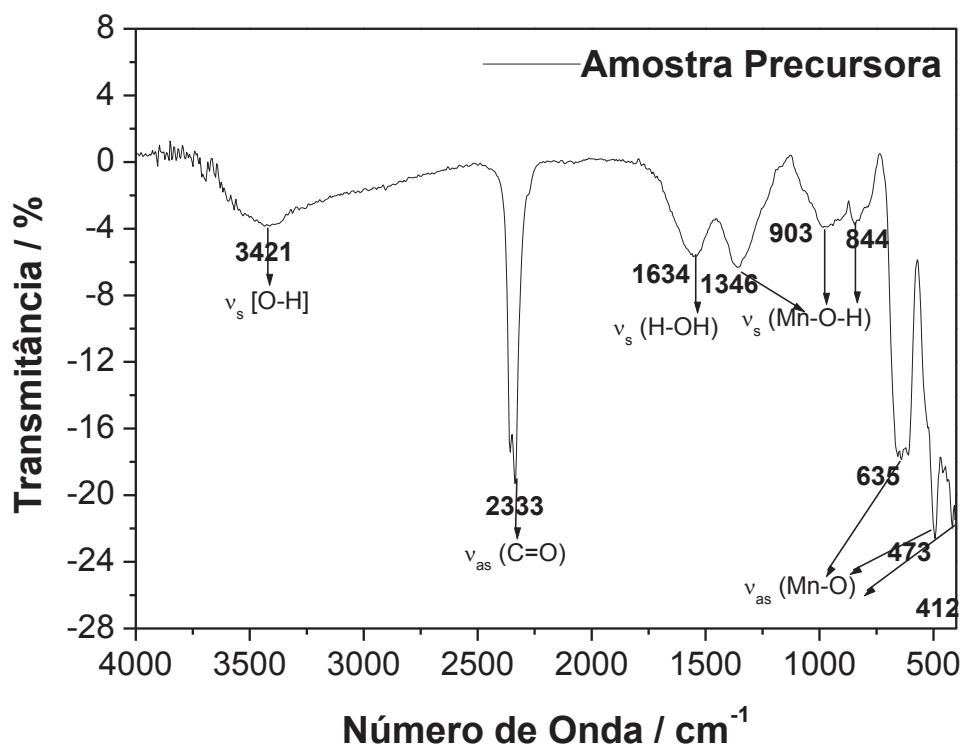


Figura 26: Espectro de FTIR da amostra Precursora.

O espectro de FTIR da amostra Precursora apresenta bandas centradas em 412, 473, 635, 844, 903, 1346, 1634, 2333 e 3421 cm^{-1} . Na região a partir de 500 a 400 cm^{-1} as bandas centradas em 412 e 473 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração de estiramento Mn-O de espécies Mn^{3+} em sítios octaédricos. Na região a partir de 650 a 500 cm^{-1} a banda centrada em 635 cm^{-1} pode ser associada ao acoplamento dos modos de vibração da ligação Mn-O de sítios tetraédricos e octaédricos (Ahmed *et al.*, 2010; Du *et al.*, 2006). O espectro na região de infravermelho corrobora que a amostra Precursora possui estrutura tipo espinélio, sendo, portanto, consistente com os dados de DRX. As bandas centradas em 844, 903 e 1346 cm^{-1} são atribuídas à vibração da ligação O-H combinado com átomos de

manganês (ν Mn-O-H) (Nâamoune *et al.*, 2012). A banda centrada em 1634 cm^{-1} , bem como a centrada em 3421 cm^{-1} , são devidas à água adsorvida (Durmus *et al.*, 2010). A banda intensa centrada em 2333 cm^{-1} é atribuída a adsorção de CO_2 em grande quantidade (Wu *et al.*, 2000). A ausência de bandas de vibração características de íons CO_3^{2-} ao redor de 1400 , 850 e 718 cm^{-1} (Ashoka *et al.*, 2010) indicam que não houve a formação de MnCO_3 durante a decomposição da matéria orgânica na síntese do Mn_3O_4 .

As atribuições das bandas referentes à região entre 4000 e 400 cm^{-1} estão listadas na Tabela 14.

Tabela 14: Atribuição das bandas na região do infravermelho para a amostra Precursora.

| Centro das Bandas (cm^{-1}) | Atribuição |
|--|--|
| 412; 473 e 635 | ν_{as} (Mn-O) |
| 844; 903 1346 | ν_{s} (Mn-O-H) |
| 1634 | ν_{s} (H-OH) adsorvido |
| 2333 | ν_{as} (C=O); CO_2 adsorvido |
| 3421 | ν_{s} [O-H]; H_2O adsorvida |

* ν_{s} indica estiramento simétrico e ν_{as} indica estiramento assimétrico.

A Figura 27 apresenta o espectro da amostra P450 obtido na região de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

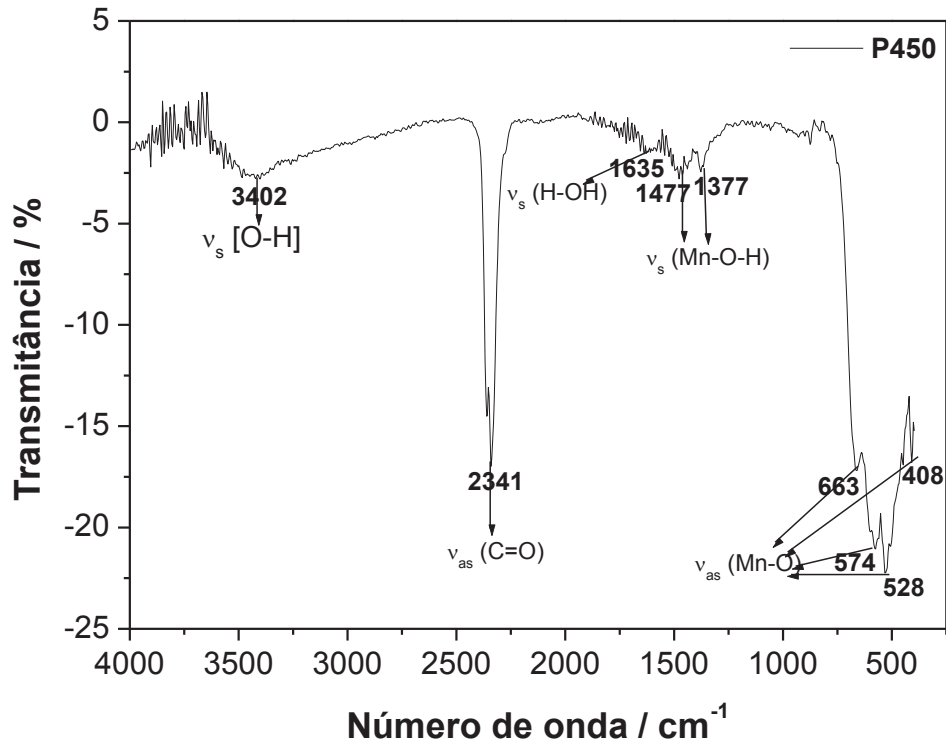


Figura 27: Espectro de FTIR da amostra P450.

Na região de 700 a 400 cm^{-1} o espectro FTIR da amostra P450 apresenta bandas centradas em 663, 574, 528 e 408 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas a vibração da ligação Mn-O. Em razão da localização dessas bandas – as quais são características da fase Mn_2O_3 (Cai *et al.*, 2010) - o espectro, em acordo com os dados do padrão de difração, confirma que a amostra P450 é constituída pela fase Mn_2O_3 . As bandas centradas em 1377 e em 1477 cm^{-1} são atribuídas à vibração da ligação O-H combinado com átomos de manganês (ν Mn-O-H) (Sankar *et al.*, 2012). Tendo em vista os nanomateriais exibirem uma alta razão para superfície/volume (Zhang *et al.*, 2005) bandas correspondentes a água adsorvida e CO_2 adsorvido aparecem na amostra P450 centradas em 1635, 3402 e 2341 cm^{-1} , respectivamente.

Para a faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , as atribuições das bandas da amostra P450 são listadas na Tabela 15.

Tabela 15: Atribuição das bandas na região do infravermelho para a amostra P450.

| Centro das Bandas (cm^{-1}) | Atribuição |
|---|--|
| 408; 528; 574 e 663 | ν_{as} (Mn-O) |
| 1377 e 1477 | ν_{s} (Mn-O-H) |
| 1635 | ν_{s} (H-OH) adsorvido |
| 2341 | ν_{as} (C=O); CO_2 adsorvido |
| 3402 | ν_{s} [O-H]; H_2O adsorvida |

* ν_{s} indica estiramento simétrico e ν_{as} indica estiramento assimétrico.

5.1.1.4 Comportamento Térmico

Em razão de analisar a estabilidade térmica das partículas de Mn_3O_4 sintetizadas pelo MPM, foram realizadas para a amostra Precursora análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) a partir da temperatura ambiente até 950 $^{\circ}\text{C}$. Os resultados destas medidas são apresentados na Figura 28 e 29, respectivamente. Destaca-se que, em virtude dos parâmetros da medida: tipo da atmosfera e taxa de aquecimento influenciar no comportamento térmico de Mn_3O_4 (Gillot *et al.*, 2001), buscou-se condições de análise similares às da calcinação das amostras P350, P400 e P450, ou seja, atmosfera de ar e a taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

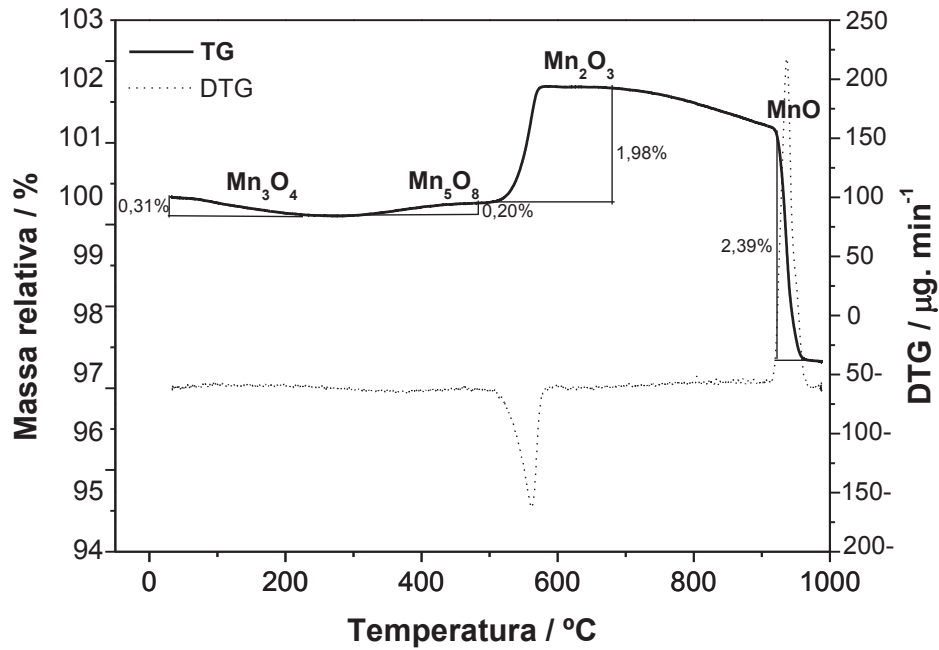


Figura 28: Curvas de TG/DTG obtidas para a amostra Precursora ao realizar-se a medida sob atmosfera de ar com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

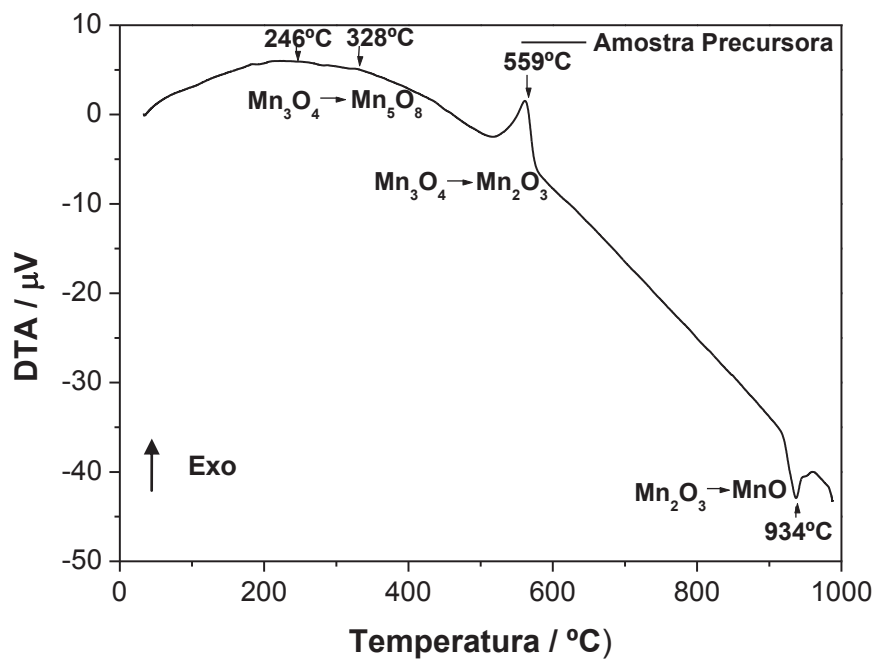
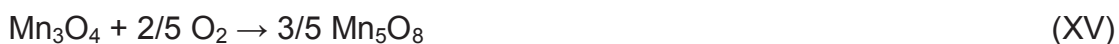


Figura 29: Curva DTA obtida para a amostra Precursora com a medida realizada sob atmosfera de ar com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Pelos dados da Figura 28, a partir da temperatura ambiente até 250 °C, a perda de massa de aproximadamente 0,31% corresponde à eliminação de moléculas de água da estrutura (Dhaouadi *et al.*, 2012). Na faixa de temperatura entre 300-450 °C o ganho de massa de cerca de 0,20% pode ser atribuído a oxidação parcial de Mn₃O₄ a Mn₅O₈ (Gillot *et al.*, 2001).

Na Figura 29 o amplo pico exotérmico em 328 °C pode estar associado a este processo de oxidação parcial do Mn₃O₄. Comparado com o valor calculado de acordo com a reação XV (5,30%), o ganho de massa experimental de 0,20% indica que somente uma fração dos íons manganês foram oxidados. Isto pode ser confirmado pela análise de difração de raios X, na amostra calcinada a 350 °C (P350), na qual a fase Mn₅O₈ aparece como uma fase secundária juntamente com a fase Mn₃O₄.



Na faixa de temperatura entre 450-600 °C, o ganho de massa experimental foi de 1,98%. Nesta faixa de temperatura é completada a oxidação dos íons Mn²⁺ da fase Mn₃O₄, levando assim, a formação da fase Mn₂O₃. Este processo de formação da fase Mn₂O₃ a partir do Mn₃O₄ pode ser representado pela equação XIV. Na Figura 29, o pico exotérmico correspondente a este processo é o pico centrado em 559 °C. Os resultados de difração de raios X já apresentados para as amostras de Mn₃O₄ calcinadas a 400 °C e 450 °C confirmam a formação da fase Mn₂O₃.



Em torno de 680 °C a fase Mn_2O_3 começa a se decompor. Este processo se pela redução dos íons Mn^{3+} para Mn^{2+} . A perda de massa experimental (entre 680 a 934 °C) correspondente a este processo de decomposição foi de 2,39%. Dessa forma, o pico endotérmico (Figura 29) centrado em 934 °C pode ser associado à decomposição térmica da fase Mn_2O_3 a MnO .

5.1.1.5 Características Morfológicas

As Imagens obtidas por MEV para a amostra Precursora são apresentadas na Figura 30 a) e b).

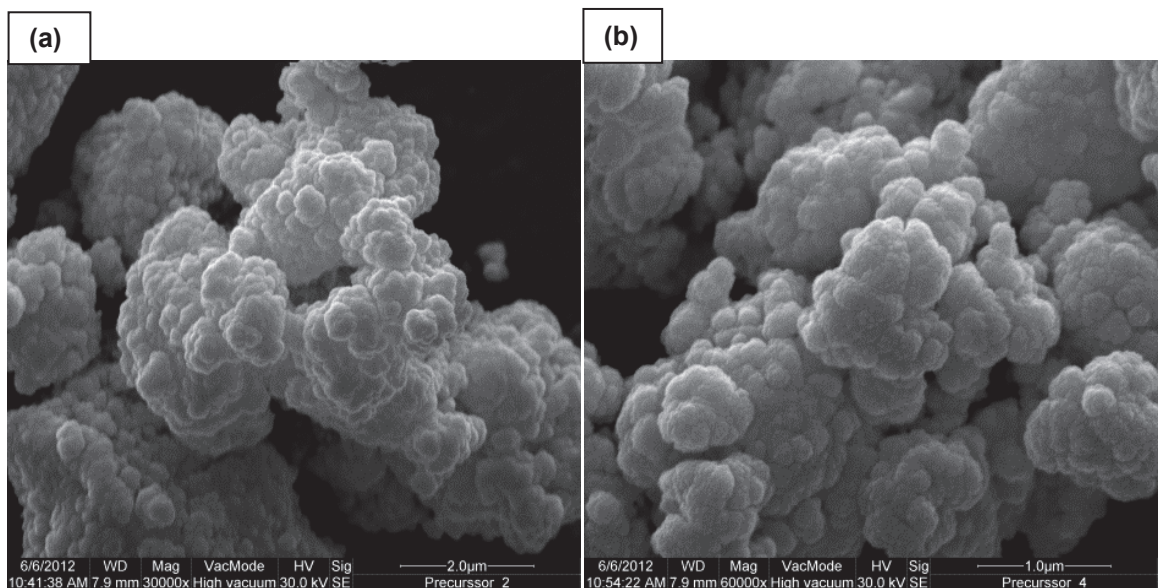


Figura 30: Imagens de MEV da amostra Precursora. Obtenção das imagens com ampliações: a) 30.000 X e b) 60.000 X.

De acordo com as Figura 30, as imagens de MEV da amostra Precursora sustentam a afirmação de que os nanocristais de Mn_3O_4 estão dispostos formando aglomerados.

A Figura 31 apresenta a imagem obtida por MET da amostra Precursora. Esta imagem foi obtida com aumento de 100.000 vezes (X).

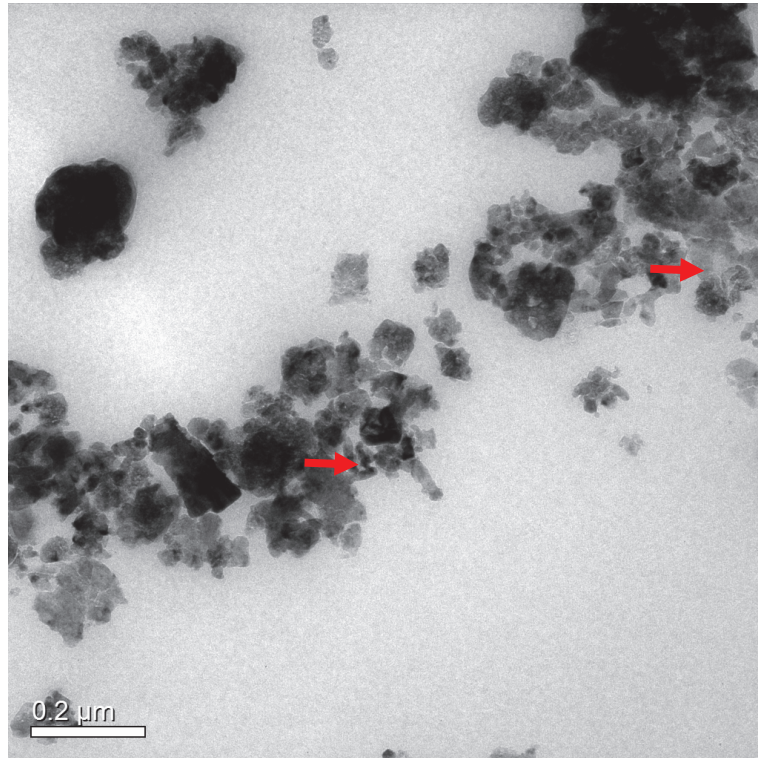


Figura 31: Imagem de MET da amostra Precursora. Aquisição da imagem com ampliação de 100.000 X.

Da análise minuciosa da Figura 31, e como indicado pelas setas vermelhas, constata-se que a amostra Precursora é constituída por nanocristais aproximadamente esféricos. Isto comprova o que foi relatado por Feldmann e Jungk (2001) que as partículas dos óxidos obtidas via poliol tendem a ser esféricas. Quanto ao arranjo destes cristais, é evidente que, estão organizados formando *clusters*, ou seja, aglomerados. Esta característica se estende ao longo de todo o material.

A Figura 32 apresenta o histograma de distribuição de tamanho das partículas obtido por DLS da amostra Precursora.

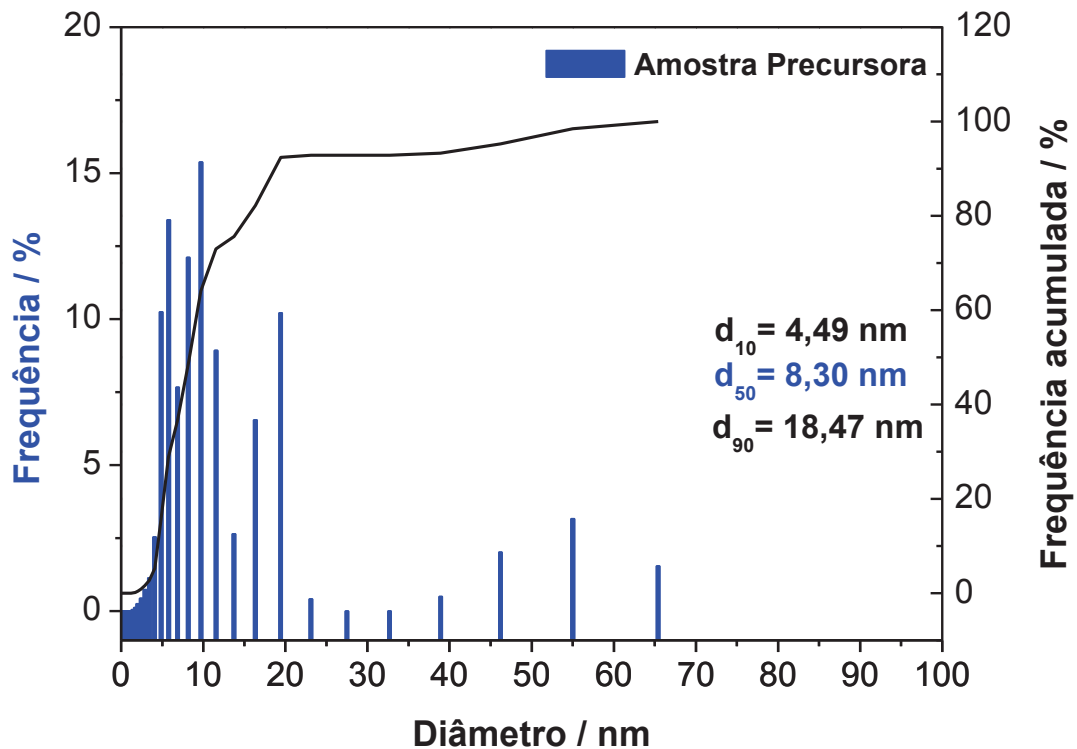


Figura 32: Histograma de distribuição de tamanho das partículas obtido por DLS da amostra Precursora.

De acordo com o histograma apresentado na Figura 32 a amostra Precursora apresenta ocorrências de tamanho na faixa entre 1,44 a 65,40 nm, sendo o valor da distribuição média 8,30 nm. Este valor indica aglomeração das partículas (Hiemenz e Rajagopalan, 1997), fato este que pode ser constatado na imagem de MEV. Os valores para d_{10} , d_{50} e d_{90} apresentados na Figura 31, indicam boa homogeneidade no tamanho do diâmetro das partículas do óxido. Tendo em vista que, os óxidos obtidos pelo método poliol tendem a ter partículas que são cristalitos individuais (Mehdizadeh *et al.*, 2012; Baykal *et al.*, 2010) convém comparar o valor da distribuição média com o estimado para o diâmetro médio de cristalito a partir dos dados de DRX. Como o valor da distribuição média (8,3 nm) está próximo ao valor

estimado pela equação de Scherrer para o diâmetro médio dos cristalitos (6,8 nm), sugere-se que as partículas do Mn_3O_4 são monocristalitos.

A Figura 33 apresenta a imagem de MEV para a amostra P450.

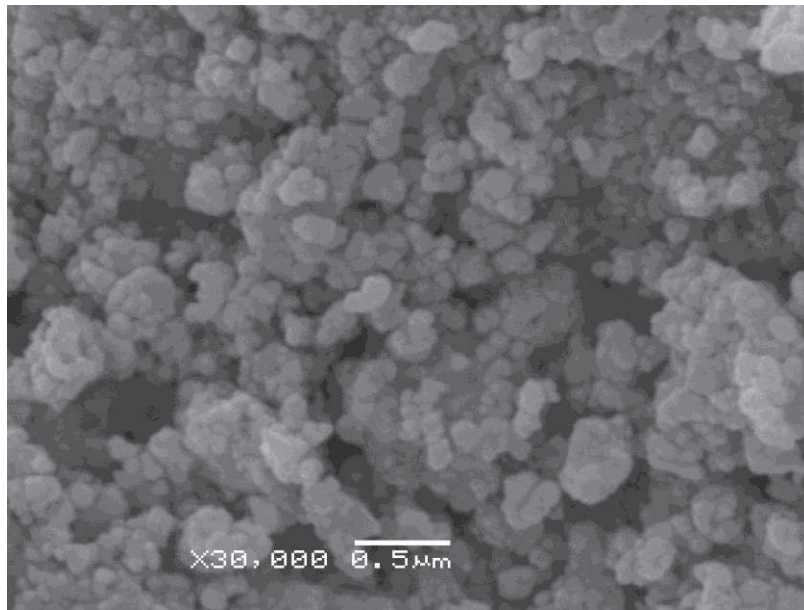


Figura 33: Imagem de MEV da amostra P450.

A fase Mn_2O_3 tem suas partículas organizadas de forma semelhante às da fase Mn_3O_4 . Assim, as partículas do Mn_2O_3 embora maiores e em fase de crescimento, se arranjam formando aglomerados de partículas. Essa característica se propaga por toda a extensão do material.

A Figura 34 apresenta a imagem de MET da amostra P450. Esta imagem foi obtida com aumento de 100.000 X.

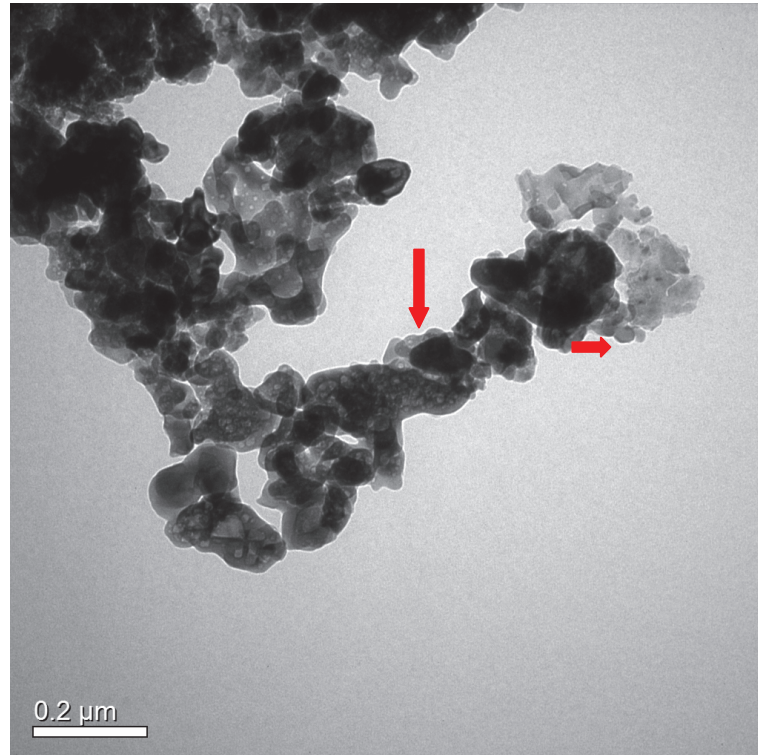


Figura 34: Imagem de MET da amostra P450. Obtenção da imagem com ampliação de 100.000 X.

Na imagem da Figura 34 constata-se a presença de partículas esféricas bem como partículas com um formato alongado, as quais são constituídas por duas ou mais partículas conectadas. Isto evidencia o início do crescimento do cristal para se formar partículas maiores. De fato, como já debatido anteriormente na discussão dos dados de DRX, a fase Mn_2O_3 passa por esse processo de crescimento do cristal com o aumento da temperatura da calcinação. Dessa forma a imagem de MET corrobora os dados de DRX.

A Figura 35 apresenta o histograma de distribuição de tamanho das partículas obtido a partir de DLS da amostra P450.

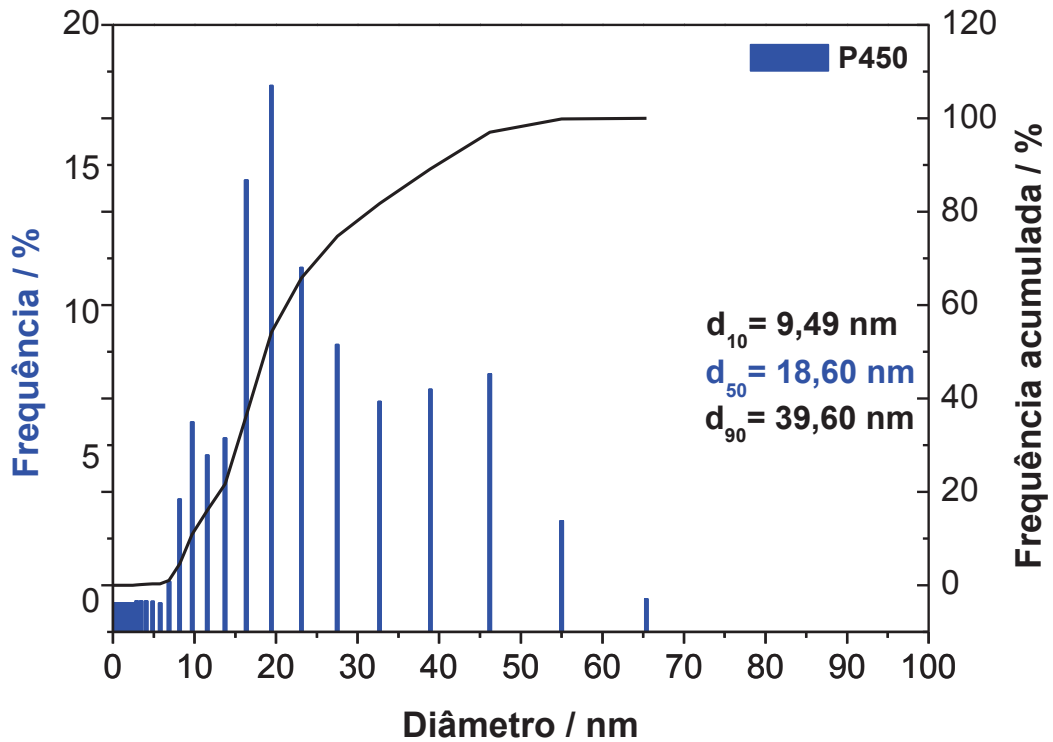


Figura 35: Histograma de distribuição de tamanho das partículas obtido a partir de DLS da amostra P450.

As ocorrências de tamanho para a amostra P450 se apresentaram na faixa entre 2,89 a 65,40 nm. A partir da contagem individual de todas as partículas da amostragem a distribuição média que se obteve foi 18,6 nm. Este valor revela aglomeração de partículas. De fato isto pode ser constatado na imagem de MEV apresentada. Os valores para d_{10} , d_{50} e d_{90} apresentados na Figura 35, indicam boa homogeneidade de tamanho das partículas da amostra P450.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DA AMOSTRA DMQ E SUA COMPARAÇÃO COM DME

5.2.1 Aspectos Estruturais da Amostra DMQ

Na Figura 36 representa-se o difratograma de raios X da amostra DMQ a qual foi obtida após a digestão ácida do precursor (Mn_3O_4 /Amostra Precursora) e expõe-se a indexação do difratograma com a ficha JCPDS correspondente.

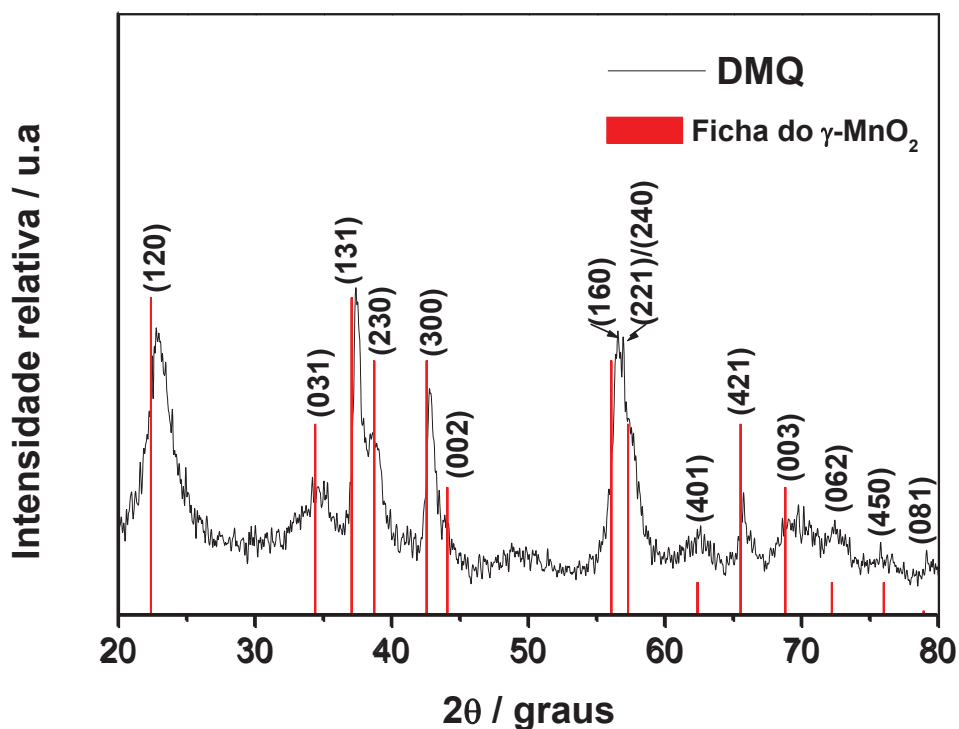


Figura 36: DRX da amostra DMQ preparada a partir da digestão ácida do Mn_3O_4 – e sua indexação com a ficha JCPDS nº 14-0644.

O padrão de difração de raios X da amostra DMQ é similar ao do γ - MnO_2 relatado na literatura (Yuan *et al.*, 2010). Por outro lado, é semelhante ao DRX típico para dióxido de manganês eletrolítico (Figura 37), embora variações

estruturais em MnO_2 sejam comuns. As linhas de difração da amostra DMQ podem ser indexadas à ficha JCPDS: 14-0644, a qual diz respeito à fase $\gamma\text{-MnO}_2$ com estrutura ortorrômbica, cujos parâmetros de rede, de acordo com esta ficha são: $a_0=6,36 \text{ \AA}$ e $c_0=4,09 \text{ \AA}$. Exceto as linhas características de $\gamma\text{-MnO}_2$ nenhuma linha adicional pode ser observada, indicando que a amostra DMQ é constituída unicamente pela fase $\gamma\text{-MnO}_2$. A presença de picos largos no difratograma pode indicar a presença de defeitos cristalinos na estrutura do DMQ.

O tamanho médio dos cristalitos da amostra DMQ calculado pela equação de Scherrer, a partir dos dados da difração de raios X, pode ser estimado em 15,4 nm. Sendo assim, o $\gamma\text{-MnO}_2$, preparado possui estrutura com dimensões nanométricas. Esta característica indica que o DMQ seja favorável às aplicações eletroquímicas. Isto se deve ao fato de que, nano- MnO_2 tendem a ter maiores áreas superficiais específicas e curto trajeto para o transporte/difusão de íons e elétrons (Wang *et al.*, 2012).

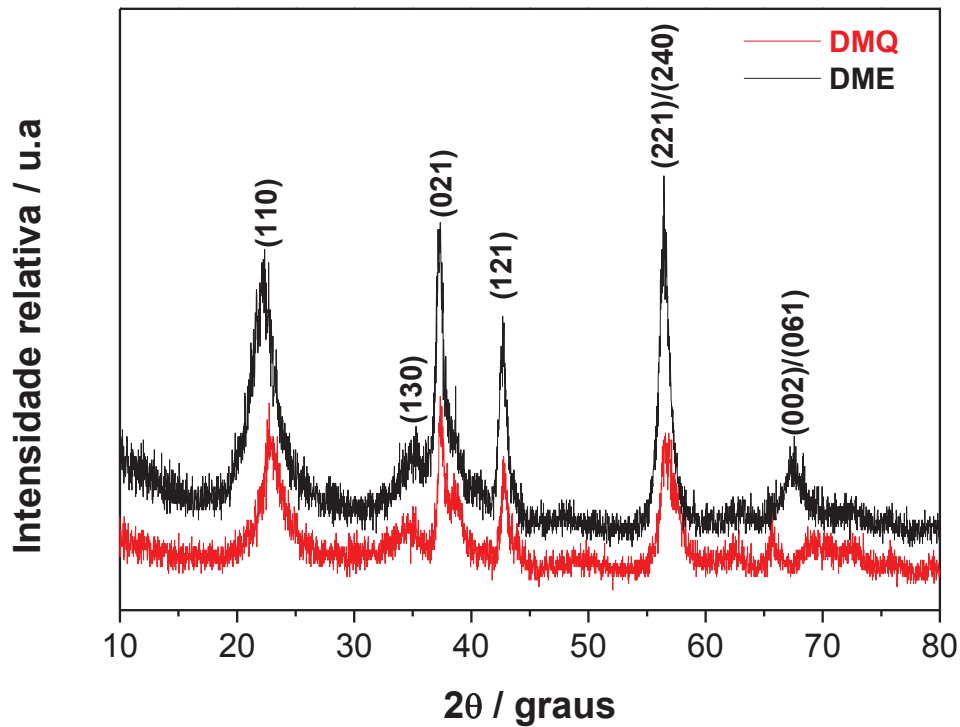


Figura 37: Comparação dos DRX das amostras DMQ e DME indicando os planos atômicos da ramsdelita base estrutural de ambas as amostras.

Destaca-se que, para o estudo dos desordens estruturais abordados a seguir, é considerada a posição dos planos atômicos (em 2θ) de acordo com a estrutura padrão da ramsdelita. Isso porque, como já comentado, os desordens estruturais são quantificados em função do deslocamento que provocam, em relação à posição padrão de sua estrutura base – a ramsdelita. Portanto, não se considera a localização dos planos de acordo com a Ficha JCPDS.

De acordo com a classificação de Chabre e Pannetier (1995) a qual se encontra resumida na Tabela 2, a estrutura da amostra DMQ é pertencente a MnO_2 do tipo II. O que caracteriza tal tipo é o fato de que na faixa de $55^\circ < 2\theta < 59^\circ$ as linhas correspondentes aos planos hkl (221)/(240) estão mescladas, mas os planos

(002)/(061), na faixa de $64^\circ < 2\theta < 71^\circ$, estão separados (Figura 38).

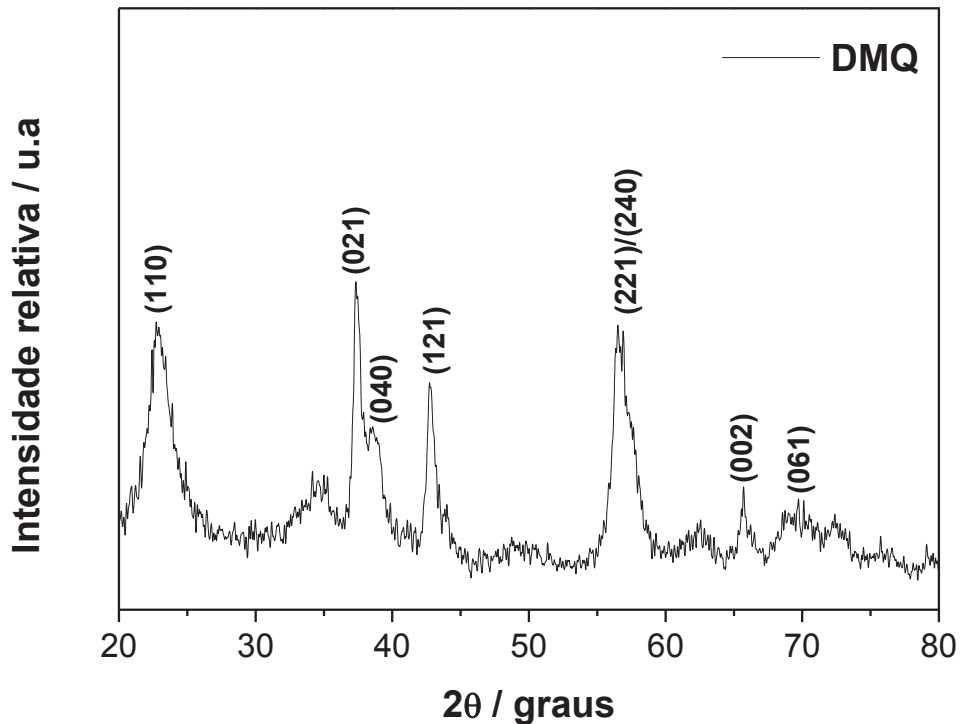


Figura 38: DRX da amostra DMQ com indicação dos planos atômicos da ramsdelita.

5.2.1.1 Determinação da Quantidade de Microtwinning na Amostra DMQ

Sendo a amostra DMQ MnO_2 do tipo II, a quantidade de *microtwinning* (T_w) na amostra foi avaliada, de acordo com o modelo proposto por Chabre e Pannetier (1995), pela seguinte equação:

$$T_w(\%) = 100 - 25.20\Delta 2\theta \quad (4)$$

$\Delta 2\theta$ corresponde à separação em graus na escala 2θ , entre os planos (002) e (061). Esta quantidade pode ser avaliada a partir da Figura 39 onde uma ampliação do DRX na região dos planos (002) e (061) é mostrada.

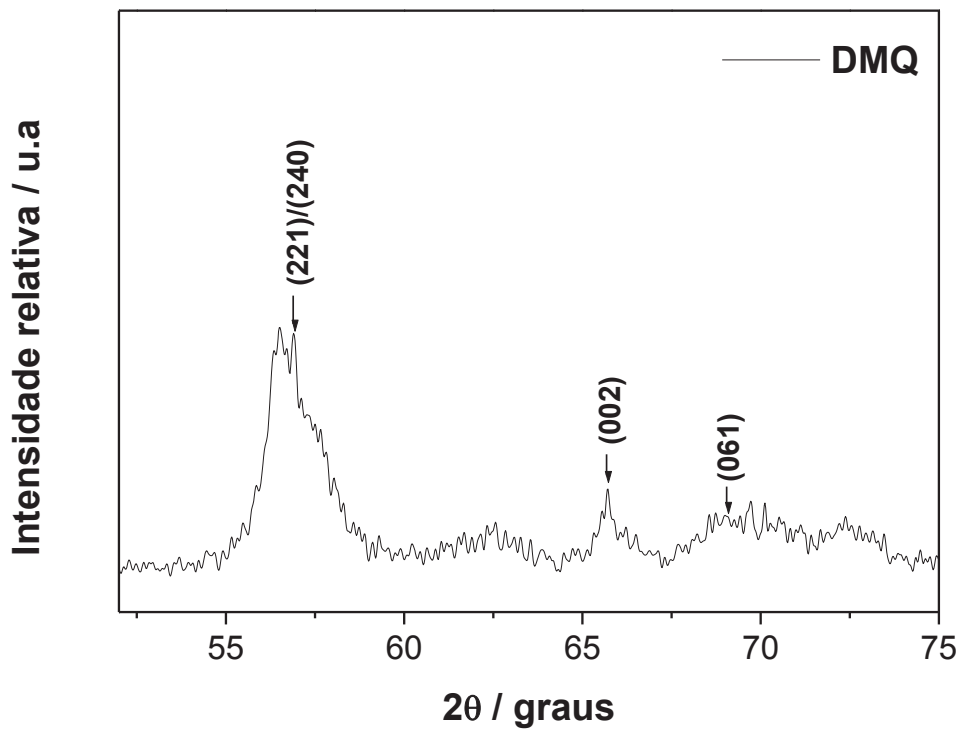


Figura 39: DRX da amostra DMQ para $52^\circ < 2\theta < 75^\circ$ mostrando a localização dos planos (221); (240); (002) e (061).

Considerando-se no DRX a posição na escala 2θ dos planos (002) e (061) em $65,73^\circ$ e $69,05^\circ$, respectivamente, o valor utilizado para $\Delta 2\theta$ na equação 4 foi 3,32. Empregando-se os dados do DRX na equação 4 foi encontrada uma quantidade de *microtwinning* de 16,34%. Chabre e Pannetier examinaram vários conjuntos de dados experimentais e concluíram empiricamente que o valor de Tw calculado pela equação 4 é cerca de 80% do valor verdadeiro. Sendo assim, para se

calcular o deslocamento do plano (110) causado pelo *microtwinning*, ou seja, $\delta(Tw)$ (equação 5) foi assumido o valor de $Tw=20\%$. Dessa forma, o valor encontrado para $\delta(Tw)$ foi $-0,1436$.

$$\delta(Tw) = -0.0054Tw - 8.9 \cdot 10^{-5} Tw^2 \quad (5)$$

Levando-se em consideração a contribuição do *microtwinning* ($\delta(Tw)$) no deslocamento do plano (110), o deslocamento deste plano originado pela desordem de De Wolff ($\delta(DW)$) foi calculado como segue:

$$\delta(DW) = 2\theta(110)_{\text{exp}} - \delta(Tw) - 21.808 \quad (6)$$

5.2.1.2 Determinação da Desordem de De Wolff (Pr) na Amostra DMQ

Seguindo ainda os procedimentos propostos por Chabre e Pannetier (1995) a quantidade de desordem de De Wolff (Pr) – quantidade de pirolusita que intercreceu na matriz da ramsdelita - foi calculada pela equação 7.

$$Pr = 0.602\delta(DW) - 0.198\delta^2(DW) + 0.026\delta^3(DW) \quad (7)$$

Considerando a contribuição do *microtwinning* no deslocamento do plano (110), o valor calculado para a desordem de De Wolff para a amostra DMQ foi

de 0,39. Este valor está de acordo com o esperado para $\gamma\text{-MnO}_2$ sintetizado quimicamente, a saber, $Pr < 0,40$ (Julien *et al.*, 2002). O valor calculado para a desordem de De Wolff ($Pr = 0,39$) significa que, 39% da estrutura $\gamma\text{-MnO}_2$ da amostra DMQ é constituída pela pirolusita. Por outro lado, segundo Walanda *et al.* (2005), o elevado grau de Pr indica que o mecanismo de formação do $\gamma\text{-MnO}_2$ no processo de digestão do Mn_3O_4 , se deu por olação.

5.2.2 Características Estruturais da Amostra DME

A Figura 40 apresenta o padrão de difração de raios X para o DME comercial e sua indexação com os padrões de uma célula com simetria hexagonal.

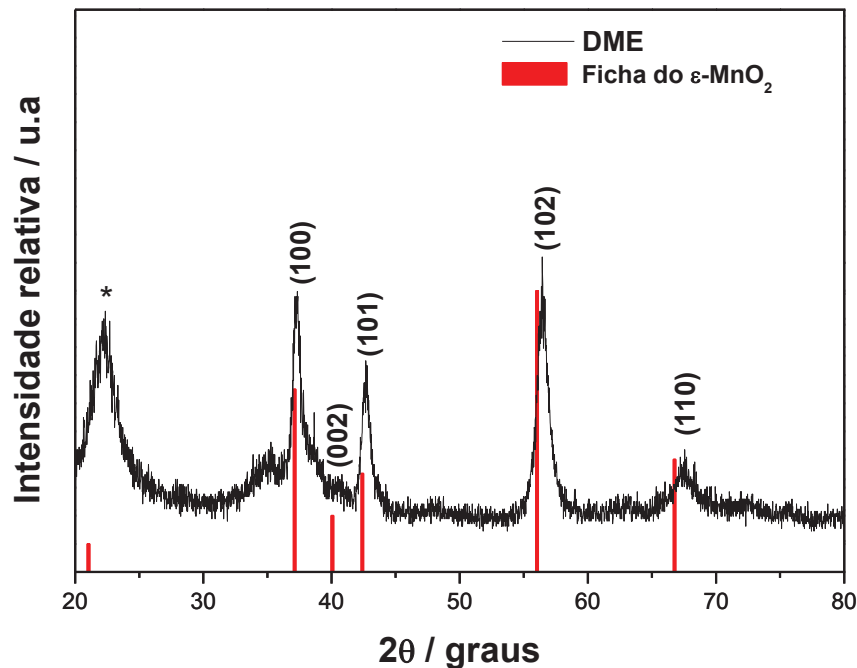


Figura 40: DRX da amostra DME e sua indexação com a ficha JCPDS nº 30-0820.

* não é aceito um pico com largura $\sim 4,2$ Å ser indexado à uma célula com simetria hexagonal

(Chabre e Pannetier, 1995).

Na faixa de $54^\circ < 2\theta < 71^\circ$, o difratograma da amostra DME apresenta apenas dois picos largos, o que é típico para difratogramas de MnO_2 de origem eletrolítica (Malankar, 2010).

De acordo com Chabre e Pannetier (1995), ignorando-se a presença do primeiro pico, as linhas de difração da amostra DME puderam ser indexadas a uma célula hexagonal. (O plano (110) é habitual na célula unitária ortorrômbica). De fato, como demonstrado na Figura 40, o padrão de difração da amostra DME pode ser indexado à ficha JCPDS nº 30-0820, a qual corresponde a uma célula unitária com simetria hexagonal, cujos parâmetros de célula são: $a_h = 2,80 \text{ \AA}$ e $c_h = 4,45 \text{ \AA}$. Este tipo de MnO_2 com simetria hexagonal foi originalmente proposto por De Wolff (1959) para amostras de DMEs as quais são designadas como $\epsilon\text{-MnO}_2$. A simetria hexagonal de DMEs tem sido confirmada (Simon *et al.*, 2004) por estudos utilizando o modelo de Rietveld.

O tamanho médio dos cristalitos da amostra DME, calculado pela equação de Scherrer a partir dos dados da difração de raios X, pode ser estimado em 6,7 nm.

5.2.2.1 Determinação da Desordem de De Wolff (Pr) na amostra DME

De acordo com a classificação de Chabre e Pannetier (1995) a estrutura do DME é pertencente a MnO_2 do tipo III. Assim, na faixa de $54^\circ < 2\theta < 71^\circ$ o difratograma do DME exhibe apenas dois planos amplos e simétricos e o plano (130) ($2\theta \approx 35^\circ$) quase desaparece tornando-se alargado, como pode ser visto na Figura

41.

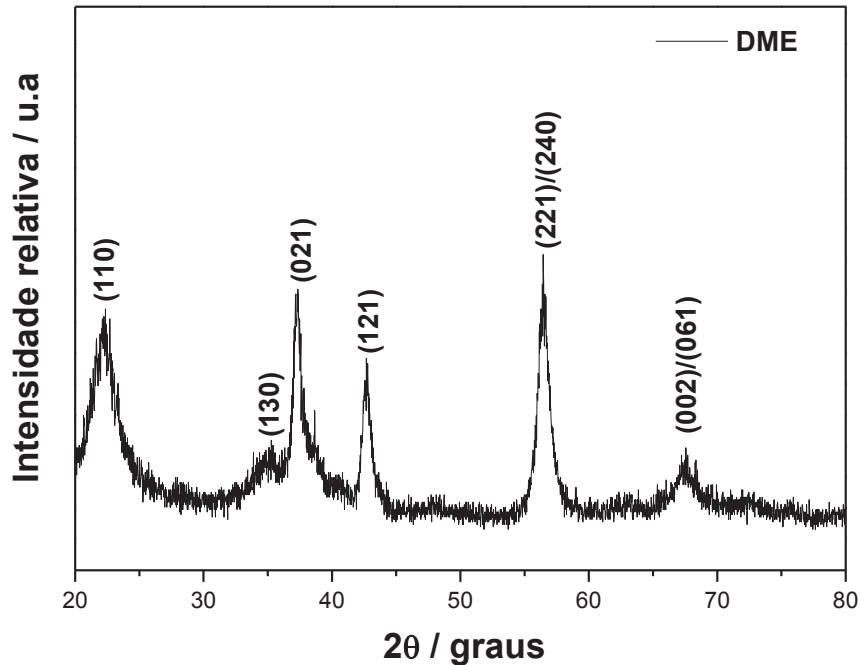


Figura 41: DRX da amostra DME com indicação dos planos referente à estrutura da ramsdelita.

Tendo em vista que, os planos (002) e (061) estão mesclados no difratograma da amostra DME, não foi possível determinar a quantidade de *microtwinning* por meio de fórmulas, as quais se baseiam no afastamento destes planos em graus na escala 2θ . Entretanto, segundo Chabre e Pannetier (1995), amostras de MnO_2 do Tipo III, possuem *microtwinning* maior do que 80%. Sendo assim, em MnO_2 do tipo III o valor utilizado para a contribuição do deslocamento do plano (110) provocado pelo *microtwinning* ($\delta(\text{Tw})$) foi: - 0,56. Este valor para $\delta(\text{Tw})$ é utilizado para todas as amostras com $\text{Tw} \geq 55\%$ para se calcular o deslocamento do plano (110) provocado pela desordem de De Wolff ($\delta(\text{Dw})$). A quantidade de desordem de De Wolff (Pr) calculada depois da correção do deslocamento devido ao *microtwinning*, foi de 0,46. O valor encontrado está próximo ao relatado para dióxido

de manganês eletrolítico do tipo III (Abbas *et al.*, 2001).

5.2.3 Comparação das Desordens Estruturais entre as Amostras DMQ E DME

De acordo com Chabre e Pannetier (1995), quanto maior a quantidade de *microtwinning* na estrutura de MnO_2 , o plano (110) será deslocado em 2θ para menores graus. Dessa forma, visando constatar a influência do *microtwinning* na localização do plano (110) e comparar a quantidade de *microtwinning* entre as amostras DMQ e DME, a Figura 42 representa o DRX para estas amostras na faixa de 10° a 35° em 2θ , bem como apresenta os valores para *microtwinning*, os quais foram calculados da forma como relatado anteriormente.

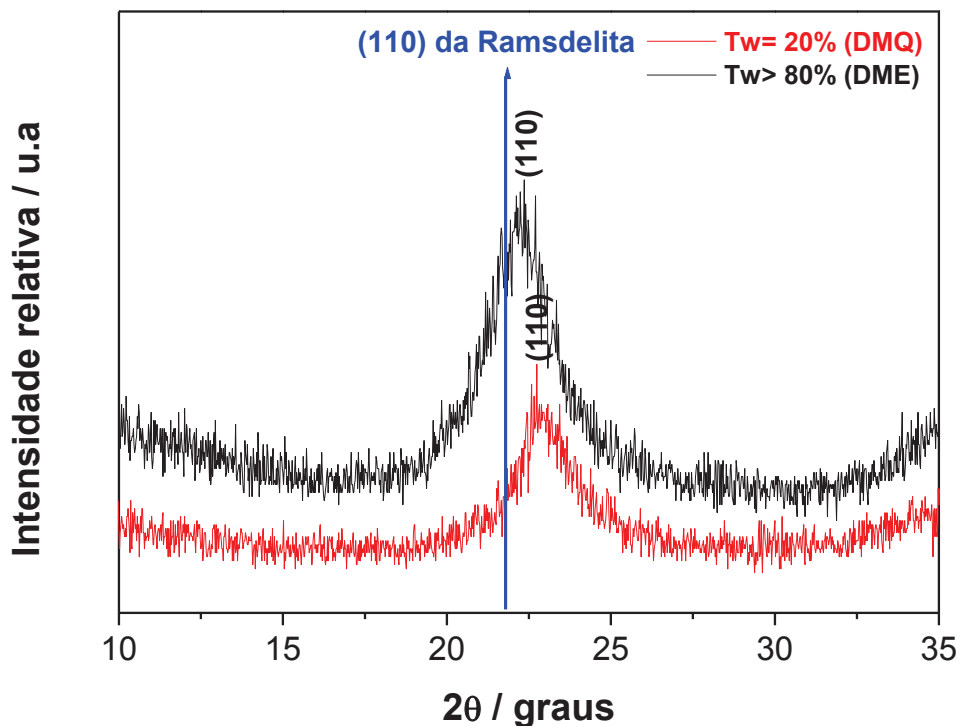


Figura 42: Localização em 2θ do plano (110) para as amostras DMQ e DME e sua relação com a quantidade de *microtwinning*.

Para a amostra DME, o plano (110) está centrado em menor grau (em 2θ) comparado com a localização do mesmo plano para a amostra DMQ. Dessa forma, pode-se afirmar que a amostra DME tem maior quantidade de *microtwinning* em sua estrutura, em comparação com a amostra DMQ.

De acordo com De Wolff (1959), o intercrescimento de pirolusita na estrutura da ramsdelita (desordem de De Wolff), afeta a localização em 2θ do plano (110) o qual é deslocado para maiores graus. Entretanto, tendo em vista que, o *microtwinning* desloca o plano em questão no sentido oposto ao originado pela desordem de De Wolff, a contribuição de ambos as desordens deve ser considerada, para se quantificar corretamente a quantidade de pirolusita que intercreceu na estrutura. A Tabela 16 apresenta a localização do plano (110) – sob a influência da desordem de De Wolff e *microtwinning* - para ambas as amostras DMQ e DME e também, apresenta para estas amostras o deslocamento do plano (110) em relação à localização da ramsdelita.

Tabela 16: Localização em 2θ do plano (110) para a ramsdelita e para as amostras DME e DMQ e deslocamento do plano (110) em relação à ramsdelita.

| Amostra | Posição em 2θ do plano (110) | Deslocamento do plano (110)** |
|------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| Ramsdelita | 21,808°* | - |
| DME | 22,360° | +0,552° |
| DMQ | 22,740° | +0,932° |

*Segundo Chabre e Pannetier (1995).

** Em relação à posição do plano da ramsdelita.

A partir dos dados apresentados na Tabela 16, os valores calculados para Pr e Tw para as amostras DMQ e DME são apresentados na Tabela 17, bem

como o tipo de fase cristalina de acordo com a classificação de Chabre e Pannetier e o tamanho médio dos cristalitos estimados pela equação de Scherrer.

Tabela 17: Parâmetros obtidos a partir dos dados de difração de raios X para as amostras DMQ e DME.

| Amostra | Fase cristalina/Tipo | Simetria da célula unitária | Tw (%) | Pr (%) | Diâmetro médio dos Cristalitos (nm) |
|---------|----------------------|-----------------------------|--------|--------|-------------------------------------|
| DMQ | γ /II | Ortorrômbica | 20 | 39 | 15,4 |
| DME | ϵ /III | Hexagonal | >80 | 46 | 6,70 |

Como apresentado na Tabela 17, em relação à amostra DME, a amostra DMQ apresenta menor teor de *microtwinning* e menor quantidade de pirolusita, porém, apresenta maior diâmetro médio de cristalito.

5.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 43 apresenta o espectro obtido na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das amostras DMQ e DME para a faixa de 4000 a 500 cm^{-1} .

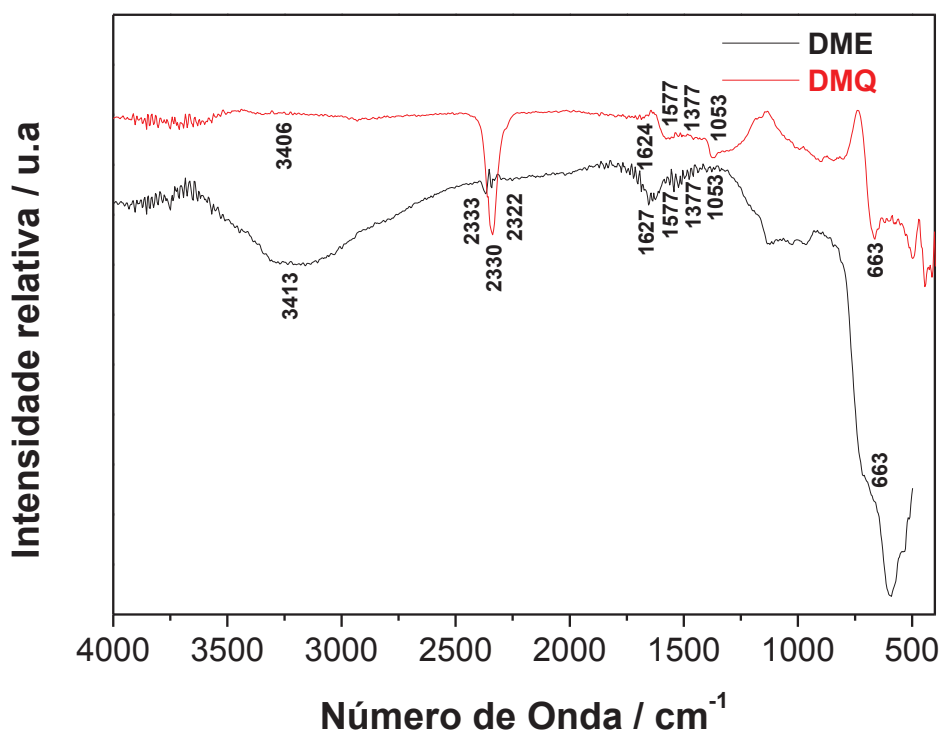


Figura 43: Espectros de FTIR das amostras DMQ e DME para a faixa de 4000 a 500 cm^{-1} .

Amostras de MnO_2 mostram uma absorção ao redor de 1620 cm^{-1} . Tal absorção é usualmente associada com água de cristalização ($\nu_s \text{ H-OH}$) (Jiang *et al.*, 2009) e ocorre em 1624 cm^{-1} na amostra DMQ e em 1627 cm^{-1} para o DME. As bandas em 1577 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} e em 1053 cm^{-1} aparecem em ambas as amostras, porém em intensidades de vibração diferentes; isso revela diferentes sequências dos grupos O-H nas estruturas cristalinas (Ananth *et al.*, 1998). A banda em 2330 cm^{-1} da amostra DMQ e as bandas em 2333 e 2322 cm^{-1} da amostra DME, são atribuídas a dióxido de carbono que pode ser adsorvido pelos nanomateriais (Li *et al.*, 2011). As bandas na frequência de 3406 cm^{-1} e de 3413 cm^{-1} , para a amostra DMQ e DME, respectivamente, são referidas na literatura à vibração do estiramento O-H e representam traços de água adsorvida na estrutura (Yuan *et al.*, 2010).

As atribuições das bandas referentes à região entre 4000 a 1000 cm^{-1} estão listadas na Tabela 18 para as amostras DMQ e DME.

Tabela 18: Atribuição das bandas FTIR para as amostras DMQ e DME para a faixa de 4000 a 1000 cm^{-1} .

| Centro da Banda (cm^{-1}) | Centro da Banda (cm^{-1}) | Atribuição |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| DMQ | DME | |
| 1624 | 1627 | ν_s (H-OH) |
| 1577; 1377 e 1053 | 1577; 1377 e 1053 | ν_s (Mn-O-H) |
| 2330 | 2333 e 2322 | ν_{as} (C=O); CO_2 adsorvido |
| 3406 | 3413 | ν_s [O-H]; H_2O adsorvida |

ν_s indica estiramento simétrico. ν_{as} indica estiramento assimétrico.

Para a amostra DME, a maior intensidade da banda ao redor de 1620 cm^{-1} , indica que esta amostra tem maior teor de água estrutural do que a amostra DMQ, e, portanto, mais vacâncias do cátion e maior *microtwinning*. Dessa forma os dados dos espectros FTIR corroboram os obtidos por difração de raios X.

Em amostras de MnO_2 , as bandas FTIR para a faixa de 1000 a 400 cm^{-1} revelam informações sobre os octaedros de MnO_6 (Yang *et al.* (2005). Dessa forma, podem ser atribuídas a vibração da ligação Mn-O (ν_{as} Mn-O). Por outro lado, de acordo com Julien *et al.* (2002), quanto maior o teor de pirolusita na estrutura de γ e ϵ - MnO_2 , mais deslocadas para números de onda maiores estão as bandas na região de 600 a 500 cm^{-1} . Considerando-se a localização destas bandas, os espectros apresentados na Figura 44 foram analisados para relacionar entre si as técnicas FTIR e DRX, quanto ao teor de pirolusita para as amostras DMQ e DME.

De acordo com a Figura 44, para a faixa entre 600 a 500 cm^{-1} , a amostra DME apresenta todas as bandas localizadas em números de onda maiores

do que para a amostra DMQ, como listado na Tabela 19. Isto confirma, como evidenciado pelo cálculo da desordem de De Wolff a partir dos dados de DRX, que a amostra DME tem maior teor de pirolusita (Pr) do que a amostra DMQ.

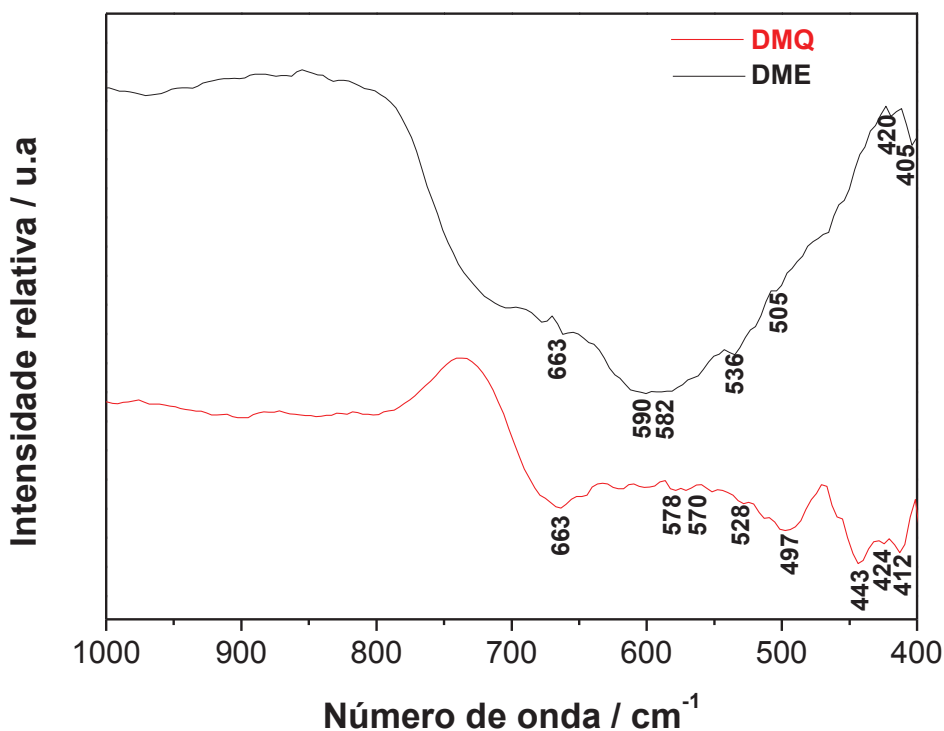


Figura 44: Ampliação do espectro FTIR das amostras DMQ e DME para a faixa de 1000 a 400 cm^{-1} .

Tabela 19: Localização das bandas FTIR e sua atribuição para a faixa de 600 a 500 cm^{-1} para as amostras DMQ e DME.

| Centro da Banda (cm^{-1}) | Centro da Banda (cm^{-1}) | Atribuição |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| DMQ | DME | |
| 578 | 590 | ν_{as} (Mn-O) |
| 570 | 582 | ν_{as} (Mn-O) |
| 528 | 536 | ν_{as} (Mn-O) |
| 497 | 505 | ν_{as} (Mn-O) |

ν_{as} indica estiramento assimétrico.

Quanto à banda centrada em 663 cm^{-1} (Figura 43) e que aparece tanto na amostra DMQ quanto na amostra DME, é importante comparar a sua intensidade. Segundo Ananth *et al.* (1998), quanto maior a intensidade desta banda, maior a atividade eletroquímica da amostra de MnO_2 . Como pode ser melhor visualizado na Figura 43, a referida banda é mais intensa na amostra DMQ do que na amostra DME. Logo, pela análise do espectro FTIR, afirma-se que a amostra DMQ tenha um melhor desempenho eletroquímico do que a amostra DME.

5.2.5 Espectroscopia por Espalhamento Raman

A Figura 45 apresenta o espectro de espalhamento Raman das amostras DMQ e DME, na faixa de 550 a 790 cm^{-1} . Segundo Julien *et al.* (2002) a análise desta região espectral permite uma noção da quantidade de pirolusita presente numa estrutura de γ e ϵ - MnO_2 . Segundo o modelo proposto por esses autores, conforme a quantidade de pirolusita aumenta na estrutura, as principais bandas (denotadas ν_1 , ν_2 e ν_3) do espectro Raman das amostras de MnO_2 são deslocadas para números de ondas maiores.

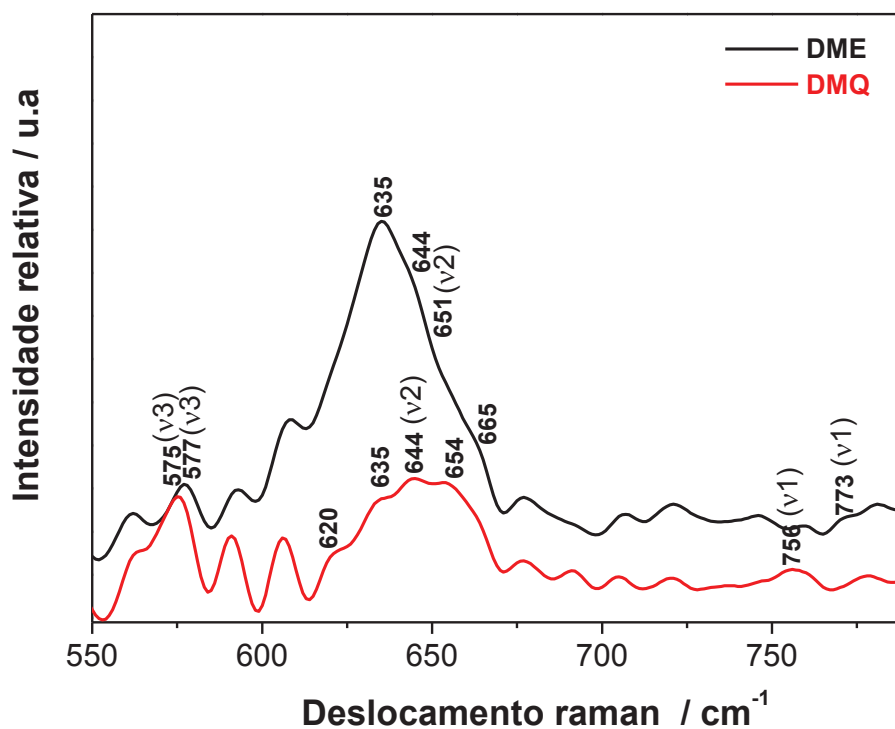


Figura 45: Espectro de espalhamento Raman das amostras DMQ e DME na faixa de 550 a 790 cm^{-1} .

Para a amostra DMQ, a localização das bandas correspondentes a ν_1 , ν_2 e ν_3 estão localizadas nas bandas centradas em 756 cm^{-1} , 644 cm^{-1} e 575 cm^{-1} , respectivamente, enquanto para a amostra DME, estas bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 estão centradas em 773 cm^{-1} , 651 cm^{-1} e 577 cm^{-1} , respectivamente. Dessa forma, a diferença em números de onda das bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 das amostras comparadas são, 17 cm^{-1} , 7 cm^{-1} e 2 cm^{-1} , respectivamente. A Tabela 20 apresenta a posição das bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 e o teor de pirolusita (Pr), o qual foi calculado a partir dos dados de DRX, para a estrutura das amostras comparadas.

Tabela 20: Relação entre os números de onda das bandas Raman e teor de pirolusita nas amostras DMQ e DME.

| Amostra | Pr (%) | v1 (cm ⁻¹) | v2 (cm ⁻¹) | v3 (cm ⁻¹) |
|------------------------------|--------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Julien <i>et al.</i> (2002) | 29 | 738 | 631 | 572 |
| DMQ | 39 | 756 | 644 | 575 |
| DME | 46 | 773 | 651 | 577 |

Por ter as bandas v1 e v2, principalmente, deslocadas para maiores números de onda, os dados Raman confirmam o que foi constatado pelo cálculo da desordem de De Wolff a partir dos dados de DRX e análise FTIR, que a amostra DME possui maior quantidade de pirolusita em sua estrutura em comparação com a amostra DMQ.

5.2.6 Características Morfológicas

Imagens obtidas por MEV das amostras DMQ (a e b) e DME (c e d) são apresentadas na Figura 46. Os aumentos das imagens foram: a) 30.000 X; b) 60.000 X; c) 30.000 X e d) 60.000 X.

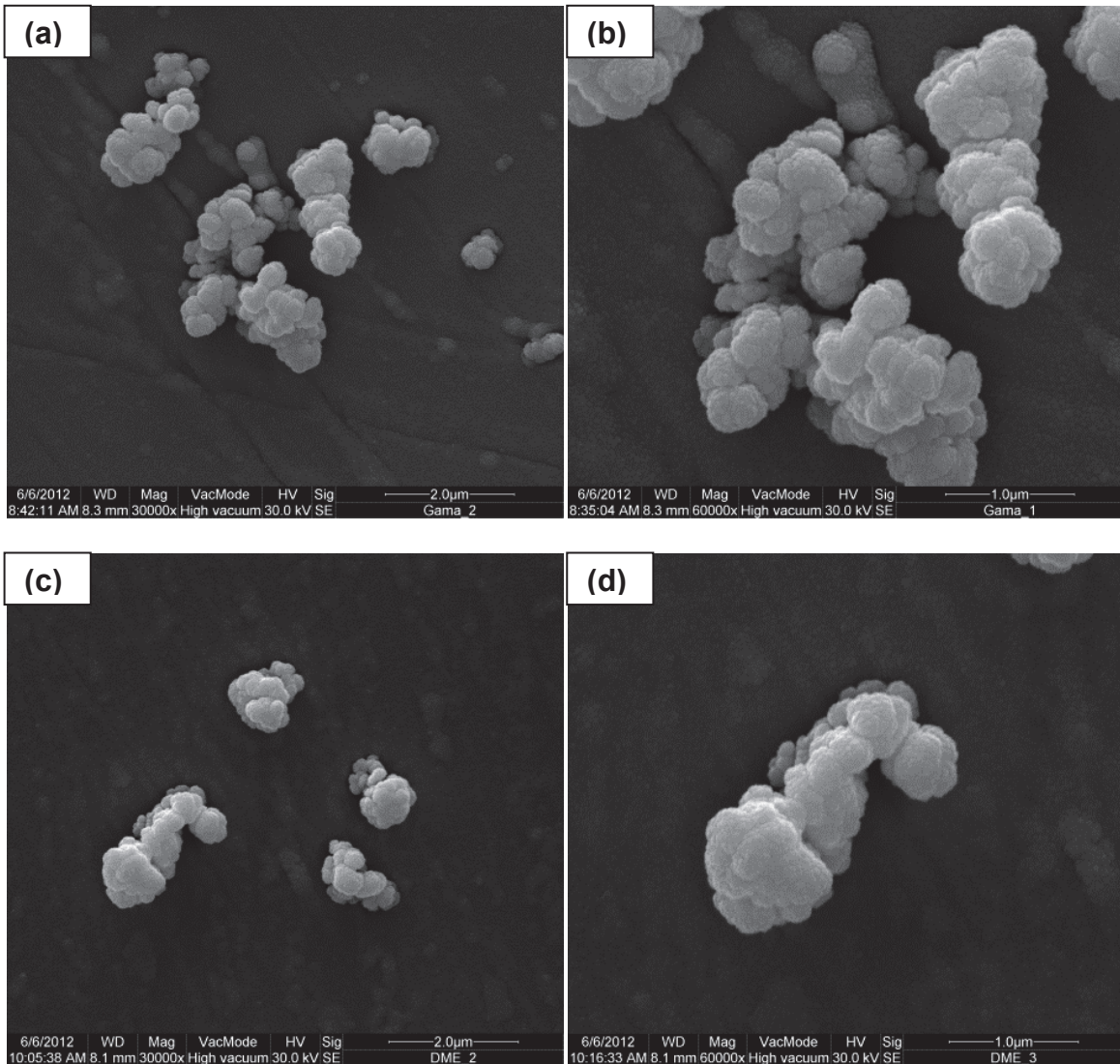


Figura 46: Imagens de MEV da amostra DMQ (a e b) e da amostra DME (c e d). a) e c) 30.000 X; b) e d) 60.000 X.

As imagens de MEV revelam que ambas as amostras comparadas (DMQ e DME) têm suas partículas dispostas formando aglomerados. O diâmetro desses aglomerados de partículas não é uniforme, porém é da ordem de nanômetros.

A Figura 47 apresenta imagens, correspondentes a regiões distintas da amostra DMQ, as quais foram obtidas por MET com ampliação de 300.000 X.

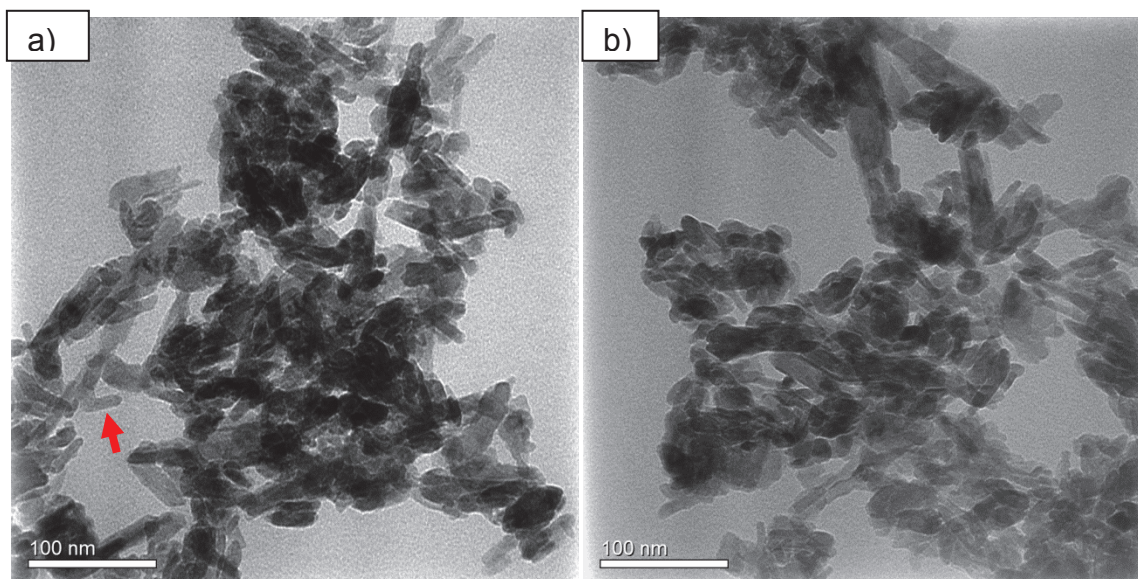


Figura 47: Imagens de MET da amostra DMQ. Obtenção da imagem com aumento de 300.000 X.

De acordo com a Figura 47, a amostra DMQ é constituída por nanopartículas as quais apresentam forma de bastões. Na Figura 47 a), o bastão indicado pela flecha apresenta diâmetro em torno de 10 nm e comprimento de cerca de 30 nm. Os nanobastões estão dispostos estendidos ao comprimento, orientados em várias direções e em geral, estão aglomerados.

A Figura 48 apresenta o histograma de distribuição de tamanho das partículas obtido a partir de DLS da amostra DMQ.

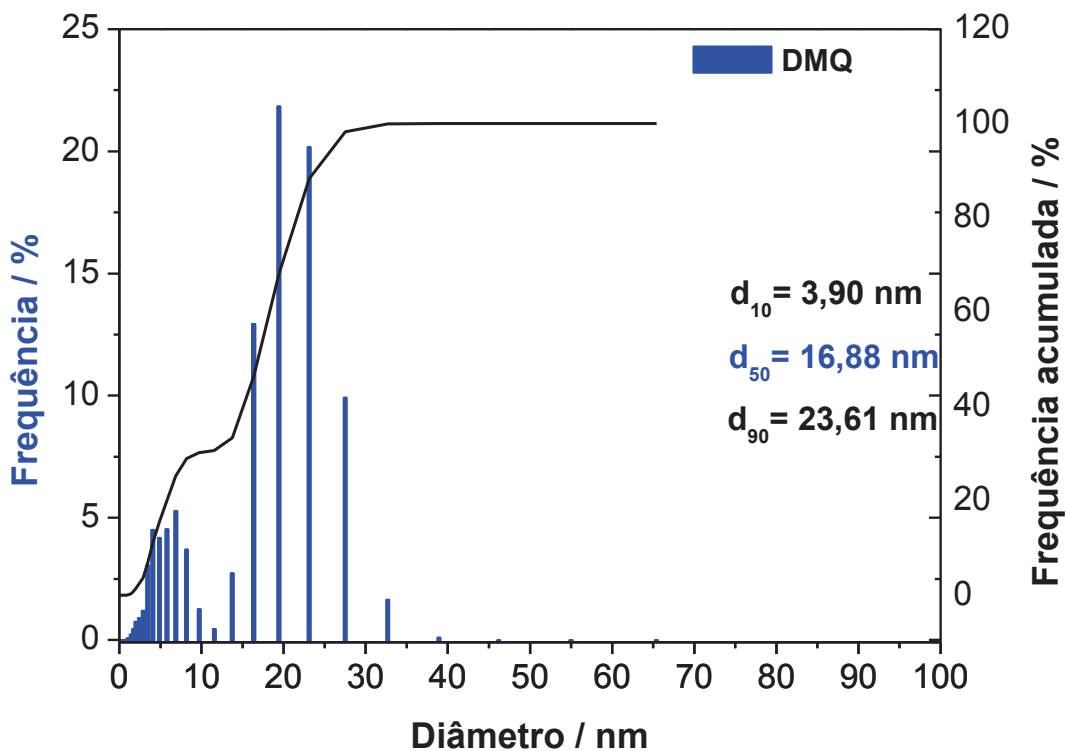


Figura 48: Histograma de distribuição de tamanho das partículas obtido por DLS da amostra DMQ.

A amostra DMQ apresentou ocorrências de tamanhos para a faixa entre 1,02 a 39,90 nm. A partir da contagem individual de todas as partículas da amostragem do DMQ a distribuição média que se obteve foi 16,88 nm. Este valor está próximo aos correspondentes aos diâmetros dos bastões de DMQ vistos na imagem de MET.

Imagens obtidas por MET correspondentes à amostra DME são apresentadas na Figura 49. As imagens foram captadas com aumento de 300.000 X e regiões diferentes da amostra são mostradas.

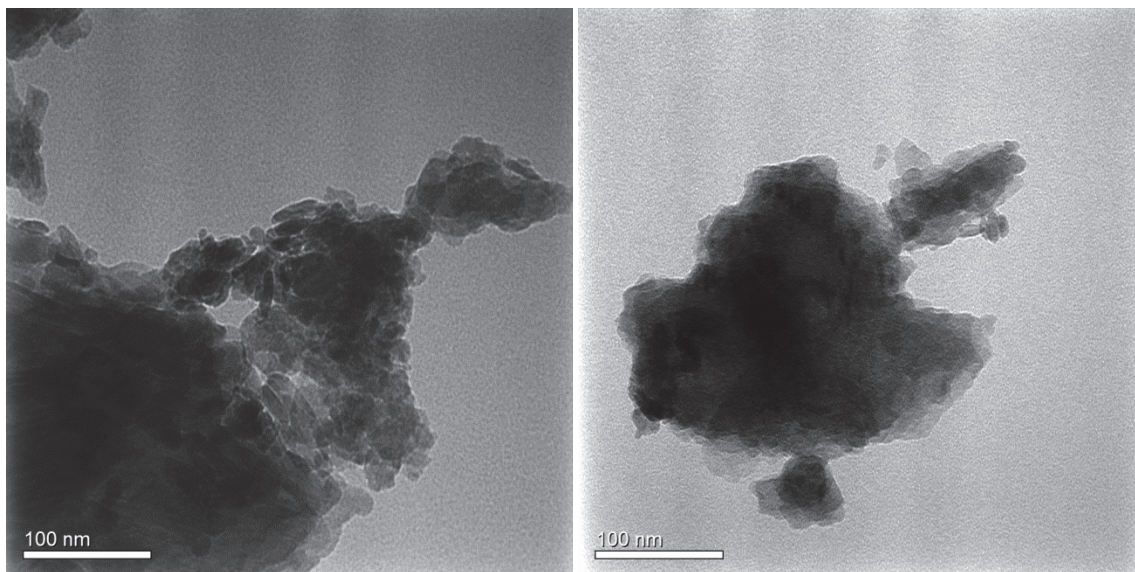


Figura 49: Imagens de MET da amostra DME. Obtenção das imagens com aumento de 300.000 X.

As partículas constituintes da amostra DME apresentam tamanho nanométrico, forma como que de pratos e encontram-se aglomeradas. Estas características se estendem ao longo de todo o material.

A Figura 50 apresenta o histograma de distribuição das partículas obtido a partir de DLS da amostra DME.

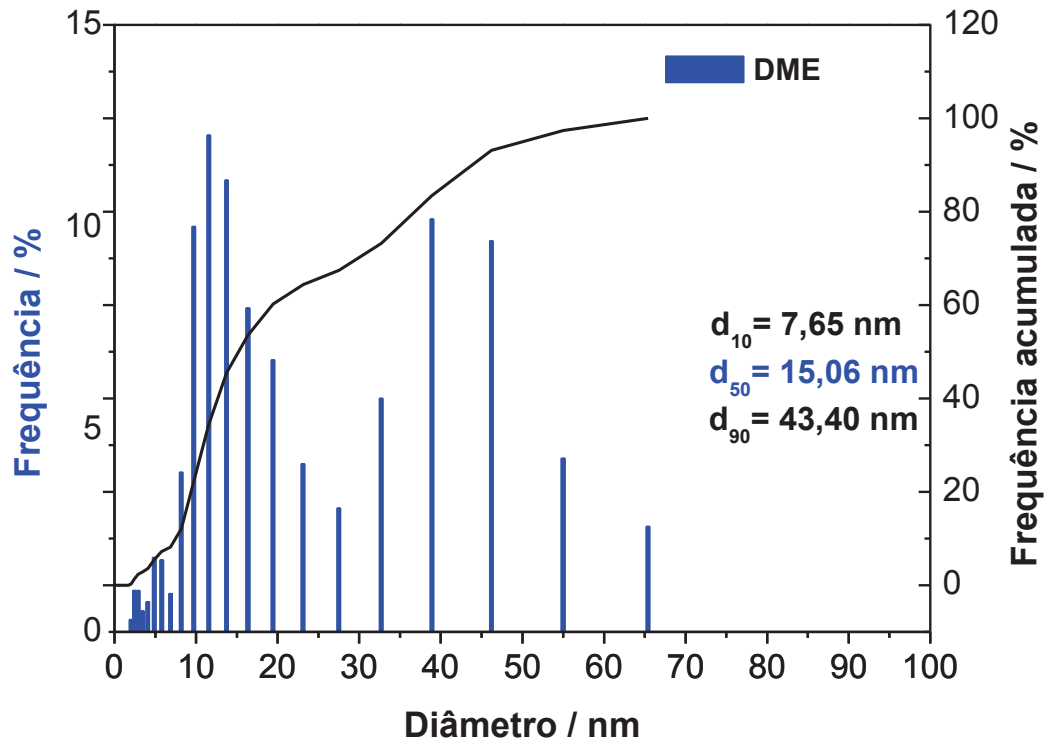


Figura 50: Histograma de distribuição obtido por DLS das partículas da amostra DME.

A amostra DME apresentou ocorrências de tamanho para a faixa entre 2,04 a 65,40 nm, sendo o valor da distribuição média 15,06 nm. Este valor indica aglomeração das partículas. Isto pode ver visto nas imagens de MET apresentadas.

Imagens de MET obtidas com aumento de 100.000 X são apresentadas na Figura 51, representando as imagens das amostras DMQ e DME lado a lado.

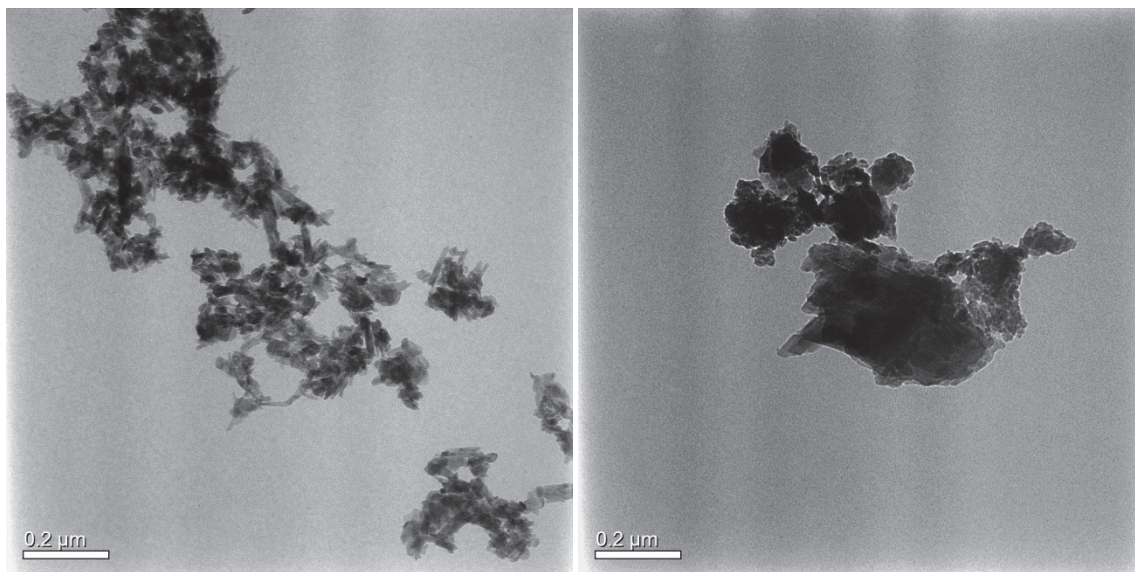


Figura 51: Imagens de MET das amostras DMQ e DME. Obtenção das imagens com aumento de 100.000 X.

As imagens da Figura 51 indicam que as partículas da amostra DME estão mais aglomeradas do que as da amostra DMQ. Em todas as regiões dos materiais comparados esta característica é evidenciada.

5.2.7 Características Texturais

A Tabela 21 apresenta os valores de área superficial específica, diâmetro médio de poros e de volume total dos poros para ambas as amostras DMQ e DME, determinados conforme a teoria B.E.T.

Tabela 21: Valores de área superficial específica, diâmetro médio de poros e de volume total dos poros das amostras DMQ e DME, determinados conforme a teoria B.E.T.

| Amostra | Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹) | Diâmetro Médio dos Poros (nm) | Volume Total dos Poros (cm ³ .g ⁻¹) |
|---------|--|-------------------------------|--|
| DMQ | 53,54 | 14,67 | 0,20 |
| DME | 40,03 | 6,05 | 0,06 |

De acordo com os dados apresentados na Tabela 21, segundo a IUPAC (Rouquerol *et al.*, 1994), tanto o DMQ quanto o DME apresentam estruturas mesoporosas, ou seja, apresentam diâmetro médio de poros dentro da faixa de 2 a 50 nm. Porém, a amostra DMQ apresenta maior porosidade do que a amostra DME. O volume total de poros da amostra DMQ é 3 vezes maior comparado ao da amostra DME. Também, o diâmetro médio dos poros da amostra DMQ é duas vezes maior do que o da amostra DME. Esta característica de maior porosidade resulta na amostra DMQ uma área superficial específica cerca de 30% maior comparado à amostra DME.

Destaca-se que, a síntese de MnO₂ pela digestão ácida de um precursor poliol preparado em presença de ácido nítrico, embora leve a uma área superficial específica menor (53,54 m².g⁻¹) do que a relatada (Benhaddad *et al.*, 2009) para γ -MnO₂ (90,8 m².g⁻¹), possibilita obter uma estrutura com semelhante volume total de poro (0,24 cm³.g⁻¹). Além disso, a forma γ -MnO₂ do presente trabalho possui volume total de poro (0,20 cm³.g⁻¹) comparável à forma α (0,24 cm³.g⁻¹), preparada pelo método de microemulsão (Devarj & Munichandraiah, 2008).

Segundo Prélot *et al.* (2003) a área superficial específica de

amostras de MnO_2 está relacionada as desordens estruturais, mais precisamente ao *microtwinning* presente nestas amostras. Os autores estudaram em detalhes a influência das desordens estruturais sobre as propriedades superficiais de vários tipos de MnO_2 e concluíram que, a área superficial específica B.E.T está correlacionada ao *microtwinning* (T_w) e não depende da desordem de De Wolff (P_r). Os autores demonstraram que, quanto maior o teor de *microtwinning* na estrutura do MnO_2 , menor a sua área superficial específica. Isto ocorre, pois o *microtwinning* causa deslocamento dos átomos, provocando contração destes. Esta contração dos átomos, diminui os valores dos parâmetros de rede da célula cristalina, o que resulta em diminuição da área superficial específica do MnO_2 . O fato de a amostra DME apresentar a menor área superficial específica, mesmo apresentando cristaltos menores do que a amostra DMQ (Tabela 22) pode ser explicado pela análise da Figura 52.

Tabela 22: Diâmetro médio dos cristaltos, área superficial específica e teor de *microtwinning* das amostras DMQ e DME.

| Amostra | Diâmetro médio dos cristaltos (nm) | Área Superficial Específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | Teor de <i>Microtwinning</i> (%) |
|---------|------------------------------------|--|----------------------------------|
| DMQ | 15,4 | 53,54 | 20 |
| DME | 6,70 | 40,03 | > 80 |

Como indicado na Figura 52, a amostra DME possui todos os seus planos atômicos, com exceção do (200), deslocados por *microtwinning*. Conforme demonstrado por Prélot *et al.* (2003) o defeito de *microtwinning* influencia a área superficial específica das amostras, no sentido de diminuir a sua área superficial.

Sendo assim, o maior teor de *microtwinning* na amostra DME em comparação com a amostra DMQ (Tabela 22), justifica a menor área superficial específica da amostra DME. Logo, a análise das desordens a partir dos dados de DRX mostra-se importante, possibilitando explicar uma propriedade física das amostras.

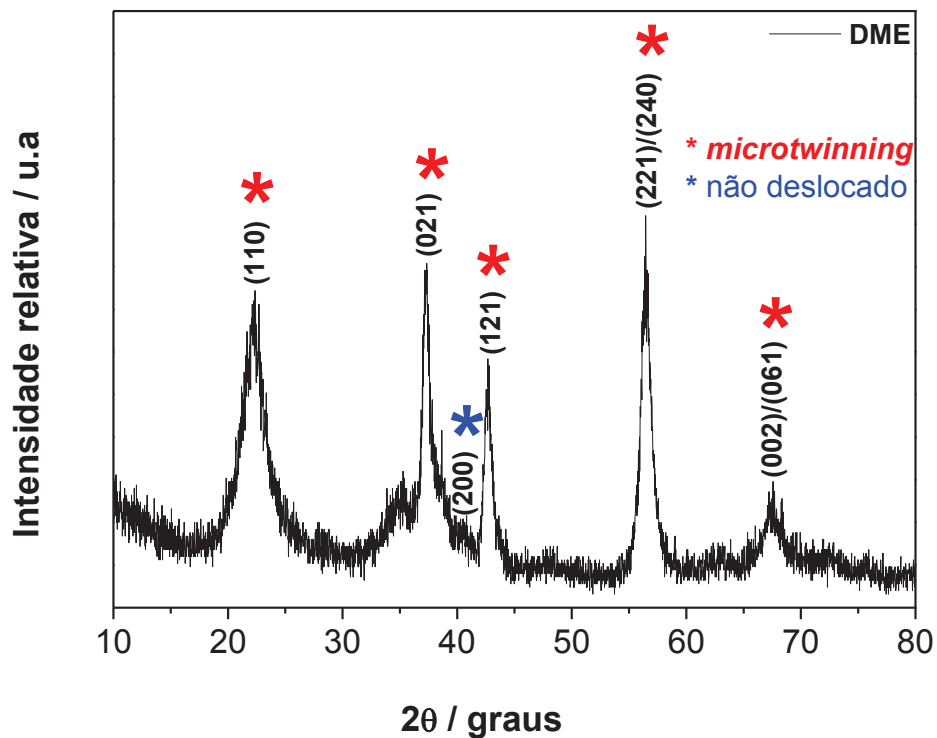


Figura 52: DRX da amostra DME com identificação dos planos que são influenciados por *microtwinning*.

5.2.8 Comportamento Térmico

As Figuras 53 a) e b) apresentam as curvas termogravimétricas (TG) e sua DTG respectivamente, para as amostras DMQ e DME, a partir da temperatura ambiente até 700 °C. As medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio.

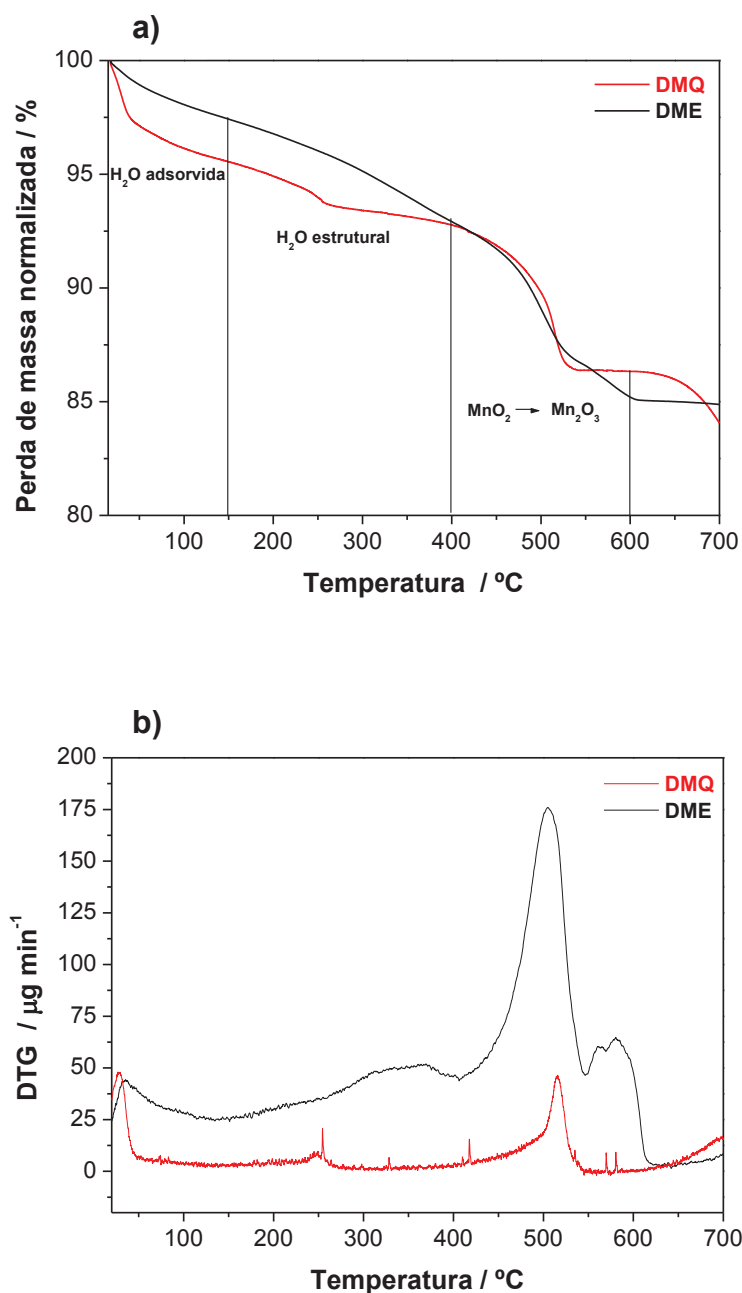


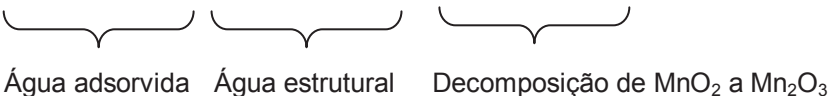
Figura 53: Comparação das curvas TG e DTG das amostras DMQ e DME.

As curvas TG das amostras DMQ e DME são diferentes. A curva TG para o DMQ apresenta três etapas bem definidas. Em contraste, DME exibe uma perda de massa contínua. A perda de massa nessas amostras ocorre devido à saída de água adsorvida e estrutural e eliminação de oxigênio seguida pela formação de Mn₂O₃ (Devaraj e Munichandraiah, 2008). Dessa forma, a perda de massa a partir da

temperatura ambiente até 150 °C representa água fisicamente ligada, enquanto que, a partir de 150 °C a 400 °C representa água quimicamente ligada. Entre 400 a 600 °C a redução de massa é atribuída a decomposição de MnO_2 a Mn_2O_3 (Malankar *et al.*, 2010). A percentagem de perda de massa para as diferentes faixas de temperaturas acima é listada na Tabela 23.

Tabela 23: Dados TG das amostras DMQ e DME.

| Amostra | % de perda de massa para a faixa de temperatura (°C) | | |
|---------|--|-----------|-----------|
| | 15 - 150 | 150 - 400 | 400 - 600 |
| DMQ | 4,45 | 2,78 | 6,44 |
| DME | 2,59 | 4,51 | 7,71 |



O perfil da curva DTG apresentada na Figura 53 b) indica que, na amostra DMQ a perda de água adsorvida e estrutural ocorreu mais rapidamente do que para a amostra DME. As três curvas da DTG que aparecem na faixa de temperatura entre 400-600 °C indicam que, a decomposição térmica do MnO_2 ocorre em três reações. Para a amostra DMQ, esta decomposição inicia em temperatura um pouco inferior e ocorre mais rapidamente do que para a amostra DME.

Tem sido amplamente reconhecido que, é essencial a presença de água estrutural em dióxido de manganês para torná-lo ativo eletroquimicamente (Chang, 2004; Kim e Popov, 2003). Ghaemi e colaboradores (Ghaemi *et al.*, 2008) demonstraram que quanto maior o teor de água adsorvida, melhor a performance eletroquímica da amostra. Os dados apresentados na Tabela 23 corroboram com os obtidos no espectro FTIR indicando que a amostra DMQ apresente melhor

desempenho eletroquímico, por apresentar teor de água adsorvida maior do que a amostra DME.

A Figura 54 apresenta as curvas DTA das amostras DMQ e DME, a partir da temperatura ambiente até 700 °C.

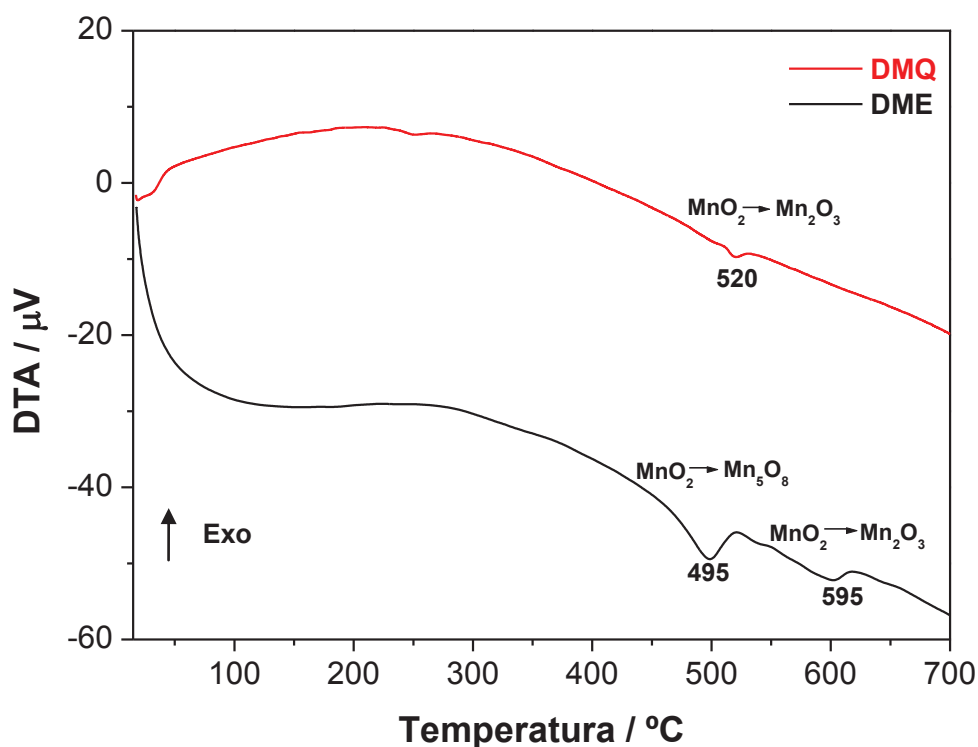
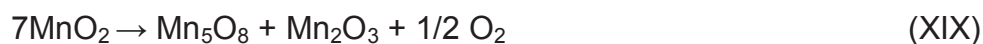


Figura 54: Comparação das curvas DTA das amostras DMQ e DME.

Nas amostras DMQ e DME, picos endotérmicos alargados abaixo de 400 °C correspondem a remoção de água adsorvida e estrutural. Na amostra DMQ, o pico endotérmico centrado em aproximadamente 520 °C corresponde à reação de decomposição: $2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ (XVIII) (Liu *et al.*, 2005). Para a amostra DME o pico endotérmico que representa esta reação encontra-se em aproximadamente 595 °C. Um pico adicional, em aproximadamente 495 °C, pode ser atribuído à decomposição de MnO_2 a Mn_5O_8 e Mn_2O_3 de acordo com a reação

expressa na equação XIX (Liu *et al.*, 2004).



Quanto às temperaturas de decomposição das amostras comparadas, a variação observada pode ser atribuída a fatores físicos como: tamanho de partícula, tamanho de cristalito, porosidade e estrutura cristalina (Gonzalez *et al.*, 1998).

5.2.9 Composição Química e Fórmula

Os resultados da análise química para as amostras DMQ e DME estão registrados na Tabela 24. Também estão listados os valores correspondentes aos parâmetros de Brenet (Coeffier e Brenet, 1965), os quais foram determinados conforme explicado a seguir.

Na Tabela 24, a razão de Mn reduzível em relação ao Mn total é representada por Z e é calculada utilizando a fórmula:

$$z = \frac{0.632 \times \% \text{MnO}_2}{\% \text{Mn}} \quad (8)$$

Neste trabalho, a percentagem de água estrutural das amostras é representada por y e foi determinada a partir da perda de massa que ocorreu durante a TG, entre a faixa de temperatura de 150-400 °C. O número de moléculas de água estrutural inerte foi representado por m e calculado a partir da percentagem

de água estrutural (y), utilizando a relação:

$$m = \frac{91y + 2n(900 - y) - 3600}{18(100 - y)} \quad (9)$$

O valor de n na Tabela 24 está relacionado ao grau de oxidação do manganês e foi calculado utilizando a seguinte relação:

$$n = \frac{3 + z}{2} \quad (10)$$

Tabela 24: Dados relativos à composição química das amostras DMQ e DME e parâmetros de Brenet (m e n).

| Amostra | MnO ₂ (%) | Mn (%) | z em MnO _(1+z) | Água estrutural (y) (%) | Água estrutural inerte (m) | Grau de oxidação (n) |
|---------|----------------------|-----------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------|
| DMQ | 83,92±0,53 | 60,40±0,2 | 0,878 | 2,78 | 0,076 | 1,939 |
| DME | 92,22±0,89 | 63,14±0,3 | 0,923 | 4,51 | 0,189 | 1,962 |

*±: nível de confiança de 95%.

De acordo com os dados da Tabela 24, se expresso por MnO_x, sendo x= 1+z, a amostra DMQ seria representada por MnO_{1,88} ao invés de MnO₂, enquanto que, a amostra DME seria representada por MnO_{1,92}. Assim, em vez de Mn⁴⁺, a valência média do manganês estimada a partir de 2n é Mn^{3,88+} e Mn^{3,92+} para a amostra DMQ e DME, respectivamente. Quanto às moléculas de água na estrutura cristalina, como o número de moléculas de água neutra é diretamente proporcional a percentagem de água combinada, a amostra DMQ possui menor número de moléculas de água neutra em comparação com a amostra DME.

Com base nos dados apresentados na Tabela 24 a fórmula química expressa no formato proposto por Coeffier e Brenet (1965), ou seja, $(\text{MnO}_2)_{2n-3} \cdot (\text{MnOOH})_{4-2n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, é $(\text{MnO}_2)_{0,878} \cdot (\text{MnOOH})_{0,122} \cdot 0,076\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{MnO}_2)_{0,923} \cdot (\text{MnOOH})_{0,076} \cdot 0,189\text{H}_2\text{O}$, para o DMQ e DME, respectivamente.

A partir dos valores apresentados para os parâmetros de Brenet (m e n) foram estimados os parâmetros de Ruetschi (x e y) (Ruetschi, 1984), de acordo com as relações:

$$x = \frac{m}{2 + m} \quad (11)$$

$$y = \frac{4(2 - n)}{2 + m} \quad (12)$$

Onde x é a fração de Mn^{4+} da rede de MnO_2 que resultou em vacâncias de Mn; y é a fração de Mn^{4+} que foi substituído por Mn^{3+} .

A Tabela 25 apresenta os valores para os parâmetros de Ruetschi.

Tabela 25: Parâmetros de Ruetschi (x e y) para as amostras DMQ e DME e dados relativos à composição química das amostras de acordo com Ruetschi.

| Parâmetro | x | Y | Mn^{4+} | Mn^{3+} | O^{2-} | OH^- |
|-----------|-------|-------|------------------|------------------|-----------------|---------------|
| DMQ | 0,027 | 0,156 | 0,817 | 0,156 | 1,952 | 0,264 |
| DME | 0,095 | 0,040 | 0,865 | 0,040 | 1,660 | 0,420 |

Considerando os dados da Tabela 24, a fórmula química expressa no formato proposto por Ruetschi é representada como:

$\text{Mn}_{(0,817)}^{4+} \cdot \text{Mn}_{0,156}^{3+} \cdot \text{O}_{(1,952)}^{2-} \cdot \text{OH}_{(0,264)}^{-}$ e $\text{Mn}_{(0,865)}^{4+} \cdot \text{Mn}_{0,040}^{3+} \cdot \text{O}_{(1,660)}^{2-} \cdot \text{OH}_{(0,420)}^{-}$ para a amostra DMQ e DME, respectivamente. Sendo assim, a amostra DMQ apresenta 3,5 vezes menos vacâncias de Mn do que a amostra DME. Por outro lado, a amostra DMQ possui em sua estrutura cerca de 4 vezes mais Mn^{3+} . Estas características favorecem o armazenamento de carga pela intercalação de cátions na rede cristalina do MnO_2 .

5.3 COMPORTAMENTO CAPACITIVO

5.3.1 Eletrodo sem MnO_2 (“Branco”)

A Figura 55 apresenta as curvas voltamétricas para o eletrodo sem MnO_2 , as quais foram obtidas em eletrólito de Na_2SO_4 1 mol.L⁻¹. São apresentadas as curvas obtidas para várias velocidades de varredura, para a janela de potencial de 0,0 a 0,9 V *versus* Ag/AgCl. Excluindo-se a massa da espuma de níquel, a massa total do eletrodo foi de 1,3 mg.

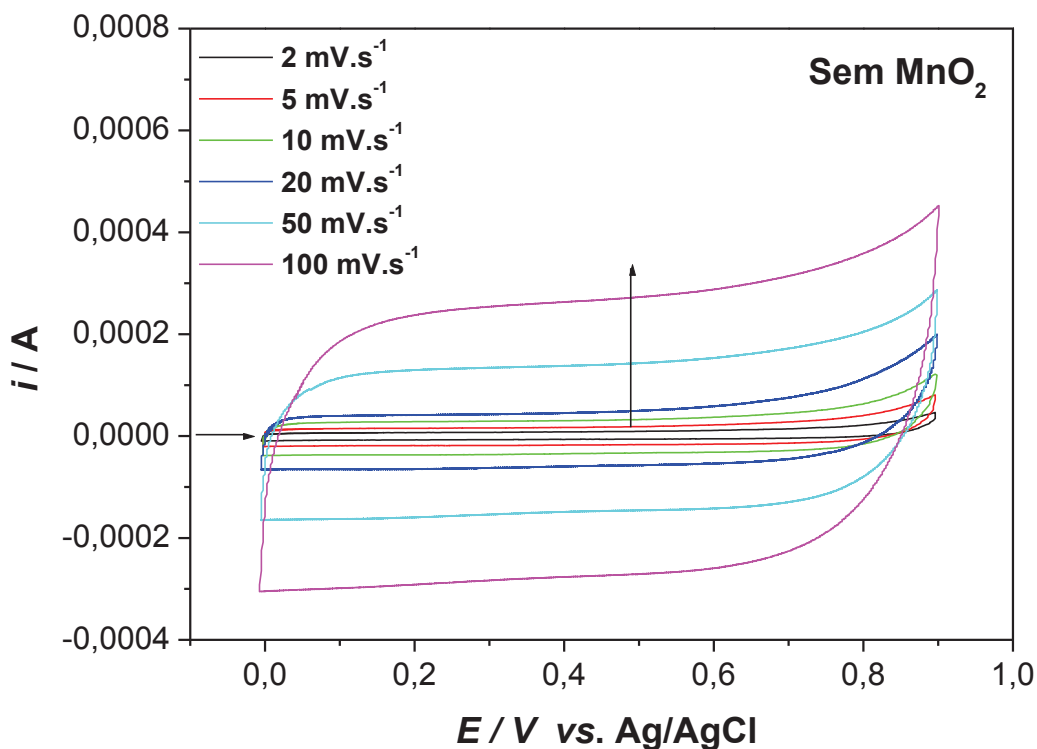


Figura 55: Voltamogramas cíclicos para o eletrodo sem MnO_2 obtidas em Na_2SO_4 1 mol.L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura.

Todas as curvas voltamétricas apresentam uma forma quase retangular, característica de comportamento capacitivo. A partir dos dados da Figura 55, a capacitância específica calculada para o eletrodo sem MnO_2 , variou de 4,5 a 2,0 F g^{-1} , para a velocidade de varredura de 2 mV.s^{-1} e 100 mV.s^{-1} , respectivamente. Estes valores estão próximos ao mencionado por Reddy e Reddy (2003), a saber, 3,0 F.g^{-1} . Os autores avaliaram a contribuição capacitiva do negro de acetileno em NaCl 2 mol.L⁻¹ à 5 mV.s^{-1} . Lee *et al.* (2009) também relataram um valor próximo (3,0-3,3 F.g^{-1}) ao avaliarem a capacitância específica de eletrodos constituídos somente com negro de acetileno.

A Figura 56 apresenta para dois eletrodos sem MnO_2 , a capacitância específica (C_{es}) calculada a partir das curvas voltamétricas obtidas em Na_2SO_4 1 mol.L^{-1} . O efeito do carregamento de massa do eletrodo sem MnO_2 é mostrado para várias velocidades de varredura.

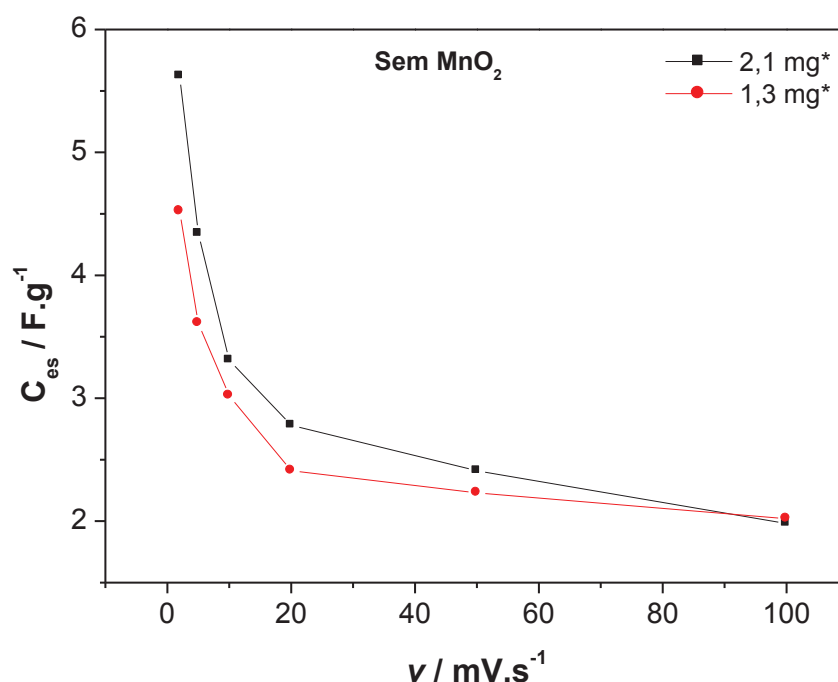


Figura 56: Valores de C_{es} em função da velocidade de varredura para eletrodos obtidos sem MnO_2 com diferentes carregamento de massa. *= massa do grafite + negro de acetileno + PVDF.

Com o aumento do carregamento de massa do eletrodo sem MnO_2 de 1,3 mg para 2,1 mg a capacitância específica aumentou. Porém, mesmo para a menor velocidade de varredura avaliada (2 mV.s^{-1}) este aumento da capacitância específica foi de apenas cerca de 1 F.g^{-1} . Sendo assim, de acordo com os resultados ao dobrar-se o carregamento de massa dos materiais do eletrodo (grafite, negro de acetileno e PVDF), sem a presença de MnO_2 , o efeito sobre a capacitância específica não é significativo.

5.3.2 Efeito da Concentração do Eletrólito

As Figuras 57 e 58 apresentam pelas curvas voltamétricas cíclicas o comportamento capacitivo dos eletrodos compósitos com MnO_2 , cujo carregamento de massa de MnO_2 foi de $2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ para ambos os eletrodos avaliados. As curvas voltamétricas foram obtidas na velocidade de varredura de 2 mV.s^{-1} , na faixa de potencial de 0,0 a 0,9 V vs. Ag/AgCl. Na Figura 57 estão apresentadas as curvas voltamétricas obtidas em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e na Figura 58 as curvas voltamétricas obtidas em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

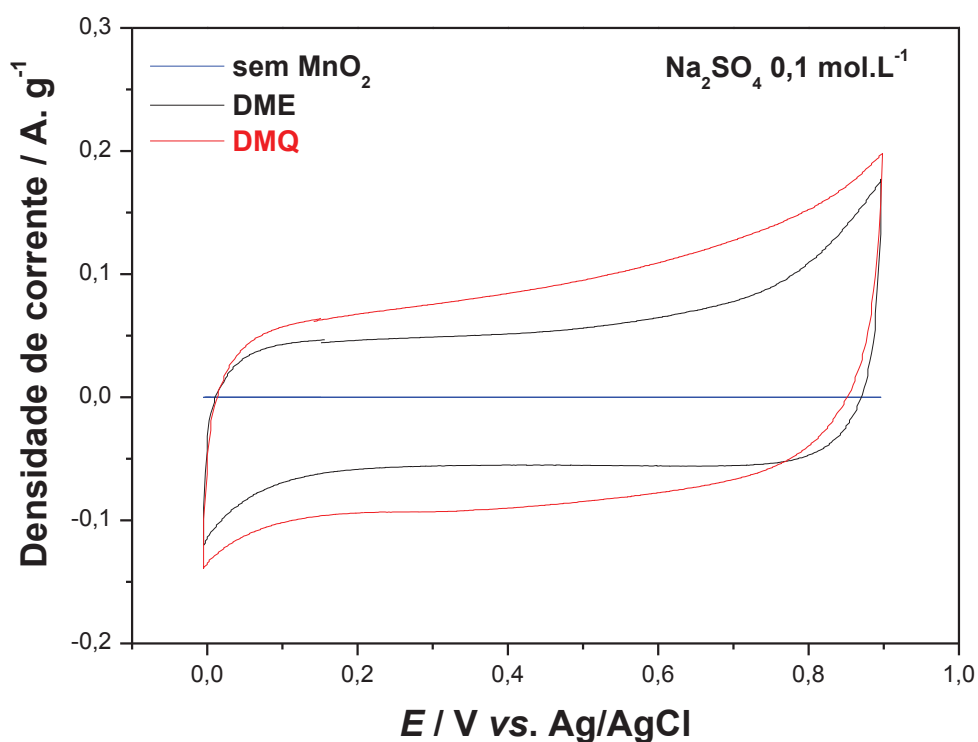


Figura 57: Voltamogramas cíclicos para eletrodos com $2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ de MnO_2 obtidos em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 2 mV.s^{-1} . * Em relação à massa de MnO_2 no eletrodo.

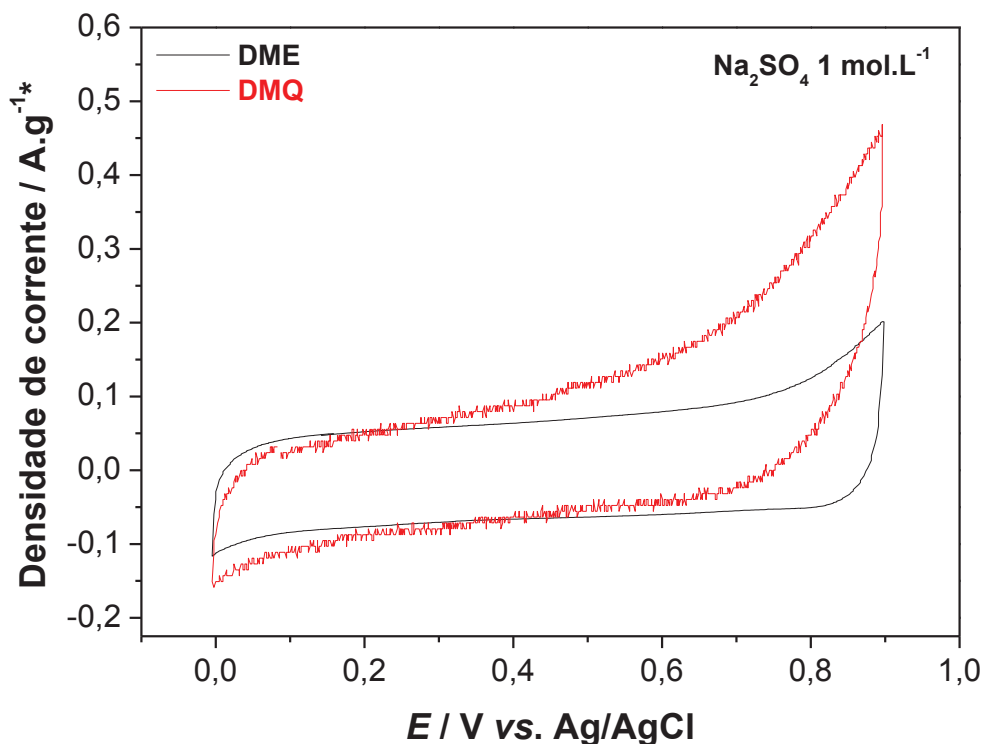


Figura 58: Voltamogramas cíclicos para eletrodos com $2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ de MnO_2 obtidos em Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ à 2 mV.s^{-1} . * Em relação à massa de MnO_2 no eletrodo.

A Tabela 26 apresenta as capacitâncias específicas calculadas a partir das curvas voltamétricas das Figuras 57 e 58 para os eletrodos com DMQ e DME.

Tabela 26: Influência da concentração do eletrólito ([]) sobre a capacitância específica dos eletrodos com DMQ e DME.

| Amostra | [eletrólito]: $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ | [eletrólito]: $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ |
|---------|---|---|
| DMQ | $47,70 \text{ F.g}^{-1}$ | $85,56 \text{ F.g}^{-1}$ |
| DME | $31,66 \text{ F.g}^{-1}$ | $37,05 \text{ F.g}^{-1}$ |

De acordo com a Tabela 26, um aumento de dez vezes na concentração do eletrólito, levou a capacitância específica do eletrodo com DMQ aumentar em aproximadamente 80%, enquanto que, a capacitância específica do eletrodo com DME aumentou menos de 20%. Portanto, o mecanismo de armazenamento de carga do eletrodo com DMQ é mais dependente da concentração do cátion do eletrólito do que o eletrodo com DME.

O efeito da concentração do eletrólito sobre a capacitância específica em eletrodos com MnO_2 tem sido relatado na literatura. Wen *et al.* (2004) estudaram concentrações de eletrólito na faixa de 100 a $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de KCl e concluíram que quanto maior a concentração do eletrólito, maior a capacitância específica.

Pang *et al.* (2011) investigaram o efeito da concentração do eletrólito de Na_2SO_4 sobre a capacitância específica em protótipos de capacitores eletroquímicos de MnO_2 . Os autores avaliaram concentrações na faixa de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ a $1,000 \text{ mol.L}^{-1}$ e observaram que, os valores da capacitância específica aumentam não linearmente com o aumento da concentração do eletrólito. Assim, a partir de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ até $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, o valor da capacitância específica do eletrodo aumentou. Entretanto, eletrólitos com concentração superiores a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ levaram a uma redução na capacitância específica do eletrodo.

Fic *et al.* (2012) utilizando solução de Li_2SO_4 como eletrólito avaliaram a capacitância específica dos eletrodos com MnO_2 em função de cinco concentrações do eletrólito: 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Os autores relataram que aumentando a concentração do eletrólito até $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, a capacitância específica do eletrodo aumentou. Porém, um aumento da concentração do eletrólito superior a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ levou a uma diminuição da capacitância específica. O aumento da

concentração do eletrólito de 1,5 para 2,5 mol.L⁻¹ mostrou não influenciar a capacitância específica, indicando que a interface eletrodo/eletrólito fica saturada de íons. Assim, os autores concluíram que, a partir de certa concentração do eletrólito, o aumento da concentração não leva a um efeito positivo.

5.3.3 Efeito do pH do Eletrólito

A influência do pH, ou seja, da concentração do próton do eletrólito sobre a capacitância específica dos eletrodos com DMQ e DME é apresentada na Figura 59. O valor do pH do eletrólito foi diminuído por adição de quantidade suficiente de uma solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

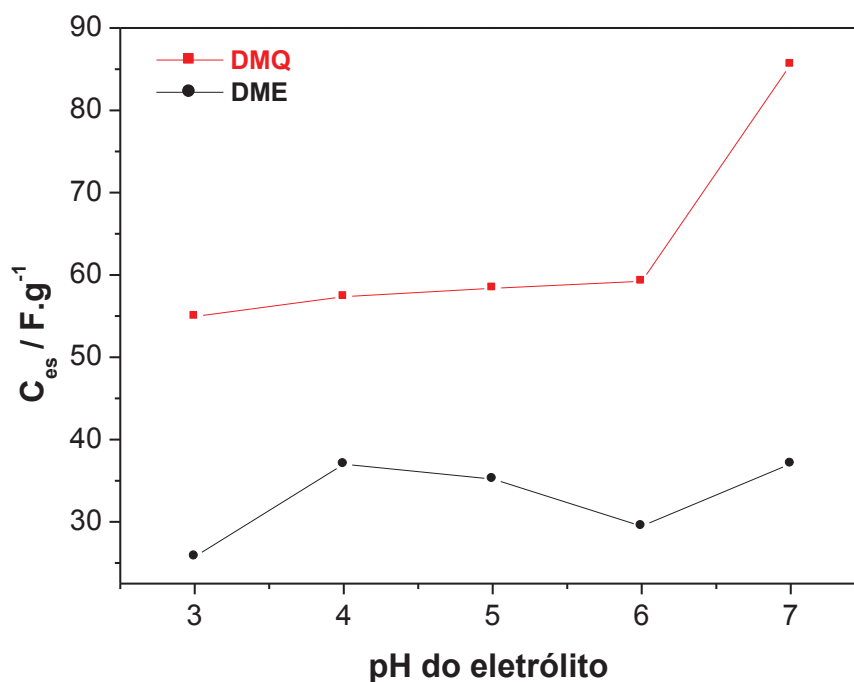


Figura 59: Efeito do pH do eletrólito sobre a C_{es} para eletrodos com DMQ e DME com carregamento de MnO_2 de 2,5 mg.cm⁻². C_{es} calculada a partir das curvas voltamétricas obtidas em Na_2SO_4 1 mol.L⁻¹

à 2 mV.s^{-1} .

Considerando o valor do pH do eletrólito na faixa entre 3-6, constata-se que, as amostras comparadas apresentam comportamento diferente frente a variação da concentração do próton do eletrólito. Para o eletrodo com DMQ, uma pequena diferença na capacitância específica é observada quando o valor do pH do eletrólito está na faixa de 3-6. A capacitância específica praticamente constante nesta faixa de pH do eletrólito, indica que, o próton não está envolvido no processo de armazenamento de carga na faixa de pH do eletrólito de 3-6. Xu *et al.* (2011) relataram comportamento semelhante para eletrodos com MnO_2 sintetizado quimicamente pelo método de microemulsão. Entretanto, estes autores observaram tal comportamento para faixa de pH do eletrólito entre 4-7. Os autores mostraram também que, quando o pH do eletrólito diminuiu para 3, a capacitância específica do eletrodo decresceu significativamente. Isto é devido a dissolução do MnO_2 a qual ocorre em $\text{pH} \leq 3$.

Para o eletrodo com DME, o decréscimo do valor do pH do eletrólito de 6 para 4, levou a um aumento na capacitância específica deste eletrodo. Porém, quando o valor do pH do eletrólito foi diminuído para 3, a capacitância específica do eletrodo decresceu de forma acentuada. Esses resultados indicam que em pH entre 4-6 o DME intercala próton na sua rede cristalina. Zolfaghari *et al.* (2007) relataram semelhante influência do próton sobre a capacitância específica em eletrodos com MnO_2 sintetizado pelo método sonoquímico. Os autores mostraram obter valores maiores para capacitância específica ao diminuir-se o pH do eletrólito de 6 para 3. Porém, quando o pH do eletrólito foi inferior a 3, um decréscimo considerável na capacitância específica dos eletrodos foi observado.

Considerando que, para o eletrodo com DMQ, ao aumentar-se o pH de 6 para 7, a capacitância específica do eletrodo aumenta de forma significativa e que, para o eletrodo com DME, a capacitância específica obtida em pH=4 é levemente inferior a obtida em pH=7, pode-se afirmar que, para ambos os eletrodos estudados, o eletrólito com pH neutro (pH=7) é o mais indicado.

5.3.4 Efeito da Velocidade de Varredura

As Figuras 60 e 61 apresentam para o DME e para o DMQ, respectivamente, o efeito da velocidade de varredura sobre o comportamento voltamétrico de eletrodos com diferentes carregamento de massa de MnO_2 . Todos os voltamogramas cíclicos foram obtidos em Na_2SO_4 1 mol.L^{-1} com pH=7.

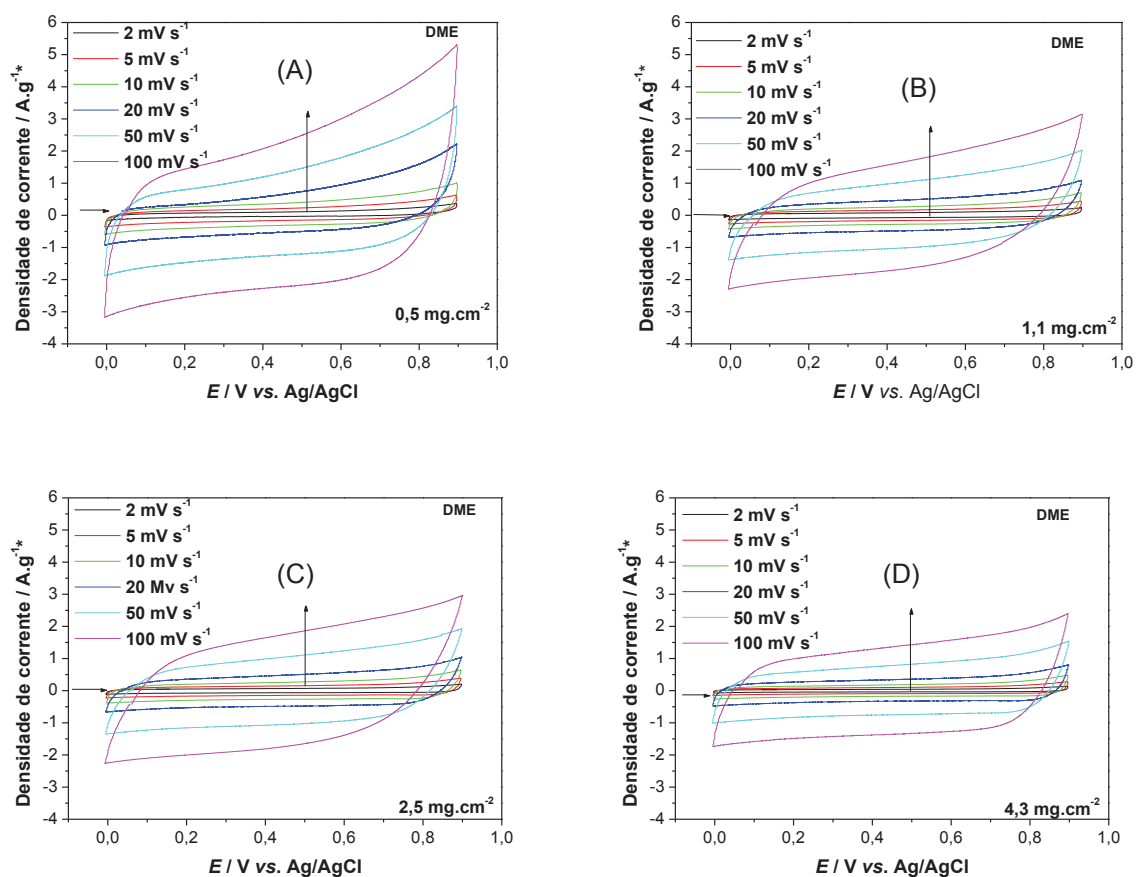


Figura 60: Voltamogramas cíclicos obtidos em Na₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ pH=7 para eletrodos de DME com distintos carregamento de mMnO₂ (mg.cm⁻²): (A) 0,5; (B) 1,1; (C) 2,5; (D) 4,3.

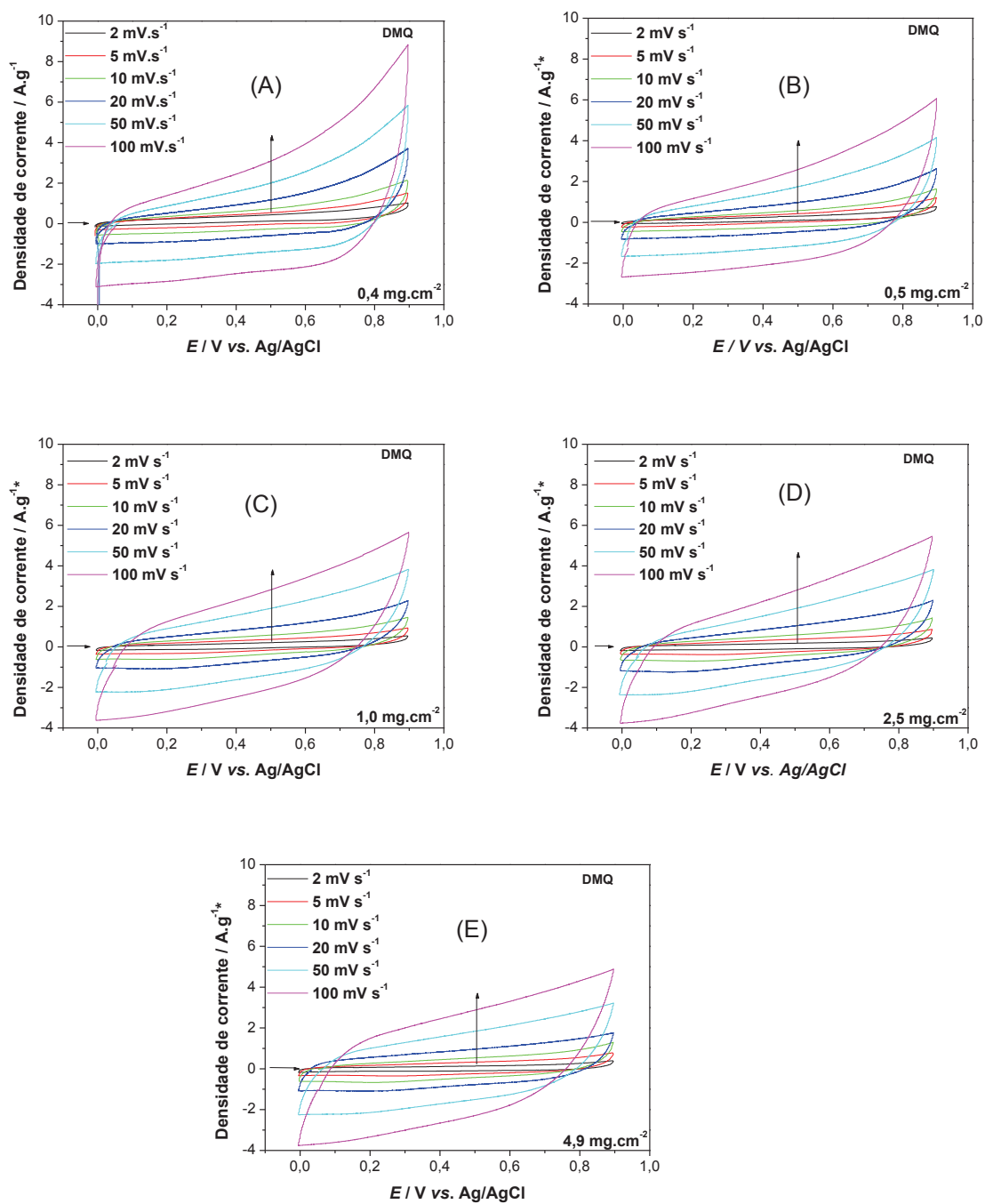


Figura 61: Curvas voltamétricas obtidas em Na_2SO_4 1 mol.L⁻¹ pH=7 para eletrodos de DMQ com distintos carregamento de mMnO_2 (mg.cm⁻²): (A) 0,4; (B) 0,5; (C) 1,0; (D) 2,5; (E) 4,9.

Todas as curvas apresentadas nas Figuras 60 e 61 não apresentam picos definidos. De acordo com Zhu *et al.* (2010) isto pode ser explicado pelo fato da velocidade de carga e descarga dos eletrodos ser constante. Em função da variação da velocidade de varredura a forma retangular ideal das curvas voltamétricas sofre distorção. Isto é observado principalmente para as maiores velocidades de varredura. Tendo em vista que, o comportamento capacitivo dos eletrodos de MnO_2 está refletido nas curvas voltamétricas, pode-se afirmar que a capacitância específica dos eletrodos de MnO_2 é afetada pela variação da velocidade de varredura. Também está claro que, o comportamento capacitivo dos eletrodos com DMQ é muito mais influenciado pela velocidade de varredura do que o observado para os eletrodos com DME. Isto será abordado com mais detalhes adiante.

Da análise das Figuras 60 e 61, é evidente que, tanto para o DME quanto para o DMQ, com o aumento da velocidade de varredura a densidade de corrente dos eletrodos aumenta. Assim, a área das curvas voltamétricas torna-se maior quando a velocidade de varredura é aumentada. Uma vez que a carga voltamétrica (q) é calculada a partir da área da curva voltamétrica dividida pela velocidade de varredura, pode se afirmar que a carga voltamétrica decresce ao se aumentar a velocidade de varredura (v), como pode ser visto na Figura 62. Como a capacitância específica é diretamente proporcional à carga voltamétrica, com o aumento da velocidade de varredura a capacitância específica diminui. Isto pode ser explicado tendo em vista que, q depende da difusão dos cátions do eletrólito (Wen *et al.* (2004). Assim, em rápidas velocidades de varredura os íons Na^+ apenas alcançam a camada superficial externa do eletrodo. Portanto, os poros do interior da matriz do MnO_2 não podem ser utilizados, o que resulta em capacitâncias específicas muito menores.

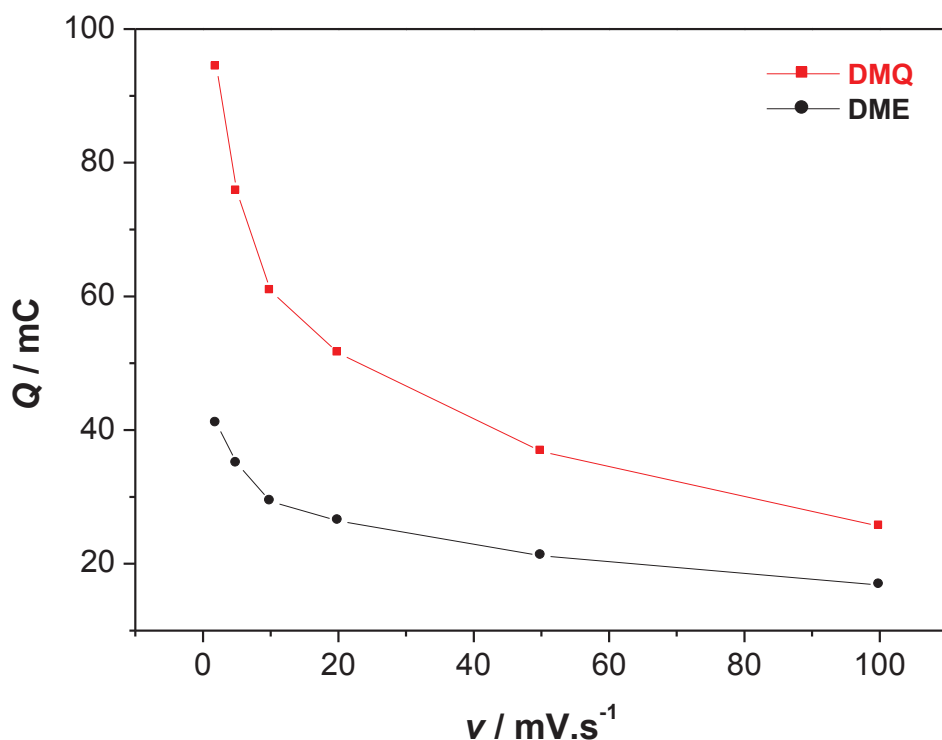


Figura 62: Carga voltamétrica em função das velocidades de varredura para os eletrodos com DMQ e DME ($2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$) calculadas a partir das curvas voltamétricas obtidas em Na_2SO_4 1 mol.L^{-1} pH=7.

5.3.5 Efeito do Carregamento de Massa de MnO_2 (mMnO_2)

5.3.5.1 Análise a partir das voltametrias cíclicas

A Figura 63 apresenta o efeito do carregamento de mMnO_2 sobre a capacitância específica de eletrodos compósitos constituídos com DMQ ou DME. A C_{es} apresentada na Figura 63 foi calculada a partir das curvas voltamétricas obtidas em Na_2SO_4 1 mol.L^{-1} com pH=7 à 2 mV.s^{-1} .

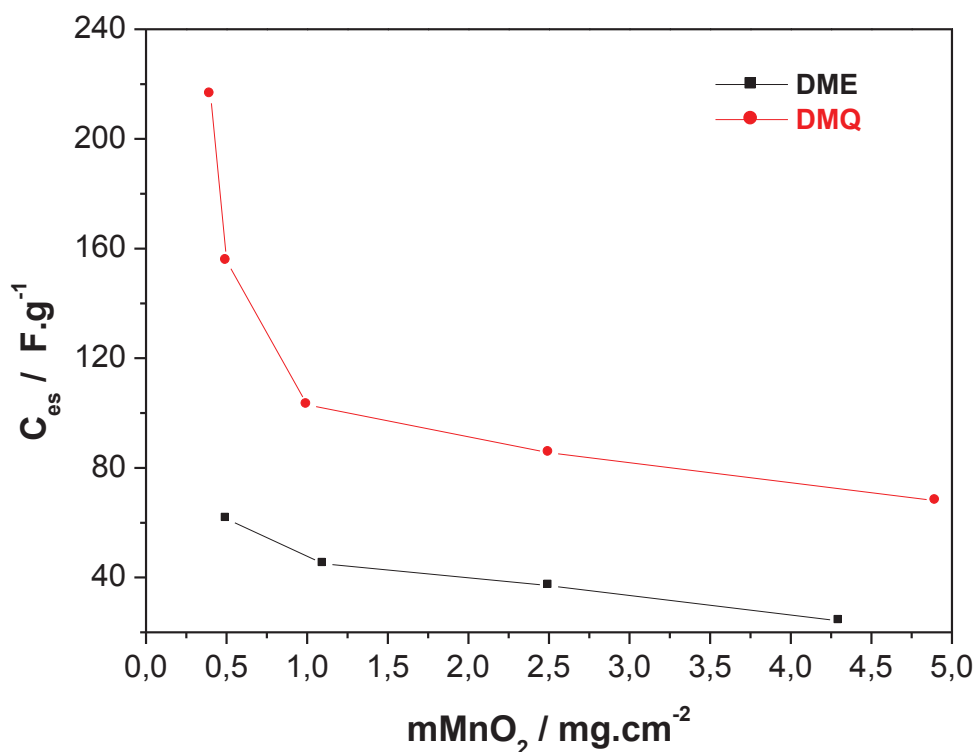


Figura 63: Efeito do carregamento de mMnO₂ sobre a C_{es} calculada a partir das curvas voltamétricas obtidas em Na₂SO₄ 1 mol.L⁻¹ à 2 mV.s⁻¹.

Os eletrodos constituídos com DMQ apresentaram a mesma tendência que os constituídos com DME frente à influência do carregamento de mMnO₂ no eletrodo. Assim, com a diminuição do carregamento de mMnO₂ por cm² a capacitância específica aumentou para ambas amostras investigadas. Destaca-se que, foram avaliados menores carregamentos de mMnO₂ do que os apresentados na Figura 63, porém as áreas anódicas e catódicas das curvas voltamétricas apresentaram diferentes simetrias, o que representa falta de reversibilidade dos eletrodos. Além disso, os resultados não foram reproduzíveis. Por tais motivos, há um limite quanto ao carregamento mínimo de mMnO₂ no eletrodo compósito. Nas

condições analisadas neste trabalho este limite foi de 0,4 e 0,5 mg.cm⁻² para o DMQ e DME respectivamente. A Tabela 27 lista exemplos de carregamento de mMnO₂ que têm sido utilizados por outros pesquisadores para se avaliar o comportamento capacitivo de MnO₂.

Tabela 27: Carregamento de mMnO₂ em eletrodos compósitos para supercapacitor relatados na literatura.

| Referência | Carregamento de mMnO ₂ (mg.cm ⁻²) |
|------------------------------|---|
| Wei <i>et al.</i> (2011) | 0,20-0,25 |
| Yu <i>et al.</i> (2009) | 0,28 |
| Taguchi <i>et al.</i> (2006) | 0,36 |
| Xiao <i>et al.</i> (2009) | 0,50 |
| Lu e Zhou (2011) | 1,2-1,5 |
| Adelkhani e Ghaemi (2010) | 3,0 |
| Zhang e Zhang (2009) | 4,0 |
| Staiti e Lufrano (2009) | 6,5±0,1 |

Outros autores mostraram também que o carregamento de mMnO₂ influencia a capacitância específica do eletrodo. Zhao *et al.* (2011) avaliaram o efeito do carregamento de mMnO₂ depositados sobre nanotubos de carbono. Os autores demonstraram que, com o aumento do carregamento de mMnO₂ de 50 µg para 400 µg, a capacitância específica do eletrodo compósito diminuiu de 604,4 F.g⁻¹ para 310,3 F.g⁻¹, para a velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

Li *et al.* (2010) investigaram o efeito do carregamento de massa de uma mistura de nanofibras de MnO₂ (comprimento variando de 0,1 a 1 µm e diâmetro de 4-6 nm) e nanotubos de carbono impregnados sobre um coletor de corrente de níquel poroso. Os autores mostraram que, comparando um eletrodo com carregamento de material ativo de 7 mg.cm⁻² com um eletrodo com 14 mg.cm⁻², a

capacitância específica diminui com o aumento do carregamento de massa dos materiais ativos. Este comportamento foi observado para todas as velocidades de varredura avaliadas (2-100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Nam e Kim (2006) mostraram a influência da mMnO_2 sobre a capacitância específica para filmes finos. Ao aumentar-se a mMnO_2 de $18 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $116 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, a capacitância específica decresceu de $330 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ para $150 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$.

Devaraj e Munichandraiah (2005) também mostraram que com um aumento da mMnO_2 por unidade de área, a capacitância específica dos eletrodos diminuiu. Os autores estudaram o carregamento de mMnO_2 depositada sobre folha de níquel, a partir de $0,03 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $0,9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Chou e colaboradores (2006) analisaram filmes finos com mMnO_2 na faixa de $0,05$ a $0,20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ e, também mostraram que, ao aumentar a mMnO_2 no filme fino, a capacitância específica diminuiu.

Fan e colaboradores (2006) investigaram o efeito do carregamento de mMnO_2 em filmes finos. Os autores relataram que, a relação entre capacitância específica e carregamento de mMnO_2 pôde ser dividida em duas partes. Assim, quando o carregamento de mMnO_2 aumentou de $18,5$ a $36,9 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, a capacitância específica permaneceu praticamente constante. Acima de $36,9 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, os autores observaram um rápido decréscimo na capacitância específica com o aumento da mMnO_2 no eletrodo.

As Figuras 64 e 65 apresentam para eletrodos com DMQ e DME respectivamente, o efeito do carregamento de mMnO_2 sobre a capacitância específica para várias velocidades de varredura. Tais valores para a capacitância específica foram calculadas a partir das curvas voltamétricas obtidas em Na_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ com $\text{pH}=7$.

De acordo com a Figura 64, para o eletrodo com DMQ a influência do carregamento de mMnO_2 sobre a capacitância específica é mais expressiva para a menor velocidade de varredura avaliada. Para a velocidade de varredura de 2 mV.s^{-1} , as capacitâncias específicas calculadas foram $216,31 \text{ F.g}^{-1}$ e $68,02 \text{ F.g}^{-1}$ para o eletrodo com menor e maior carregamento de mMnO_2 respectivamente. Portanto, para a velocidade de varredura de 2 mV.s^{-1} , ao se diminuir o carregamento de mMnO_2 em cerca de 10 vezes, a capacitância específica do eletrodo com DMQ mais que triplicou. Entretanto, para a velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} a diferença na capacitância específica do eletrodo com menor ($31,66 \text{ F.g}^{-1}$) e maior ($25,12 \text{ F.g}^{-1}$) carregamento de mMnO_2 foi de apenas $6,5 \text{ F.g}^{-1}$.

Para o eletrodo com DME (Figura 65), considerando a velocidade de varredura de 2 mV.s^{-1} , as capacitâncias específicas calculadas foram $61,41 \text{ F.g}^{-1}$ e $24,17 \text{ F.g}^{-1}$ para o eletrodo com menor e maior carregamento de mMnO_2 respectivamente. A diferença na capacitância específica entre esses eletrodos foi de 2,5 vezes. Para a velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} , ao contrário do eletrodo com DMQ, a diferença na capacitância específica entre os eletrodos com menor ($23,22 \text{ F.g}^{-1}$) e maior ($12,18 \text{ F.g}^{-1}$) carregamento de mMnO_2 continua sendo significativa, ou seja, uma diferença de aproximadamente 2 vezes.

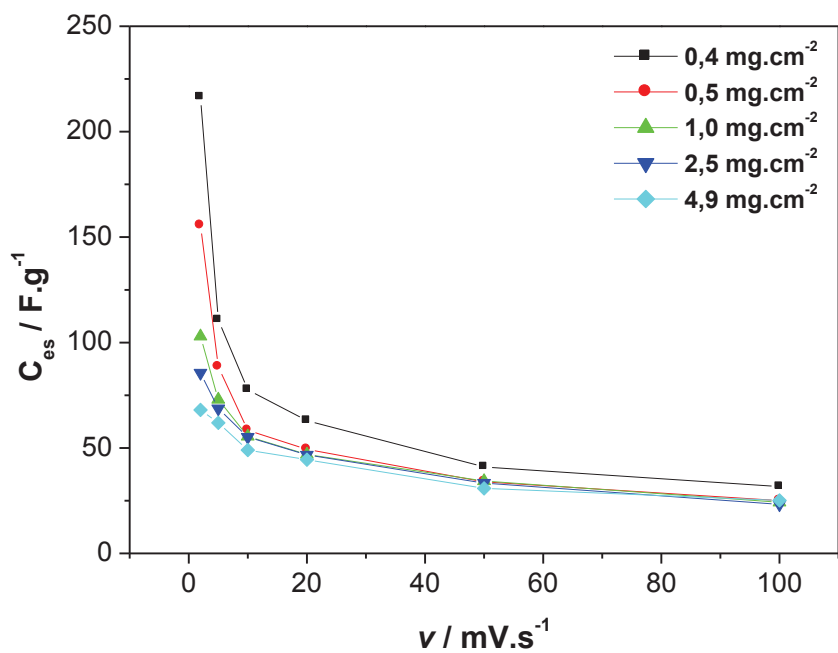


Figura 64: Efeito do carregamento de massa do DMQ sobre a C_{es} para várias velocidades de varredura.

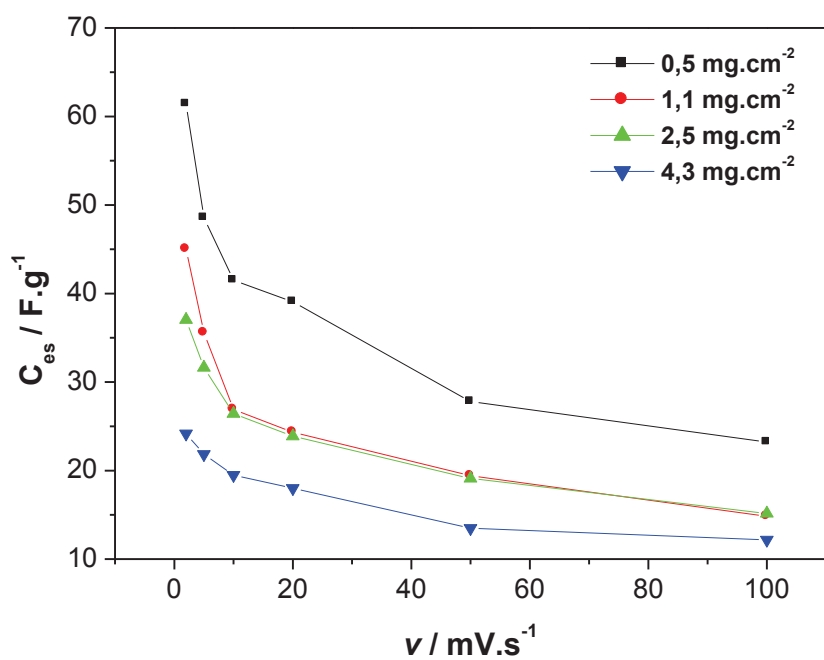


Figura 65: Efeito do carregamento de massa do DME sobre a C_{es} para várias velocidades de varredura.

As Figuras 66 e 67 apresentam para os eletrodos com DMQ e DME, respectivamente, a influência do carregamento de mMnO_2 sobre a retenção da capacitância específica em função da velocidade de varredura. Os valores apresentados foram calculados considerando como 100% da retenção da capacitância específica os valores calculados para 2 mV.s^{-1} .

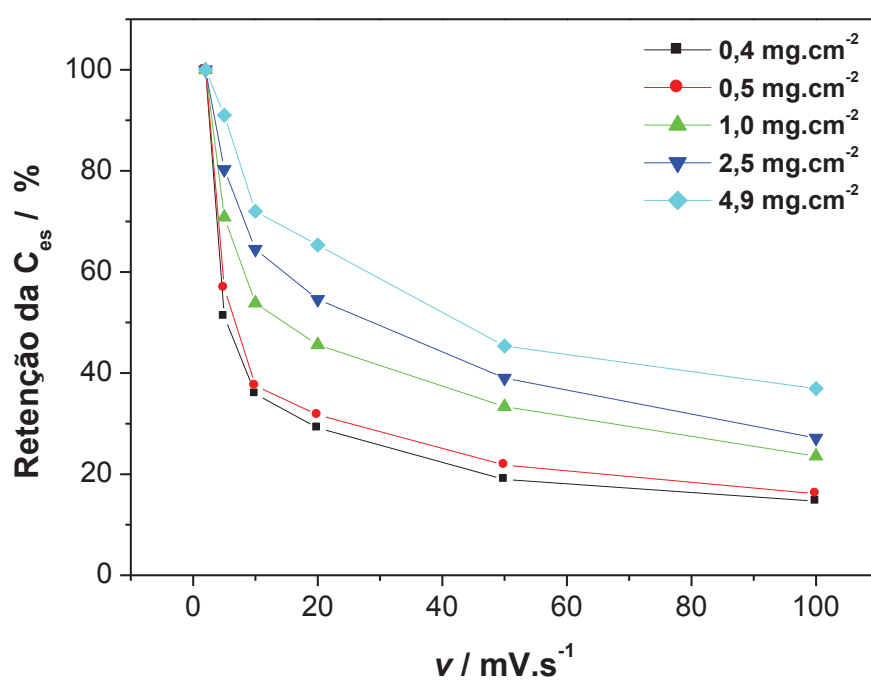


Figura 66: Efeito do carregamento de massa do DMQ sobre a retenção da C_{es} em função da velocidade de varredura.

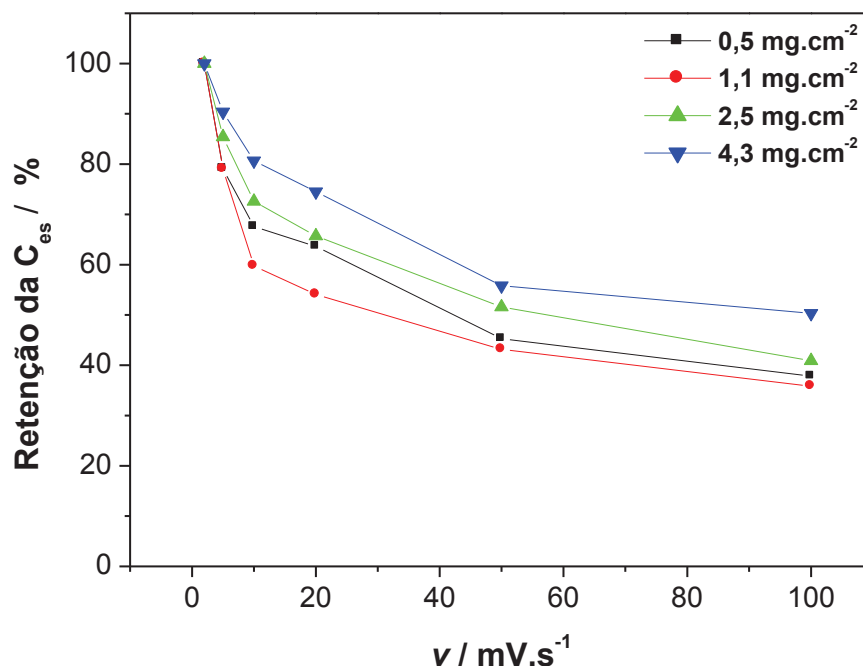


Figura 67: Efeito do carregamento de massa do DME sobre a retenção da C_{es} em função da velocidade de varredura.

Como mostrado na Figura 66, para o eletrodo com DMQ quanto maior o carregamento de mMnO_2 , maior a retenção da capacitância específica em função do aumento da velocidade de varredura. Assim, enquanto o eletrodo com carregamento de mMnO_2 de $4,9 \text{ mg.cm}^{-2}$ consegue reter à 100 mV.s^{-1} 36,93% da capacitância inicial (obtida em 2 mV.s^{-1}), o eletrodo com carregamento de mMnO_2 de $0,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ retém 14,64% da capacitância inicial. Ou seja, a 100 mV.s^{-1} , o eletrodo com maior carregamento de mMnO_2 reteve 2,5 vezes mais a capacitância específica do que o eletrodo com menor carregamento de mMnO_2 .

Para o eletrodo com DME (Figura 67), embora o eletrodo com o maior carregamento de mMnO_2 tenha apresentado a maior retenção da capacitância específica em função do aumento da velocidade de varredura, a partir de 10 mV.s^{-1} ,

não foi o eletrodo com o menor carregamento de mMnO_2 que apresentou a menor retenção da capacitância específica. Assim, o eletrodo com $1,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ de DME foi o que apresentou a menor retenção da capacitância específica em função do aumento da velocidade de varredura.

Comparando a retenção da capacitância específica do DMQ com a do DME, observa-se que, mesmo o eletrodo de DME com o menor carregamento de mMnO_2 ($0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$) apresentou superior retenção da capacitância específica (37,81%) à do eletrodo com DMQ (36,93%) com o maior carregamento de mMnO_2 ($4,9 \text{ mg cm}^{-2}$). A 100 mV.s^{-1} , com o carregamento de mMnO_2 de $4,3 \text{ mg.cm}^{-2}$, o DME consegue reter 50,39% da capacitância inicial. Como mostrado, o comportamento capacitivo do DME é menos influenciado pela variação da velocidade de varredura do que o DMQ.

Visando exibir a dependência linear a $v^{1/2}$, o que é característico do limite do processo de difusão, as Figuras 68 e 69 apresentam os gráficos de q vs. $v^{-1/2}$ para os eletrodos com DME e DMQ respectivamente. A reta em vermelho foi obtida a partir do ajuste linear dos dados, utilizando-se o programa Origin 6.0. Pela extrapolação de q a $v = \infty$ a partir de q vs. $v^{-1/2}$ se obtém a carga externa (q_0), a qual representa a carga proveniente da superfície ativa mais acessível do eletrodo (dupla camada).

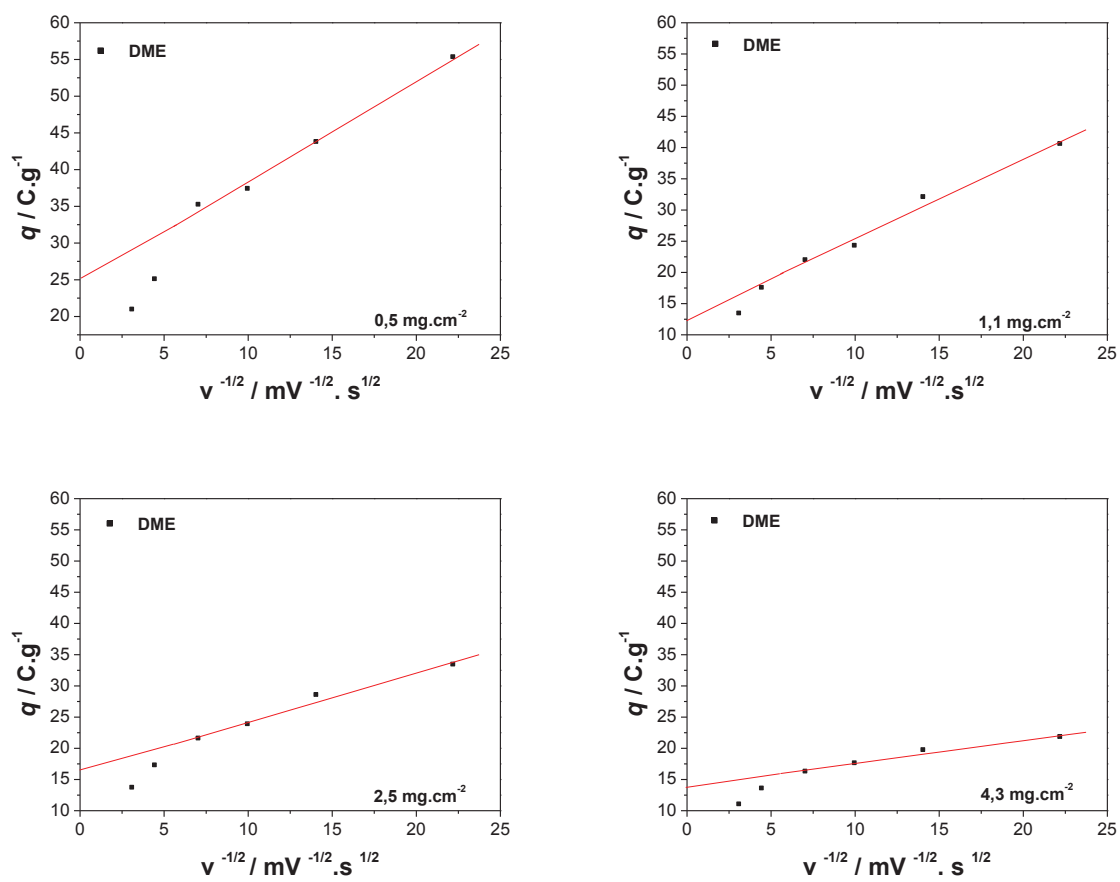


Figura 68: Variação de q em função de $v^{-1/2}$ para eletrodos com DME com distintos carregamento de mMnO_2 .

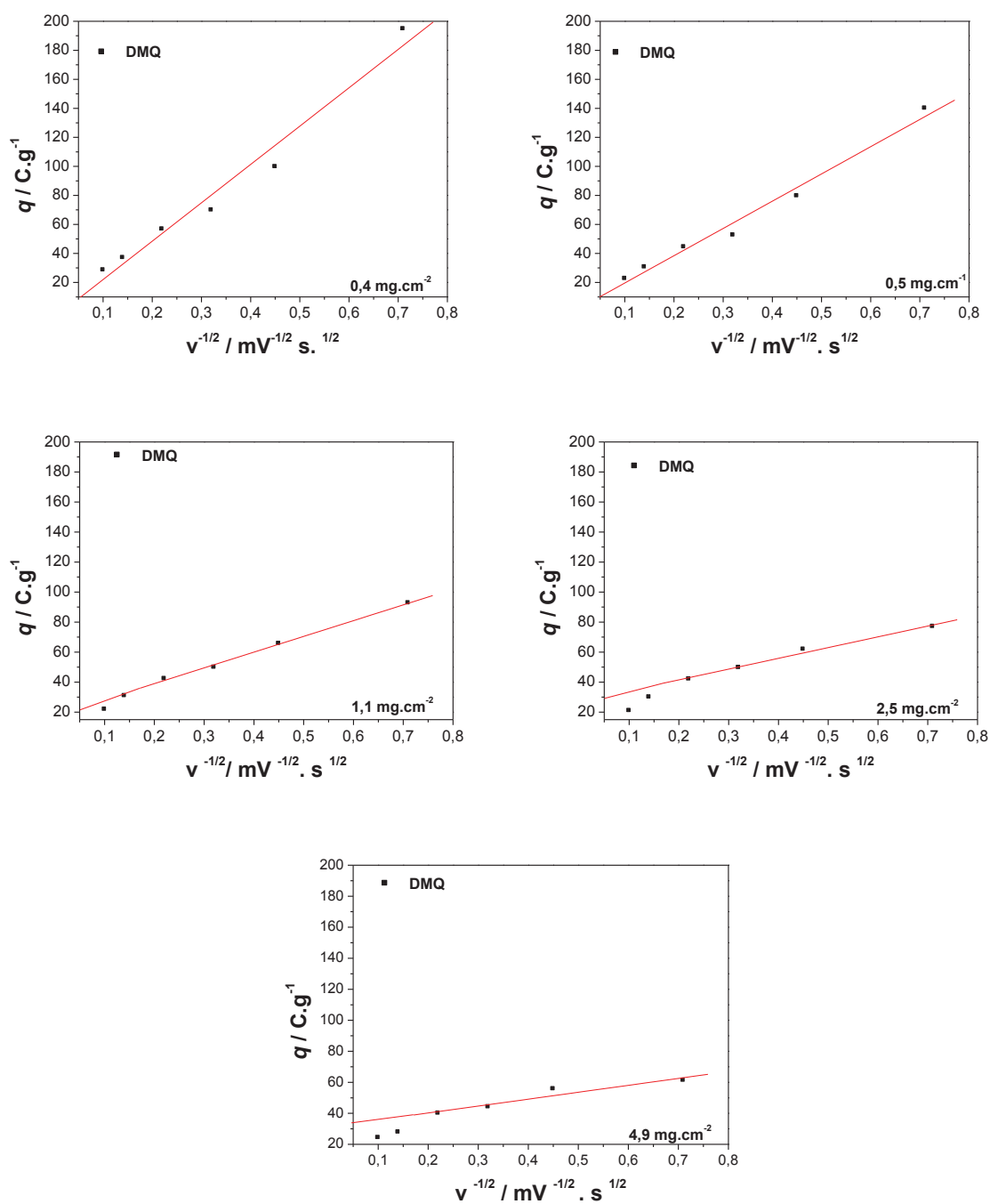


Figura 69: Variação de q em função de $v^{-1/2}$ para eletrodos com DMQ com distintos carregamento de mMnO_2 .

A Figura 70 apresenta a influência do carregamento de mMnO_2 sobre a carga proveniente da dupla camada. q_0 foi calculada a partir dos dados

apresentados nas Figuras 68 e 69, para os eletrodos com DME e DMQ respectivamente.

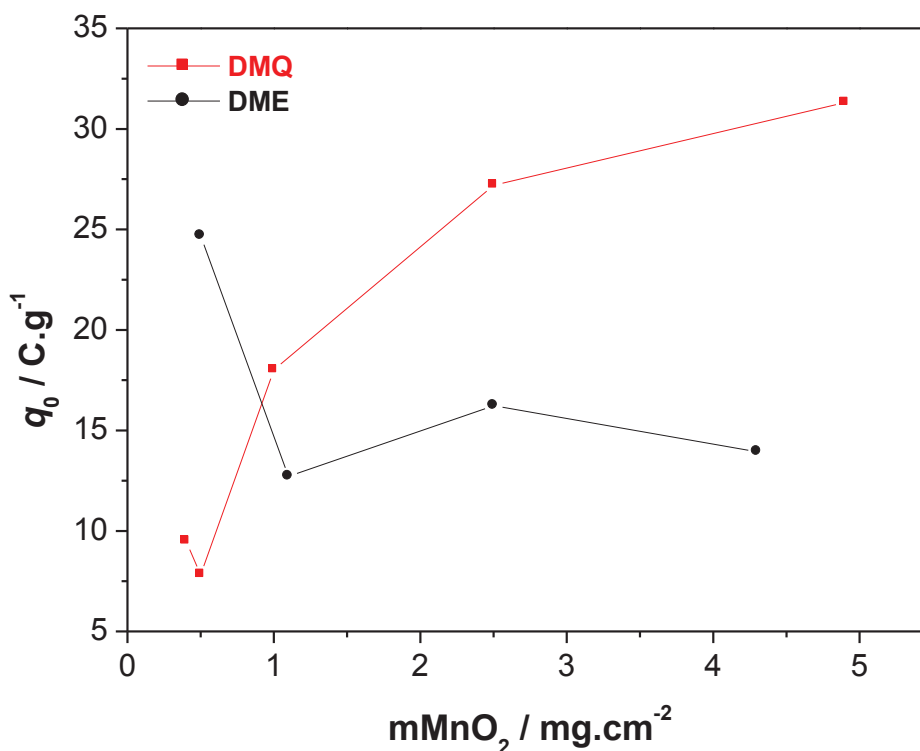


Figura 70: Influência do carregamento de $mMnO_2$ sobre a carga proveniente da dupla camada (q_0) para os eletrodos com DMQ ou DME.

De acordo com a Figura 70, para o eletrodo com DMQ de forma geral, com o aumento do carregamento de $mMnO_2$ a carga proveniente da dupla camada aumenta. Assim, desconsiderando carregamentos de $mMnO_2$ inferiores a $0,5 mg \cdot cm^{-2}$, pode-se afirmar que, para o eletrodo com DMQ a carga proveniente da dupla camada aumenta com o aumento do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo. Para o eletrodo com DME, q_0 diminui quando o carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo aumenta. Este comportamento indica que o mecanismo de armazenamento de carga

das amostras DMQ e DME são diferentes.

As Figuras 71 e 72 apresentam os gráficos de q^{-1} vs. $v^{1/2}$ para os eletrodos com DME e DMQ respectivamente. Pela extrapolação de q a $v=0$ a partir de q^{-1} vs. $v^{1/2}$ é possível obter a carga total (q_T) dos eletrodos, a qual provém de toda a superfície ativa.

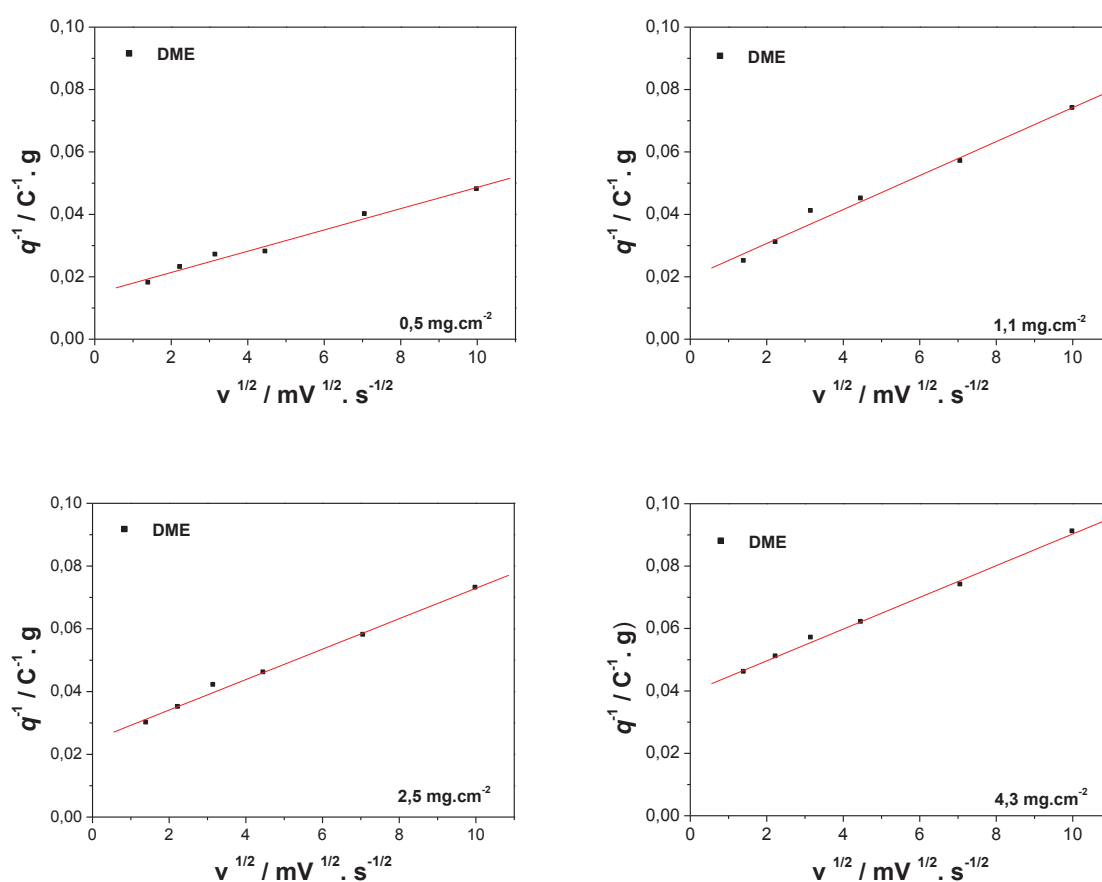


Figura 71: Variação de q^{-1} em função de $v^{1/2}$ para eletrodos com DME com distintos carregamento de mMnO_2 .

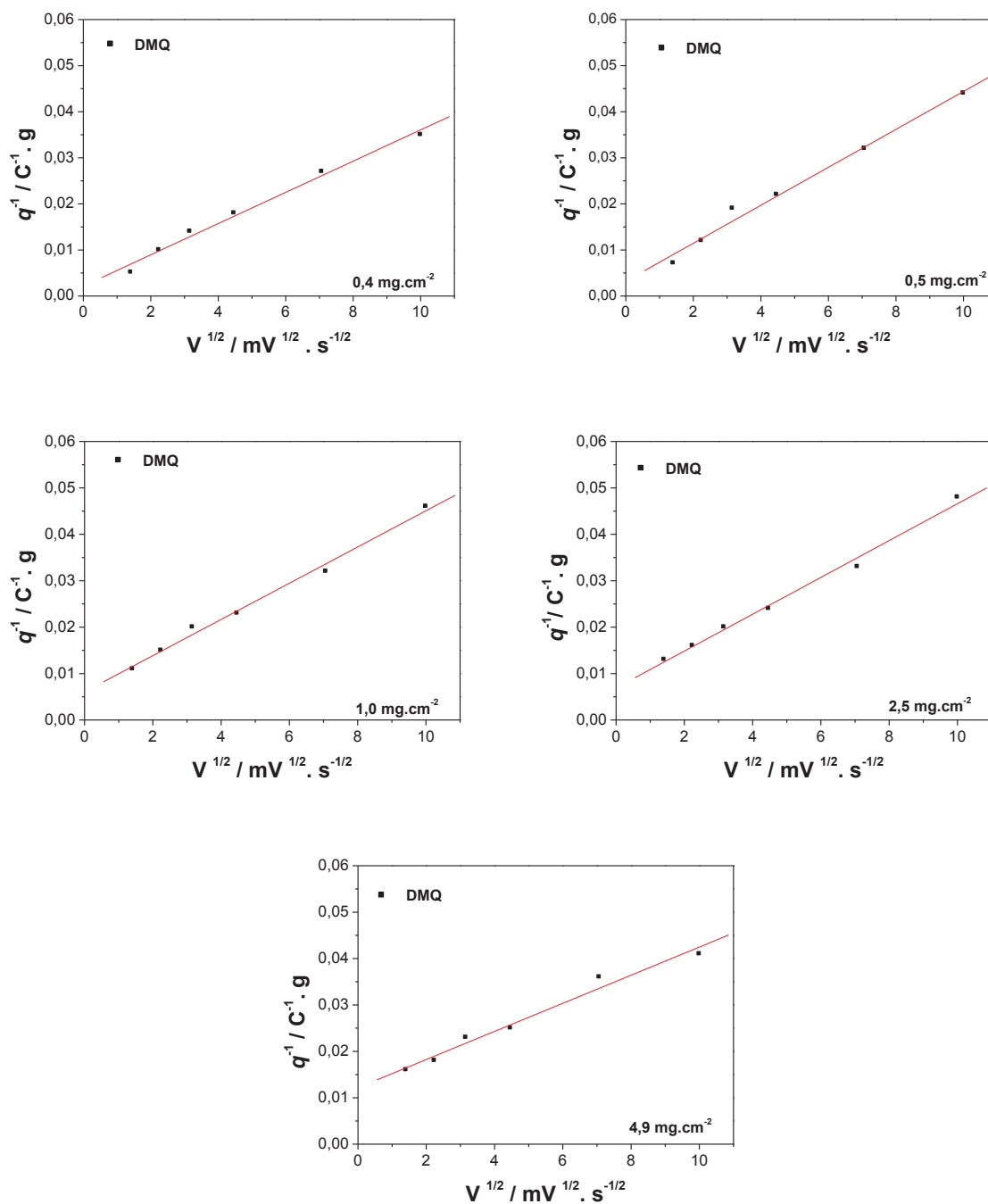


Figura 72: Variação de q^{-1} em função de $v^{1/2}$ para eletrodos com DMQ com distintos carregamento de mMnO₂.

A partir dos dados apresentados nas Figuras 71 e 72, a carga total dos eletrodos foi calculada e a influência do carregamento de mMnO₂ sobre q_T é apresentada na Figura 73 para os eletrodos com DMQ e DME.

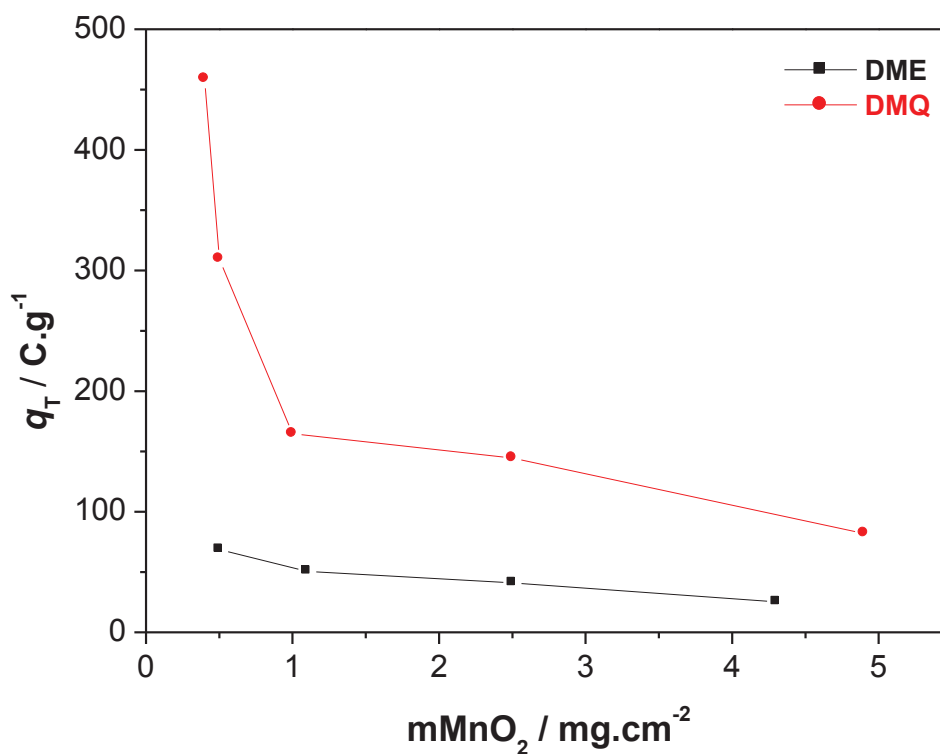


Figura 73: Influência do carregamento de $mMnO_2$ sobre a carga total (q_T) para os eletrodos com DMQ ou DME.

De acordo com a Figura 73, para ambos DMQ e DME, quanto menor o carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo, maior a carga total obtida. Conseqüentemente, a capacitância específica aumenta com a diminuição do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo.

Visando investigar o mecanismo de armazenamento de carga do DMQ e do DME, foi determinada pela diferença entre q_T e q_0 a contribuição da carga proveniente dos sítios ativos do interior do eletrodo, a qual é apresentada na Figura 74.

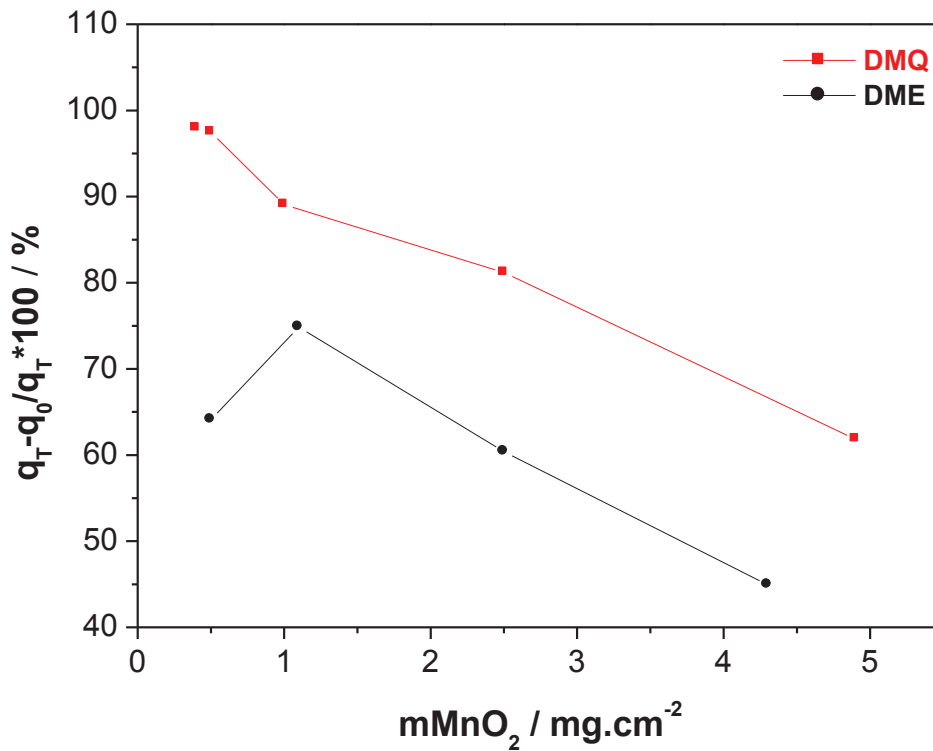
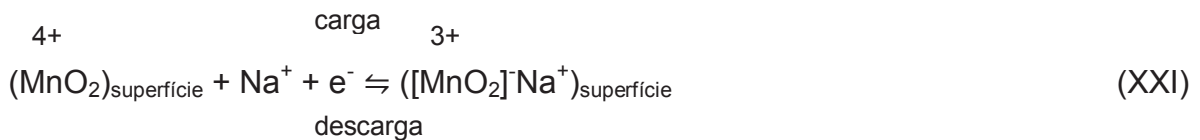
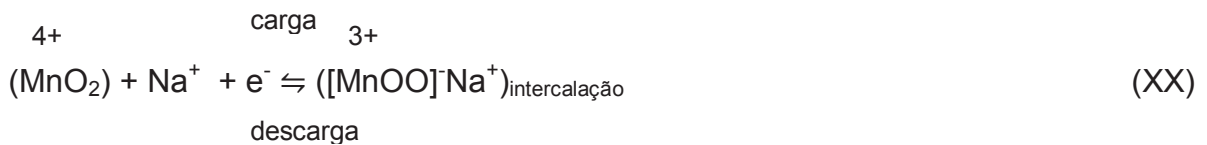


Figura 74: Influência do carregamento de $mMnO_2$ sobre a carga proveniente dos sítios ativos da parte interna dos eletrodos com DMQ ou DME.

Como mostrado na Figura 74, para os eletrodos com DMQ, para todos os carregamentos de $mMnO_2$ investigados, quanto maior o carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo, menor a contribuição da carga proveniente dos sítios ativos do interior do eletrodo. Para os eletrodos com DME, comportamento semelhante foi notado, porém somente para os eletrodos avaliados com carregamento de $mMnO_2$ a partir de $1,1 \text{ mg.cm}^{-2}$. A diminuição da porcentagem da carga proveniente do interior do eletrodo com o aumento do carregamento de $mMnO_2$ pode ser explicada pelo fato que, com o aumento do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo e consequentemente, com o aumento no número de partículas de MnO_2 por área, o acesso do eletrólito aos sítios ativos do interior do eletrodo é dificultado.

A partir da análise da Figura 74, está claro que, enquanto o DMQ tem a maior parte da sua carga total oriunda da carga do interior do eletrodo, para o DME a maior parte da sua carga total é proveniente da dupla camada. Dessa forma, para o DMQ a maior parte da carga provém de reações faradáicas que ocorrem no material do eletrodo. Logo, fica evidente que, o mecanismo de armazenamento de carga do DMQ é pseudocapacitivo, enquanto que, para o DME é capacitivo e, portanto, podem ser representados pelas equações XX e XXI, respectivamente.



A diferença no mecanismo de armazenamento de cargas entre as amostras comparadas pode ser atribuída, principalmente, às diferenças de porosidade nas estruturas. Em razão de ter uma estrutura com poros com maior volume e diâmetro, a amostra DMQ tende a ter um mecanismo de armazenamento de cargas que envolve a intercalação de íons para o interior do material.

Levando em consideração a carga total obtida a partir da extrapolação de q^{-1} a $v=0$, a capacitância total (C_T) é apresentada na Figura 75 na forma de capacitância específica e na Figura 76 na forma de capacitância geométrica em função do carregamento de mMnO_2 no eletrodo.

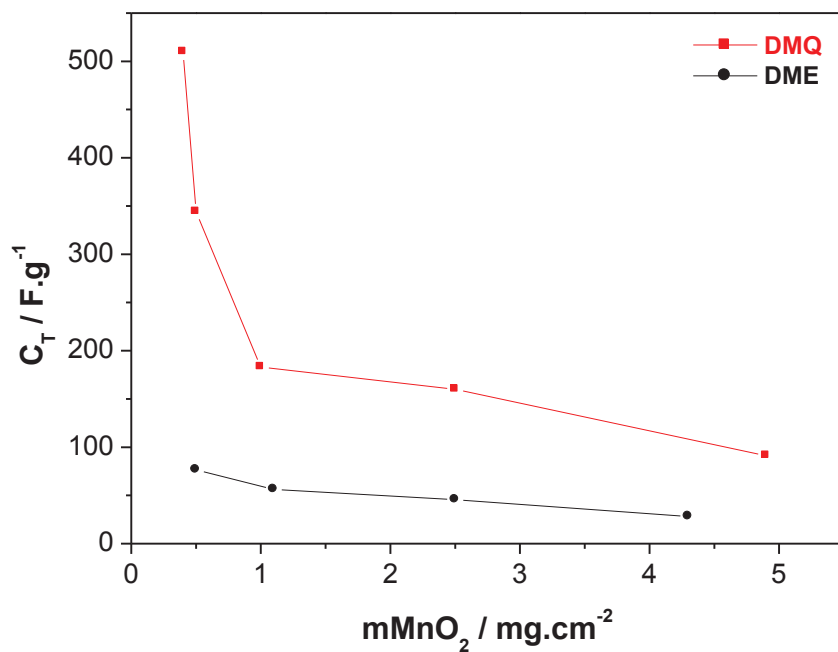


Figura 75: Capacitância total (C_T) em $F \cdot g^{-1}$ - calculada a partir de q_T obtida pela extrapolação de q a $v=0$ - em função do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo.

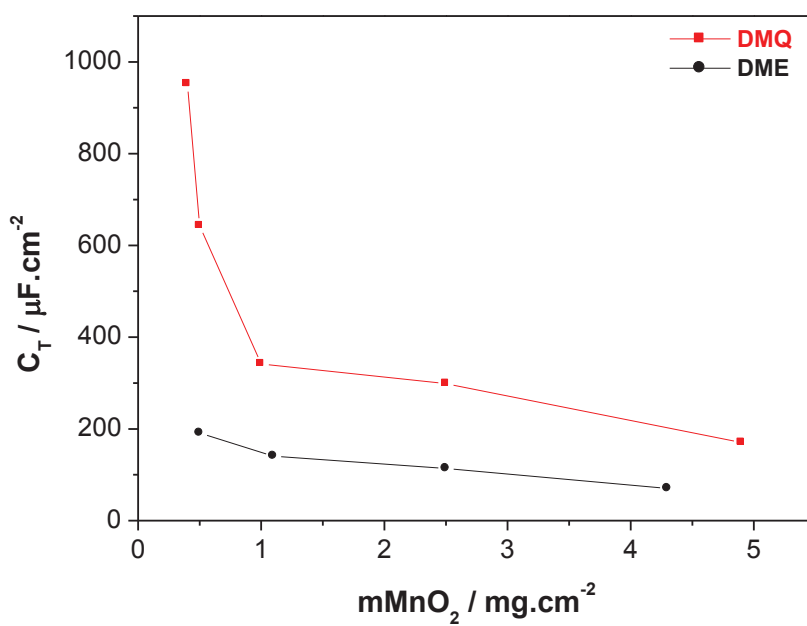


Figura 76: Capacitância total (C_T) em $\mu F \cdot cm^{-2}$ - calculada a partir de q_T obtida pela extrapolação de q a $v=0$ - em função do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo.

De acordo com os dados da Figura 75, eletrodos com DMQ podem alcançar uma capacitância específica de $509,7 \text{ F.g}^{-1}$ enquanto que, eletrodos com DME conseguem atingir $76,4 \text{ F.g}^{-1}$. Logo, a máxima capacitância específica do eletrodo com DMQ é aproximadamente 6,7 vezes maior a que se obtém para o eletrodo com DME. Considerando a máxima densidade de capacitância geométrica (Figura 76), para os eletrodos com DMQ se obtém $952,0 \mu\text{F.cm}^{-2}$ e para os eletrodos com DME se obtém $190,8 \mu\text{F.cm}^{-2}$. Neste caso, a diferença entre as amostras é de 4,9 vezes. Assim, a diferença das capacitâncias entre DMQ e DME é menor, quando se considera a área BET das amostras.

5.3.5.2 Análise a partir dos diagramas de Nyquist

A Figura 77 apresenta uma comparação dos diagramas de Nyquist correspondentes aos eletrodos com DME e DMQ. Estes diagramas foram obtidos em potencial de circuito aberto (OCP), após a realização de cinco voltametrias cíclicas.

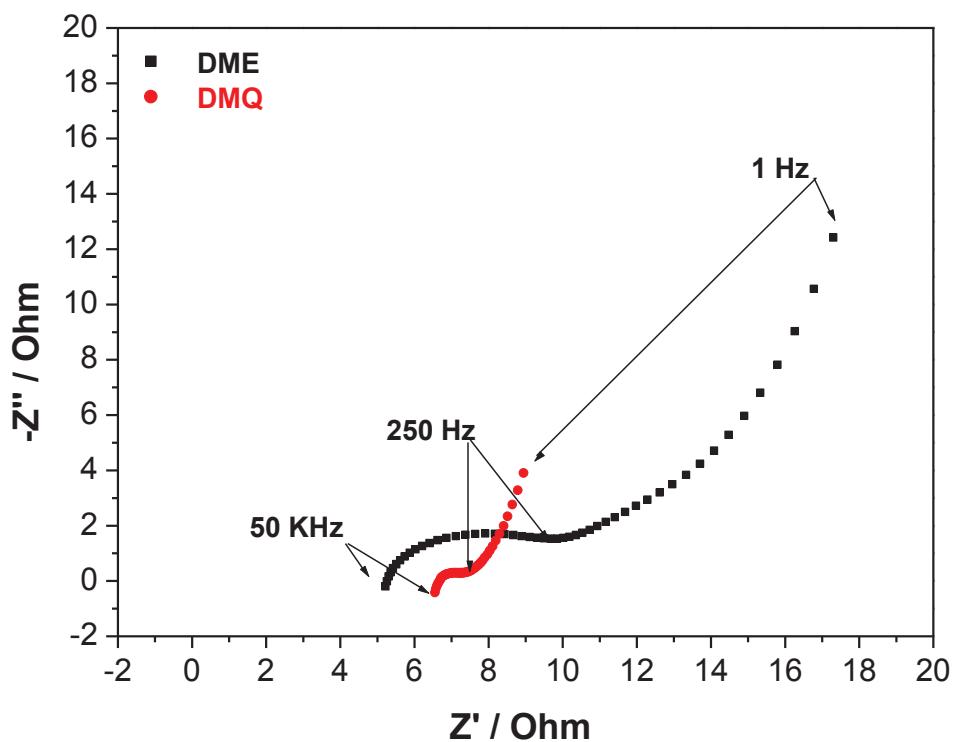


Figura 77: Comparação dos diagramas de Nyquist obtidos para os eletrodos com DME e DMQ cujo carregamento de mMnO_2 foi de 4,3 e 4,9 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente.

O perfil dos diagramas de Nyquist correspondentes ao DME e ao DMQ é similar. Ambos apresentam três regiões distintas: um semicírculo em altas frequências (50 KHz) seguido por uma linha diagonal em frequências intermediárias (250 Hz) e uma linha quase vertical em baixas frequências (1 Hz).

A Figura 78 apresenta a representação do circuito equivalente o qual foi utilizado para ajustar as curvas experimentais dos diagramas de Nyquist. O programa utilizado para realizar este ajuste foi o NOVA 1.8.

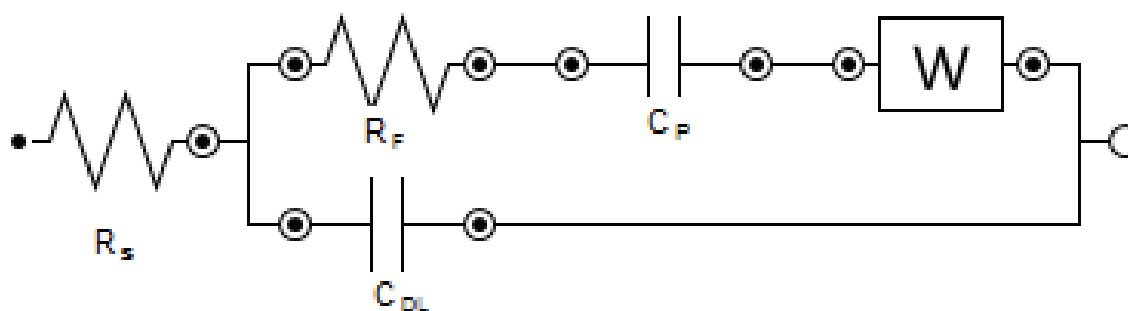


Figura 78: Representação do circuito equivalente utilizado para ajustar as curvas experimentais dos diagramas de Nyquist.

Este circuito é similar ao proposto por Conway (1999) e utilizado por vários autores (Hsieh *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2009), para descrever supercapacitores porosos, mas com um elemento de Warburg adicionado. R_s é a resistência da solução, R_F corresponde a resistência de transferência de carga através do processo capacitivo/pseudocapacitivo, C_{DL} é a capacitância da dupla camada e C_P surge a partir da pseudocapacitância. O elemento de Warburg considera a difusão semi-infinita dos cátions do eletrólito no eletrodo.

As Figuras 79 (a) e b)) e 80 (a) e b)) apresentam os diagramas de Nyquist em função do carregamento de $mMnO_2$ para os eletrodos com DME e DMQ, respectivamente. São apresentados os diagramas de Nyquist para os eletrodos com o maior e o menor carregamento de $mMnO_2$ avaliados. Estes diagramas foram obtidos em potencial de circuito aberto (OCP), após a realização de cinco voltametrias cíclicas.

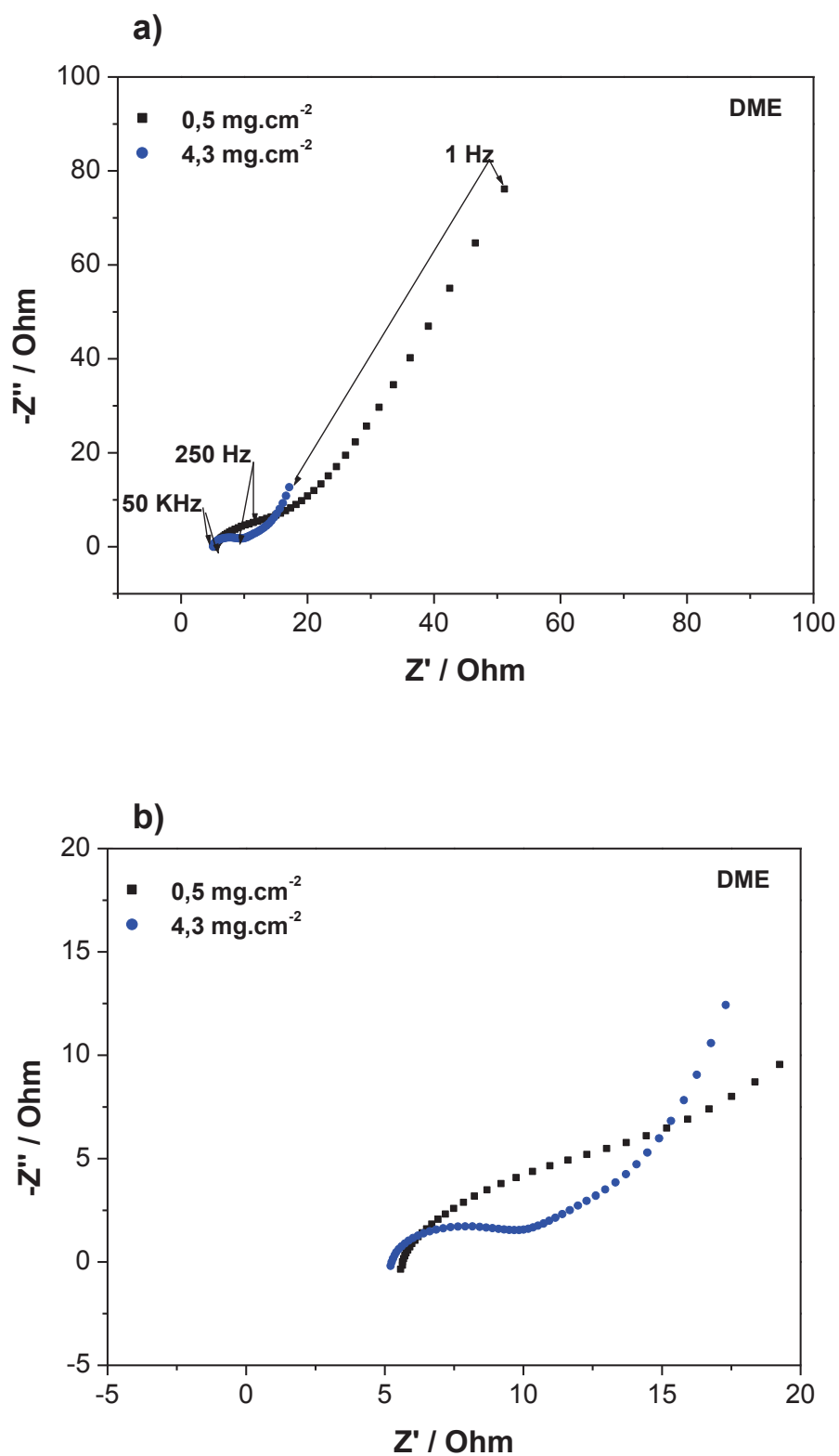


Figura 79: a) Efeito do carregamento de mMnO_2 para o eletrodo com DME sobre o diagrama de Nyquist. b) Ampliação da Figura 79 a).

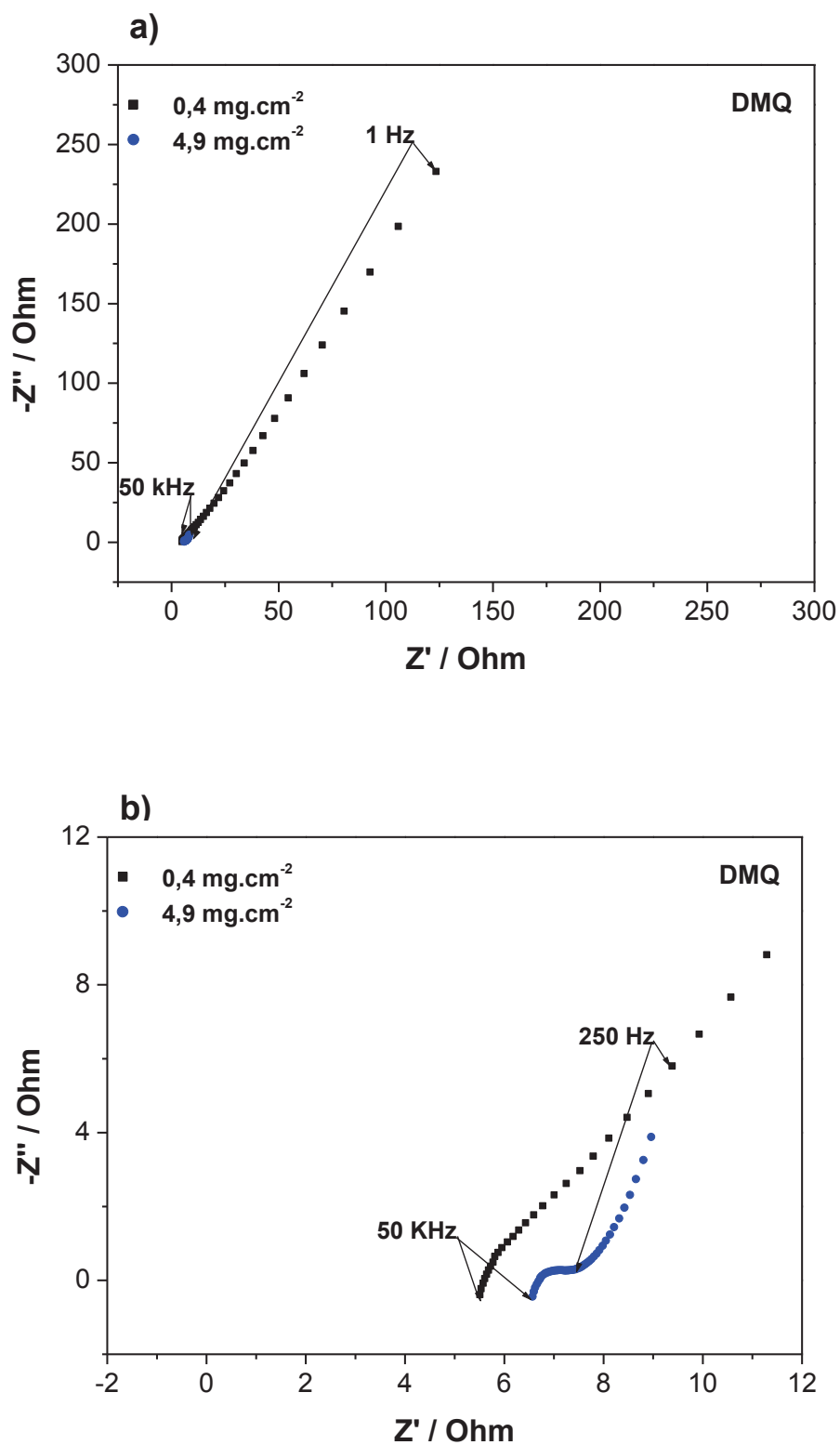


Figura 80: a) Efeito do carregamento de mMnO_2 para o eletrodo com DMQ sobre o diagrama de Nyquist. b) Ampliação da Figura 80 a).

Os valores dos parâmetros de impedância dos diagramas de Nyquist (Fig. 79 e 80) obtidos a partir do ajuste com o circuito equivalente são apresentados na Tabela 28. O valor do χ^2 correspondente ao ajuste dos dados experimentais foi 0,016 e 0,089 para o DMQ e DME, respectivamente.

Tabela 28: Parâmetros de impedância obtidos dos diagramas de Nyquist a partir do ajuste do circuito equivalente.

| | DMQ | DMQ | DME | DME |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Parâmetro | 0,4 mg.cm ⁻² | 4,9 mg.cm ⁻² | 0,5 mg.cm ⁻² | 4,3 mg.cm ⁻² |
| R_s | 5,76 Ω | 6,77 Ω | 5,94 Ω | 5,57 Ω |
| R_F | 177 nΩ | 568 mΩ | 6,02 Ω | 3,71 Ω |
| C_p | 21,07 mF | 6,59 mF | 4,88 mF | 88,5 mF |
| C_{DL} | 27,4 μF | 155 μF | 29,7 μF | 22,2 μF |
| W | 2,78 mMho | 162 mMho | 6,79 mMho | 28,7 mMho |

Como pode ser constatado na Tabela 28, com o aumento do carregamento de mMnO₂, embora o parâmetro R_s não seja influenciado de forma significativa, há parâmetros que são bastante influenciados, tanto para o DMQ quanto para o DME, como é o caso do elemento Warburg (W). O aumento do valor para o elemento Warburg com o aumento do carregamento de mMnO₂ no eletrodo significa um aumento na resistência de difusão, o que dificulta o transporte do cátion do eletrólito ao eletrodo. Esta é, portanto, e de acordo com Toupin *et al.* (2004), a principal causa da diminuição da capacitância específica com o aumento do carregamento de mMnO₂ no eletrodo.

Quanto ao parâmetro R_F constante na Tabela 28, com o aumento do carregamento de mMnO₂ no eletrodo, o DMQ e o DME apresentam um comportamento oposto. Sendo assim, enquanto que para o DMQ o valor correspondente ao R_F aumentou, para o DME diminuiu. Este comportamento indica que o mecanismo de armazenamento de cargas do DMQ e do DME é distinto, como

já discutido anteriormente. Considerando-se que, no mecanismo pseudocapacitivo a maior parte da carga provém do interior do material, quanto maior o carregamento de massa deste no eletrodo, e conseqüentemente, maior a espessura do material no eletrodo, mais extensa a barreira que o cátion do eletrólito necessita transpor para alcançar os sítios ativos do interior do material, e conseqüentemente, maior a resistência à transferência de carga. Logo, o aumento do valor de R_F com o aumento do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo evidencia que o mecanismo do DMQ é pseudocapacitivo. Neste sentido, para o DME a diminuição do valor de R_F com o aumento do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo, confirma que, o mecanismo de armazenamento de cargas do DME é capacitivo, ou seja, têm a maior parte de suas cargas provenientes da dupla-camada elétrica. Por conseguinte, em razão da origem da carga que predomina no eletrodo, com o aumento do carregamento de $mMnO_2$ no eletrodo, o valor de C_P diminui para o DMQ e o valor de C_{DL} diminui para o DME.

Neste ponto, é importante destacar que as técnicas eletroquímicas empregadas confirmam que a amostra DMQ apresenta maior capacitância específica do que a amostra DME. Entretanto, embora seja instrutivo comparar os comportamentos do DME e DMQ para esclarecer a relação entre estrutura e atividade eletroquímica, é evidente que o DME não é um material capacitivo de referência.

Na Tabela 29, a capacitância específica do MnO_2 sintetizado neste trabalho é comparada com outros MnO_2 sintetizados quimicamente os quais tem sido relatados na literatura. Destaca-se que, as inclusões na Tabela 29 se referem a eletrodos feitos somente com MnO_2 e aditivos convencionais, a saber negro de acetileno e aglutinante, sem conter aditivos os quais contribuem significativamente para a capacitância, como por exemplo nanofibras e nanotubos de carbono e sendo

assim, são adequados para ser comparados com o MnO_2 sintetizado neste trabalho.

Tabela 29: Comparação da capacitância do DMQ com o DME e com $\gamma\text{-MnO}_2$ relatados na literatura.

| Referência | C_{es} (F.g^{-1}) | mMnO_2 (mg.cm^{-2}) | Vel. (mV.s^{-1}) | Janela de Potencial (V) | Eletrólito |
|------------------|-----------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------------|--|
| DMQ ¹ | 216,3 | 0,4 | 2 | [0 – 0,9] ² | Na_2SO_4 1,0 mol.L ⁻¹ |
| DME ¹ | 61,4 | 0,5 | 2 | [0 – 0,9] ² | Na_2SO_4 1,0 mol.L ⁻¹ |
| A | 65 | 0,11 | 200 | [-0,7– 0,6] ³ | KOH 1,0 mol.L ⁻¹ |
| B | 95,5 | 8,1 | 5 | [0 – 1,0] ³ | Na_2SO_4 1,0 mol.L ⁻¹ |
| C | 125 | --- | 1 | [-0,1– 0,9] ³ | Na_2SO_4 1,0 mol.L ⁻¹ |
| D | 122 | --- | 2 | [0 – 0,9] ³ | Na_2SO_4 0,5 mol.L ⁻¹ |
| E | 107 | 0,5 | 20 | [0 – 1,0] ³ | Na_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ |

A= Benhaddad *et al.* (2009);

B= Chen *et al.* (2009)

C= Zhang *et al.* (2012)

D= Wang *et al.* (2012)

E= Devaraj e Munichandraiah (2008)

¹= este trabalho

²= potencial vs. Ag/AgCl

³= potencial vs. SCE

---= não relatado

O valor da capacitância específica para o DMQ é superior aos demais apresentados. Entretanto, levando em consideração o carregamento de mMnO_2 no eletrodo e a velocidade de varredura, a capacitância específica do DMQ é similar a que tem sido relatada na literatura.

5.4 COMPORTAMENTO DO DMQ FRENTE AOS TESTES DE CARGA-DESCARGA

A Figura 81 apresenta a retenção da capacitância em função do número dos ciclos em diferentes densidades de corrente. A inserção nesta Figura apresenta as curvas de carga e descarga para o segundo ciclo de cada densidade de corrente. Foram preparados quatro eletrodos, um para cada densidade de corrente estudada. Os eletrodos foram preparados com um carregamento de mMnO_2 de $0,81 \pm 0,01 \text{ mg.cm}^{-2}$.

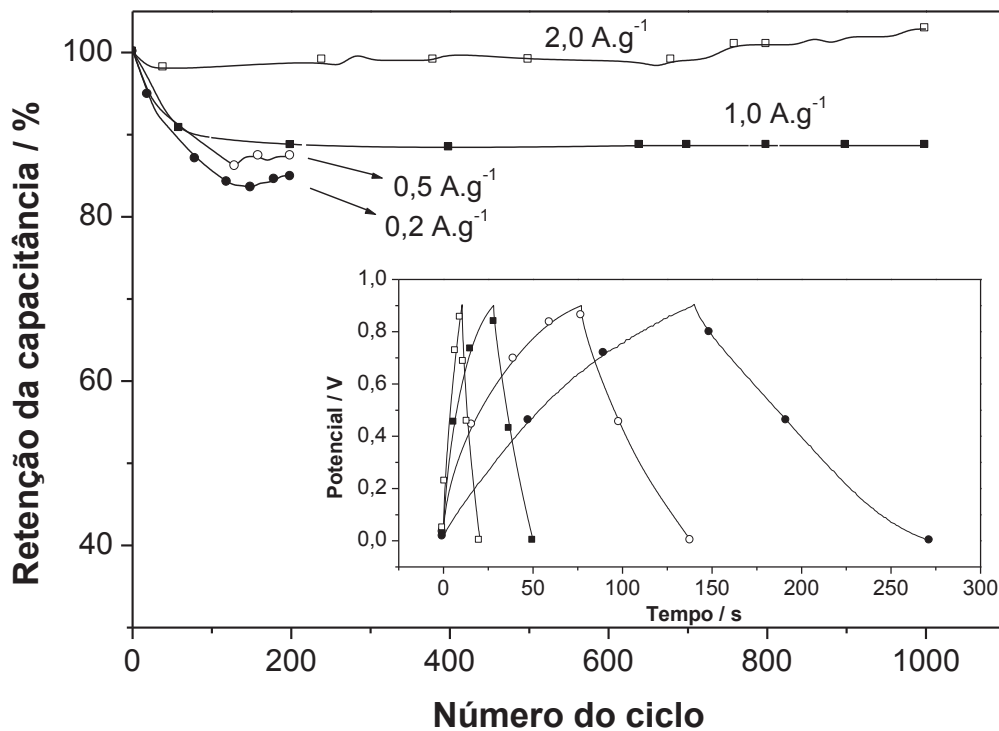


Figura 81: Retenção da capacitância dos eletrodos com DMQ em função do número de ciclos medidos em várias densidades de corrente. A inserção apresenta as curvas de carga e descarga do segundo ciclo para as mesmas densidades de corrente.

As capacitâncias específicas calculadas a partir das curvas de carga e descarga foram de 102,8, 104,5, 76,2 e 56,9 F.g⁻¹ para as densidades de corrente de 0,2, 0,5, 1,0 e 2,0 A.g⁻¹, respectivamente. O valor de 102,8 F.g⁻¹ obtido para 0,2 A.g⁻¹ é similar ao obtido por voltametria cíclica em 2 mV.s⁻¹, para o carregamento de mMnO₂ de 1,0 mg.cm⁻² (Fig. 66). Em uma taxa de descarga elevada de 1,0 A.g⁻¹, os eletrodos retiveram 74% da capacitância de 0,2 A.g⁻¹, mostrando um desempenho de alta potência comparável com materiais similares descritos na literatura (Yuan *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2011). Sob a taxa de descarga de 2,0 A.g⁻¹, nenhuma diminuição na capacitância foi observado ao longo dos 1000 ciclos. Sob a taxa de descarga de 1,0 A.g⁻¹ os eletrodos mostraram uma capacidade de retenção maior do que 85% entre os 1000 ciclos. Sob taxas de descarga menores a capacitância diminuiu mais rapidamente.

Até agora, há duas razões as quais tem sido atribuído o desvanecimento da capacitância específica em decorrência das ciclagens: deterioração eletroquímica da fase ativa do óxido e variação cíclica do volume do material ativo (Lu e Zhou, 2011).

Para a primeira razão citada acima tem sido proposto o mecanismo da dissolução. De acordo com este mecanismo, uma parte do MnO₂ do eletrodo sofre dissolução, a qual pode ocorrer via reação de desproporcionamento de espécies de Mn³⁺, assim como (Ataherian *et al.*, 2010):



Ou



Para o desvanecimento da capacitância causado pela variação do volume do material ativo, tem sido proposto (Hsieh *et al.*, 2008) o mecanismo do fracasso mecânico gradual do eletrodo. Segundo os autores que propuseram tal mecanismo, a variação no volume do óxido ocorre em razão da expansão e contração da rede cristalina do óxido, devido à intercalação/desintercalação de cátions.

Conforme Lee *et al.* (2009) o mecanismo da dissolução de MnO_2 predomina em ciclagens realizadas em baixas densidades de corrente, enquanto que, o mecanismo do fracasso mecânico do eletrodo ocorre em altas densidades de corrente.

Visando constatar a dissolução do MnO_2 do eletrodo, foi investigado o conteúdo de Mn presente no eletrólito após as ciclagens de carga-descarga sob distintas densidades de corrente. A quantificação do Mn no eletrólito foi realizada por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 30.

Tabela 30: Concentração de Mn dissolvido no eletrólito de Na_2SO_4 1 mol.L⁻¹ após as ciclagens em diferentes densidades de corrente e números de ciclos.

| Número de ciclos | Densidade de corrente (A.g ⁻¹) | Concentração de Mn em 75 mL de eletrólito (ppm) |
|------------------|--|---|
| 200 | 0,5 | 0,30 |
| 1000 | 2,0 | 0,27 |

O conteúdo de Mn determinado no eletrólito foi próximo para ambas as densidades de corrente avaliadas. Entretanto, é importante considerar o número

de ciclos de carga-descarga a que foram submetidos os eletrodos em questão. Dessa forma, conclui-se que, sob baixas densidades de corrente o material do eletrodo sofre dissolução mais rapidamente. Conclusões semelhantes foram relatadas por Hsieh *et al.* (2008) ao investigarem o desvanecimento da capacitância de MnO_2 . Além disso, estes autores relataram uma concentração de Mn no eletrólito (após 1000 ciclos à $2,0 \text{ A.g}^{-1}$) semelhante ($0,21 \text{ ppm}$) ao apresentado na Tabela 31.

As Figuras 82 e 83 apresentam os diagramas de Nyquist do DMQ os quais foram obtidos após cada 50 ciclos de carga-descarga em uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$ e após cada 200 ciclos de carga-descarga a $2,0 \text{ A.g}^{-1}$, respectivamente.

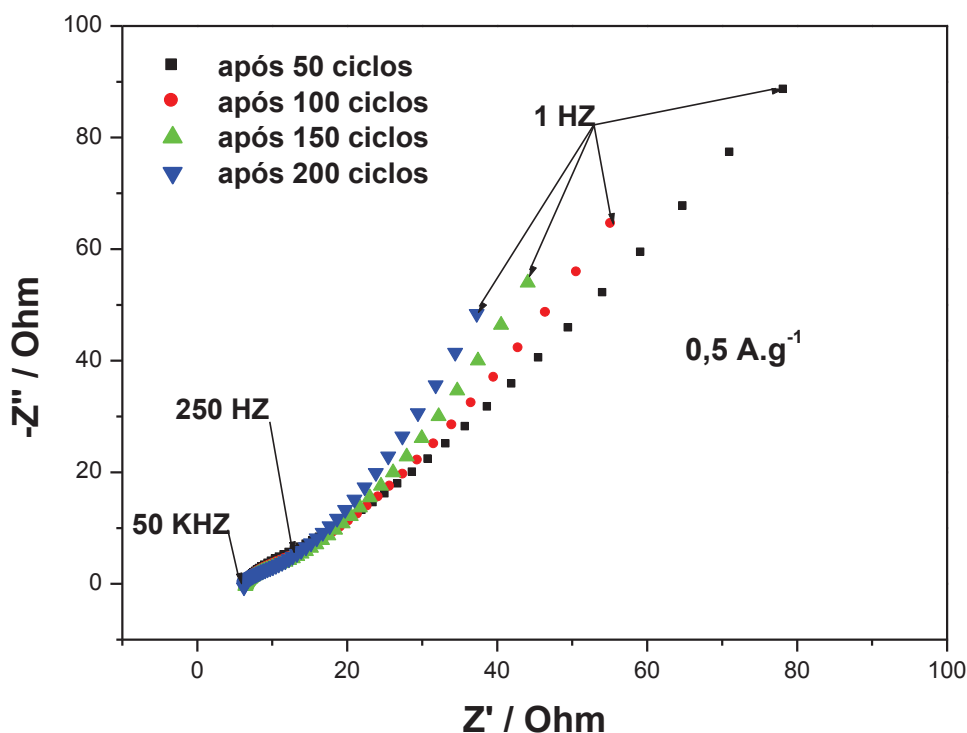


Figura 82: Diagramas de Nyquist do DMQ obtidos após cada 50 ciclos de carga-descarga realizados em uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A.g}^{-1}$.

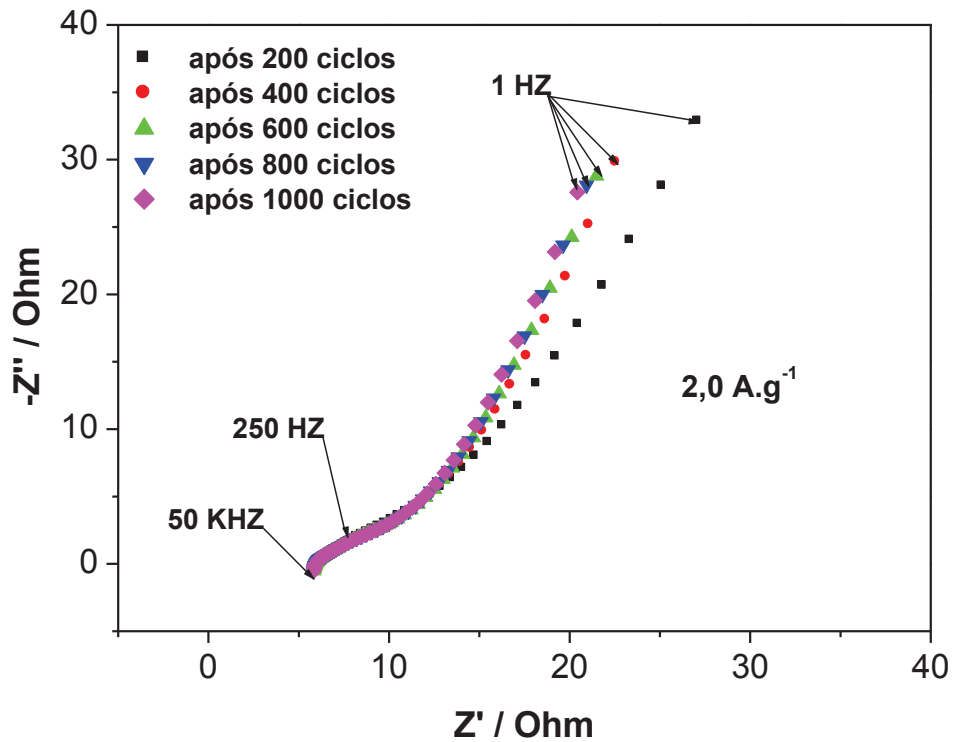


Figura 83: Diagramas de Nyquist do DMQ obtidos após cada 200 ciclos de carga-descarga realizados em uma densidade de corrente de $2,0 \text{ A.g}^{-1}$.

Os parâmetros de impedância dos diagramas de Nyquist obtidos a partir do ajuste com o circuito equivalente da Figura 78 são apresentados na Tabela 31 e 32, para as medidas realizadas nas densidades de corrente de $0,5$ e $2,0 \text{ A.g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 31: Parâmetros de impedância obtidos dos diagramas de Nyquist da Figura 82 a partir do ajuste do circuito equivalente.

| Número de ciclos | R_s | R_F | C_P | C_{DL} | W |
|------------------|---------------|---------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| 50 | $6,82 \Omega$ | $4,49 \Omega$ | $9,92 \text{ mF}$ | $20,9 \mu\text{F}$ | $3,98 \text{ mMho}$ |
| 100 | $6,76 \Omega$ | $4,04 \Omega$ | $10,3 \text{ mF}$ | $27,2 \mu\text{F}$ | $5,90 \text{ mMho}$ |
| 150 | $6,71 \Omega$ | $3,46 \Omega$ | $9,58 \text{ mF}$ | $33,4 \mu\text{F}$ | $7,73 \text{ mMho}$ |
| 200 | $6,45 \Omega$ | $2,88 \Omega$ | $8,77 \text{ mF}$ | $45,4 \mu\text{F}$ | $9,44 \text{ mMho}$ |

Tabela 32: Parâmetros de impedância obtidos dos diagramas de Nyquist da Figura 83 a partir do ajuste do circuito equivalente.

| Número de ciclos | R_s | R_F | C_P | C_{DL} | W |
|------------------|---------------|---------------|---------|--------------|-----------|
| 200 | 6,20 Ω | 2,10 Ω | 13,7 mF | 79,6 μF | 13,7 mMho |
| 400 | 6,15 Ω | 2,31 Ω | 11,7mF | 102 μF | 17,9 mMho |
| 600 | 6,12 Ω | 2,23 Ω | 11,7 mF | 110 μF | 19,1 mMho |
| 800 | 6,10 Ω | 2,20 Ω | 11,9 mF | 114 μF | 19,7 mMho |
| 1000 | 6,08 Ω | 2,14 Ω | 11,9 mF | 116 μF | 20,4 mMho |

Nos dois conjuntos de experimentos realizados, nenhuma variação significativa da R_F foi notada, indicando que a resistência de transferência de carga permanece constante ao longo dos ciclos. Consistente com as medidas galvanostáticas, o valor de C_P permanece constante durante os 1000 ciclos sob 2,0 $A.g^{-1}$ e diminui cerca de 10% após 200 ciclos a 0,5 $A.g^{-1}$. O efeito mais significativo em função das ciclagens é a variação da resistência de difusão Warburg. Sob 2,0 $A.g^{-1}$, a resistência de difusão aumenta cerca de 50% após 1000 ciclos, enquanto que, sob 0,5 $A.g^{-1}$ a resistência de difusão aumenta cerca de 120% depois de 200 ciclos. Isto indica algumas mudanças estruturais e morfológicas no material do eletrodo ao longo das ciclagens. No momento, investigações adicionais são necessárias para obter informações de evolução estrutural e morfológica com as ciclagens e assim esclarecer o mecanismo de degradação que ocorre no material estudado.

6 CONCLUSÕES

A modificação do método poliol pela adição de ácido nítrico permitiu obter óxidos de manganês nanoestruturados com reduzido tamanho de partícula. A nova rota mostrou ser eficiente para preparar grande quantidade de material por batelada de forma rápida. Em função da temperatura e do tipo de atmosfera de calcinação é possível obter Mn_3O_4 ou Mn_2O_3 como fase única.

O Mn_3O_4 preparado pelo método poliol modificado provou ser um apropriado precursor para ser utilizado na técnica da digestão ácida para se obter MnO_2 . A imersão do Mn_3O_4 em uma solução de H_2SO_4 1 mol.L⁻¹, mantida a 80 °C por 10 h sob agitação, possibilitou obter a fase gama do MnO_2 como única fase.

O $\gamma\text{-MnO}_2$ sintetizado apresentou estrutura com dimensões nanométricas, sendo seu padrão de difração do tipo II segundo o modelo proposto por Chabre e Pannetier. De acordo com este modelo, a estrutura do $\gamma\text{-MnO}_2$ apresenta 39% de pirolusita e 20% de *microtwinning*. As partículas do MnO_2 sintetizado apresentaram forma de bastões com diâmetro em torno de 10 nm e comprimento de cerca de 30 nm. O diâmetro médio dos poros e o volume total destes no $\gamma\text{-MnO}_2$ foram determinados ser 14,67 nm e 0,20 cm³.g⁻¹, respectivamente. O material sintetizado apresentou uma área superficial específica de 53,54 m².g⁻¹.

Comparado com uma amostra de dióxido de manganês eletrolítico comercial, o $\gamma\text{-MnO}_2$ sintetizado apresentou: maior diâmetro médio de cristalito, menor desordem de De Wolff (teor de pirolusita) e do tipo *microtwinning*, menor quantidade de vacâncias do cátion e maior de Mn^{3+} , menor número de oxidação, maior teor de água fisicamente ligada e menor de água combinada, maior diâmetro médio de poros, volume total dos poros e área superficial específica.

O γ -MnO₂ sintetizado apresentou uma capacitância específica de 509,7 F.g⁻¹ em um carregamento de massa de 0,4 mg.cm⁻², o que é comparável a materiais similares relatados na literatura. Com o aumento do carregamento de massa de MnO₂ no eletrodo a capacitância específica diminui, devido principalmente ao aumento da resistência a difusão. Frente aos testes de carga-descarga o material sintetizado apresentou excelente estabilidade, principalmente em altas densidades de corrente.

As características de maior porosidade e maior teor de água fisicamente ligada do DMQ favorecem o processo de intercalação do cátion resultando em maior pseudocapacitância. O maior conteúdo de desordens e defeitos estruturais no DME aumenta a condutividade eletrônica favorecendo o armazenamento de carga interfacial. A microestrutura parece ser determinante para a maior área superficial e maior atividade eletroquímica no material sintetizado.

REFERÊNCIAS

- Abbas HM, Abou-El-Sherbini KhS, Askar MH, Hashim AM. Preparation and Properties of some chemical and electrochemical γ -MnO₂. J Mater Sci Technol. 2001; 17(3):351-4
- Adelkhani H, Ghaemi M, Jafari SM. Cycle life improvement of alkaline batteries via optimization of pulse. J Power Sources. 2007; 163:1091–104
- Adelkhani H, Ghaemi M. Characterization of manganese dioxide electrodeposited by pulse and direct current for electrochemical capacitor. J Alloys Compd. 2010; 493:175-8
- Adelkhani H, Ghaemi M. Influence of the solution pH on the nanostructural, and electrochemical performance of electrolytic manganese dioxide. J Alloys Compd. 2009; 481:446-9
- Ahmed KAM, Zeng Q, Wu K, Huang K. Mn₃O₄ nanoplates and nanoparticles: Synthesis, characterization, electrochemical and catalytic properties. J Solid State Chem. 2010; 183:744–51
- Ahn YR, Song MY, Jo SM, Park CR, Kim DY. Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates. Nanotechnol. 2006; 17 (12):2865-69
- Ananth MV, Pethkar S, Dakshinamurthi K. Distortion of MnO₆ octaedra and electrochemical activity of nstutite based MnO₂ polymorphs for alkaline electrolytes- an FTIR study. J Power Sources. 1998; 75:278-82
- Anilkumar M, Ravi V, Synthesis of nanocrystalline Mn₃O₄ at 100 °C. Mater Res Bull. 2005; 40:605-9
- Arbizzani C, Mastragostino M, Soavi F. New trends in electrochemical supercapacitors. J Power Sources. 2001; 100:164-70

Ashoka S, Chithaiaha P, Tharamani Chandrappa GT. Synthesis and characterization of microstructural α - Mn_2O_3 materials. *J Exp Nanosc.* 2010; 5(4):285–93

Ataherian F, Lee KT, Wu NL. Long-term electrochemical behaviors of manganese oxide aqueous electrochemical capacitor under reducing potentials. *Electrochim Acta.* 2010; 55(25):7429–35

Babakhani B, Ivey DG. Improved capacitive behavior of electrochemically synthesized Mn oxide/PEDOT electrodes utilized as electrochemical capacitors. *Electrochim Acta.* 2010; 55:4014-24

Bao SJ, Li CM, Li HL, Luong JHT. Morphology and electrochemistry of LiMn_2O_4 optimized by using different Mn-sources. *J Power Sources.* 2007; 164:885–9

Baykal A, Bitrak N, Unal B, Kavas H, Durmus Z, Ozden S, Toprak MS. Polyol synthesis of (polyvinylpyrrolidone) PVP– Mn_3O_4 nanocomposite. *J Alloys Compd.* 2010; 502:199–205

Baykal A, Kavas H, Durmus Z, Demir M, Kazan S, Topkaya R, Toprak MS. Sonochemical synthesis and characterization of Mn_3O_4 nanoparticles. *Cent Eur J Chem.* 2010; 8(3):633

Beaudrouet E, Le Gal La Salle A, Guyomard D. Nanostructured manganese dioxides: synthesis and properties as supercapacitor electrode materials. *Electrochim Acta.* 2009; 54:1240-48

Benhaddad L, Makhloufi L, Messaoudi B, Rahmouni K, Takenouti H. Reactivity of Nanostructured MnO_2 in Alkaline Medium Studied with a Micro-Cavity Electrode: Effect of Synthesizing Temperature. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2009; 1(2):424-32

Bilecka I, Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic materials synthesis. *Nanoscale.* 2010; 2:1358-74

Boppana VBR, Jiao F. Nanostructured MnO₂: an efficient and robust water oxidation catalyst. *Chem Commun.* 2011; 47:8973–75

Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc.* 1938; 60(2):309-19

Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J Power Sources.* 2000; 91:37-50

Cai Y, Liu S, Yin X, Hao Q, Zhang M, Wang T. Facile preparation of porous one-dimensional Mn₂O₃ nanostructures and their application as anode materials for lithium-ion batteries. *Phys E.* 2010; 43:70–5

Cao J, Mao Q, Shi L, Qian Y. Fabrication of γ -MnO₂/ α -MnO₂ hollow core/shell structures and their application to water treatment. *J Mater Chem.* 2011; 21:16210-5

Chabre Y, Pannetier J. Structural and electrochemical properties of the proton/ γ -MnO₂ system. *Prog. Solid State Chem.* 1995; 23:1-30

Chang JK, Huang CH, Lee MT, Tsai WT, Deng MJ, Sun IW. Physicochemical factors that affect the pseudocapacitance and cyclic stability of Mn oxide electrodes. *Electrochim Acta.* 2009; 54:3278-84

Chang YQ, Xu XY, Luo XH, Chen CP, Yu DP. Synthesis and characterization of Mn₃O₄ nanoparticles. *J Cryst Growth.* 2004; 264:232-6

Chen H, Cong TN, Yang W, Tan C, Li Y, Ding Y. Progress in electrical energy storage system: a critical review, *Prog Nat Sci.* 2009, 19(30), 291-312

Chen S, Zhu J, Han Q, Zheng Z, Yang Y, Wang X. Shape-Controlled Synthesis of One-Dimensional MnO₂ via a Facile Quick-Precipitation Procedure and its Electrochemical Properties. *Cryst Growth Des.* 2009; 9(10):4356-61

Cheng Q, Tang J, Ma J, Zhang H, Shinya N, Qin LC. Graphene and nanostructured MnO₂ composite electrodes for supercapacitor. *Carbon*. 2011; 49: 2917-25

Cherchour N, Deslouis C, Messaoudia B, Pailleret A. pH sensing in aqueous solutions using a MnO₂ thin film electrodeposited on a glassy carbon electrode. *Electrochim Acta*. 2011; 56:9746– 55

Chou S, Cheng F, Chen J. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ -MnO₂ films. *J Power Sources*. 2006; 162:727–34

Christen T, Carlen MW. Theory of Ragone plots. *J Power Sources*. 2000; 91:210-216

Clémente A, Panero S, Spila E, Scrosati B. Solid-state, polymer-based, redox capacitors. *Solid State Ionics*. 1996; 85:273-7

Coeffier G, Brenet JP. Considerations sur les propriétés physico-chimiques des bioxydes de manganese. *Electrochim Acta*. 1965; 10(10):1013-23

Conway BE. *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic/Plenum Press, New York, 1999

Davar F, Salavati-Niasari M, Mir N, Saberyan K, Monemzadeh M, Ahmadi E. Thermal decomposition route for synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles in presence of a novel precursor. *Polyhedron*. 2010; 29:1747–53

De Wolff PM. Interpretation of some γ -MnO₂ diffraction patterns. *Acta Crystallogr*. 1959; 12: 341-5

Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *J Phys Chem C*. 2008; 112: 4406-17

Devaraj S, Munichandraiah N. High capacitance of electrodeposited MnO₂ by the effect of a surface-active agent. *Electrochim Solid-State Lett*. 2005; 8(7):A373-7

Devaraj S, Munichandraiah N. The effect of nonionic surfactant triton X-100 during electrochemical deposition of MnO_2 on its capacitance properties. *J Electrochem Soc.* 2007; 154(10):A901-9

Devenney M, Donne SW, Gorer S. Application of combinatorial methodologies to the synthesis and characterization of electrolytic manganese dioxide. *J Appl Electrochem.* 2004; 34:643- 51

Dhaouadi H, Ghodbane O, Hosni F, Touati F. Mn_3O_4 Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Dielectric Properties. *ISRN Spectrosc.* 2012; DOI: 10.5402/2012/706398

Dhaouadi H, Madani A, Touati F. Synthesis and spectroscopic investigations of Mn_3O_4 nanoparticles. *Mater Lett.* 2010; 64:2395-98

Du J, Gao Y, Chai L, Zou G, Li Y, Qian Y. Hausmannite Mn_3O_4 nanorods: synthesis, characterization and magnetic properties. *Nanotechnol.* 2006; 17: 4923–28

Dubal DP, Dhawale DS, Salunkhea RR, Pawar SM, Fulari VJ, Lokhande,CD. A novel chemical synthesis of interlocked cubes of hausmannite Mn_3O_4 thin films for supercapacitor application. *J Alloys Compd.* 2009; 484:218–21

Durmus Z, Tomas M, Baykal A, Kavas H, Gürkaynak Alt nçekiç T, Toprak MS. The effect of neutralizing agent on the synthesis and characterization of Mn_3O_4 nanoparticles. *Russ J Inorg Chem.* 2010; 55(12):1947–52

Dutra AIB, Almeida ICF. Efeito da Densidade de Corrente e Temperatura na Área Superficial do Dióxido de Manganês Eletrolítico. *Rev Matéria.* 2006; 11(1):60- 9

Fan LZ, Maier J. High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. *Electrochem Commun.* 2006; 8(6):937-40

Feitknecht W. Einfluss der teilchengrosse auf den mechanismus von festkörperreaktionen. *Pure Appl Chem.* 1964; 9(3):423-40

Feldmann C, Jungk HO. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. *Ange Chem Int Ed*. 2001; 40(2):359-62

Feldmann, C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. *Solid State Sci*. 2005; 7:868-73

Feldmann C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale funcional materials. *Adv Funct Mater*. 2003; 13:(2)101-7

Feng JJ, Zhang PP, Wang AJ, Zhang Y, Dong WJ, Chen JR. One-pot hydrothermal synthesis of uniform β -MnO₂ nanorods for nitrite sensing. *J Colloid Interface Sci*. 2011; 359:1–8

Fic K, Lota G, Meller M, Frackowiak E. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy Environ Sci*. 2012, 5, 5842-50

Fievet F, Largier JP, Figlarz M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *Mater Res Bull*. 1989; 32:29-34

Figueira BAM, Angélica R, Scheller T. Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita (γ -MnOOH). *Cerâmica*. 2008; 54:193-7

Finocchio E, Busca G. Characterization and hydrocarbon oxidation activity of coprecipitated mixed oxides Mn₃O₄/Al₂O₃. *Catal Today*. 2001; 70: 213-25

Fu X, Feng J, Wang H, Ng KM. Room temperature synthesis of a novel γ -MnO₂ hollow structure for aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Nanotechnol*. 2009; 20:375601

Gao J, Lowe MA, Abruna HD. Spongelike Nanosized Mn₃O₄ as a High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Chem Mater*. 2011; 23: 3223–7

Gao PC, Lu AH, Li WC. Dual functions of activated carbon in a positive electrode for

MnO₂-based hybrid supercapacitor. *J Power Sources*. 2011; 196:4095-4101

Gao T, Fjellvag H, Norby P. Structural and morphological evolution of β -MnO₂ nanorods during hydrothermal synthesis. *Nanotechnol*. 2009; 20:055610

Gassmann F, Kotz R, Wokaun A. Supercapacitors boost the fuel cell car. *Europhys News*. 2003; 34:176-08

Ghaemi M, Ataherian F, Zolfaghari A, Jafari SM. Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO₂ as supercapacitor electrode: effects of physisorbed water and proton conduction. *Electrochim. Acta*. 2008; 53:4607–14

Ghaemi M, Biglari Z, Binder L. Effect of bath temperature on electrochemical properties of the anodically deposited manganese dioxide. *J Power Sources*. 2001; 102:29-34

Ghaemi M, Binder L. Effects of direct and pulse current on electrodeposition of manganese dioxide. *J Power Sources*. 2002; 111:248–54

Gillot B, El Guendouzi M, Laarj M. Particle size effects on the oxidation-reduction behavior of Mn₃O₄ hausmannite. *Mater Chem Phys*. 2001; 70:54-60

Gonzalez C, Gutierrez J I, Gonzales-Velasco JR, Cid A, Arranz A, Arranz JF. Application of differential scanning calorimetry to the reduction of several manganese oxides. *J Therm Anal Calorim*. 1998; 52:985-9

Grimes RW, Anderson AB, Heuer AH. Predictions of Cation Distributions in AB₂O₄ Spinels from Normalized Ion Energies. *J Am Chem Soc*. 1989; 111(1):1-7

Guinier A. X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. Dover, New York. 1994

Gunay M, Sozeri H, Baykal A. Polyol approach for the synthesis of water soluble Mn₃O₄ nanoparticles using PEG. *J Supercond Nov Magn*. 2012; 25(6):1929

Guo HJ, Li XH, Liu LP, Zhang XM, Wang ZX, Peng WJ, Zhu BQ. Effects of temperature and concentration of sulfuric acid on the electrodeposition of grainy electrolytic. *J University Sci Technol Beijing*. 2009; 12:553-7

Han Y-F, Chen F, Zhong Z-Y, Ramesh K, Widjaja E, Chen L-W. Synthesis and characterization of Mn_3O_4 and Mn_2O_3 nanocrystals on SBA-15: Novel combustion catalysts at low reaction temperatures. *Catal Commun*. 2006; 7:739-44

Hashemzadeh F, Mehdi M, Motlagh K, Maghsoudipour A. A comparative study of hydrothermal and sol-gel methods in the synthesis of MnO_2 nanostructures. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2009; 51:169-74

Hiemenz PC, Rajagopalan R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3.ed. rev. e ampl. Nova York: Marcel Dekker, 1997. 650 p.

Hong XL, Zhang GY, Zhua YY, Yang H. Sol-gel synthesis and characterization of mesoporous manganese oxide. *Mater Res Bull*. 2003; 38(13):1695-1703

Hou Y, Cheng Y, Hobson T, Liu J. Design and synthesis of Hierarchical MnO_2 nanospheres/carbón nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes. *Nano Lett*. 2010; 10:2727-33

Hsieh YC, Lee KT, Lin YP, Wu NL, Donne SW. Investigation on capacity fading of aqueous $MnO_2 \cdot nH_2O$ electrochemical capacitor *J Power Sources*. 2008; 177:660-4

Hu CC, Huang CM, Chang KH. Anodic deposition of porous vanadium oxide network with high power characteristics for pseudocapacitores. *J Power Sources*. 2008; 185(2):1594-97

Hu CC, Huang YH, Chang KH. Annealing effects on the physicochemical characteristics of hydrous ruthenium and ruthenium-iridium oxides for electrochemical supercapacitors. *J Power Sources*. 2002; 108:117-27

Inagaki M, Konno H, Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitor. *J Power Sources*. 2010; 195(24):7880

Jade 8 Plus, XRD Pattern Processing and Identification Program, Materials Data, Inc. 1995–2007

Jiang J, Kucernak A. Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide: preparation and characterization. *Electrochim Acta*. 2002; 47:2381-86

Jiang R, Huang T, Liu J, Zhuang J, Yu A. A novel method to prepare nanostructured manganese dioxide and its electrochemical properties as a supercapacitor electrode. *Electrochim Acta*. 2009; 54:3047–52

Johnson CS. Development and utility of manganese oxides as cathodes in lithium batteries. *J Power Sources*. 2007; 165:559–65

Julien C, Massot M, Rangan S, Lemal M, Guyomard D. Study of structural defects in γ -MnO₂ by Raman Spectroscopy. *J Raman Spectrosc*. 2002; 33:223–8

Kandalkar SG, Gunjekar JL, Lokhande CD. Preparation of cobalt oxide thin films and its uses in supercapacitor application. *Appl Surf Sci*. 2008; 254:5540-4

Kang Y, Zyryanov GV, Rudkevich DM. Disproportionation reaction of NO₂/N₂O₄ with a Ru(II) porphyrin. *Chem Commun*, 2003; 2470–71

Kim H, Popov BN. Synthesis and Characterization of MnO₂-Based Mixed Oxides as Supercapacitors. *J Electrochem Soc*. 2003; 150:D56-D62

Larcher D, Sudant G, Patrice R, Tarascon J-M. Some insights on the use of polyols-based metal alkoxides powders as precursor for tailored metal-oxides particles. *Chem Mater*. 2003; 15:3543-51

Lee HY, Goodenough JB. Supercapacitor behavior with KCl electrolyte. *J Solid State Chem*. 1999; 144:220-3

Lee JW, Hall AS, Kim JD, Mallouk TE. A Facile and Template-Free Hydrothermal Synthesis of Mn_3O_4 Nanorods on Graphene Sheets for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability. *Chem Mater*. 2012; 24:1158–64

Lee KT, Lee JF, Wu NL. Electrochemical characterizations on MnO_2 supercapacitors with potassium polyacrylate and potassium polyacrylate-co-polyacrylamide gel polymers electrolytes. *Electrochem Acta*. 2009; 54:6148-53

Li J, Cui L, Zhang X. Preparation and electrochemistry of one-dimensional nanostructured MnO_2/PPy composite for electrochemical capacitor. *Appl Surf Sci*. 2010; 256:4339-43

Li J, Yang QM, Zhitomirsky I. Composite Electrodes for electrochemical supercapacitors. *Nanoscale Res Lett*. 2010; 5: 512-7

Li J, Yang QM, Zhitomirsky I. Nickel foam-based manganese dioxide-carbon nanotube composite electrodes for electrochemical supercapacitors. *J Power Sources*. 2008; 185:1569-74

Li L, Liang J, Kang H, Fang J, Luo M, Jin X. TEA-assisted synthesis of single-crystalline Mn_3O_4 octahedrons and their magnetic properties. *Appl Surface Sci*. 2012; 261:717– 21

Li WS, Jiang LC, Xie GY, Jiang X. Effect of H_2SO_4 concentration on preparation and activity of activated manganese dioxide. *J Power Sources*. 1996; 58:235-7

Li Y, Tan H, Yang XY, Goris B, Verbeeck J, Bals S, Colson P, Cloots R, Tendeloo GV, Su BL. Well shaped Mn_3O_4 nano-octahedra with anomalous magnetic behavior and enhanced nphotodecomposition properties. *Small*. 2011; 7(4):475-83

Lin CC, Chen HW. Electrochemical characteristic of manganese oxide electrodes prepared by an immersion technique. *J Appl Electrochem*. 2009; 39:1877-81

Lin HY, Suna YP, Weng BJ, Yang CT, Suen NT, Liao KH, Huang YC, Ho JY, Chong

NC, Tang HY. Factors influencing the structure of electrochemically prepared α -MnO₂ and γ -MnO₂ phases. *Electrochim Acta*. 2007; 52:6548–53

Liu B, Thomas PS, Ray AS, Williams RP. The effect of sampling conditions on the thermal decomposition of electrolytic manganese dioxide. *J Therm Anal Calorim*. 2004; 76:115-22

Liu B, Thomas PS, Williams R P, Donne SW. Thermal characterization of chemically reduced electrolytic manganese dioxide. *J Therm Anal Calorim* 2005; 80: 625–9

Liu L, Yang Z, Liang H, Yang H, Yang Y. Shape-controlled synthesis of manganese oxide nanoplates by a polyol-based precursor route. *Mater Lett*. 2010; 64(7):891–3

Lu Q, Zhou Y. Synthesis of mesoporous polythiophene/MnO₂ nanocomposite and its enhanced pseudocapacitive properties. *J Power Sources*. 2011; 196:4088-94

Luo L, Li F, Zhu L, Zhang Z, Ding Y, Deng D. Non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on MnO₂-ordered mesoporous carbon composite modified electrode. *Electrochim Acta*. 2012; 77:179– 83

Malak-Polaczyk A, Matei-Ghimbeu C, Vix-Guterl C, Frackowiak E. Carbon/ λ -MnO₂ composites for supercapacitor electrodes. *J Solid State Chem*. 2010; 969-974

Malankar H, Umare SS, Bhoga SS, Singh K. Protonic batteries based on chemically synthesized MnO₂. *Ionics*. 2009; 15:73–7

Malankar H, Umare SS, Singh K, Sharma M. Chemical composition and discharge characteristics of γ -MnO₂ prepared using manganese ore. *J Solid State Electrochem*. 2010; 14(1):71–82

Mehdizadeh R, Saghatforoush LA, Sanati. Solvothermal synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanodiscs and Mn₃O₄ nanoparticles with 1,10-phenanthroline. *Superlattices Microstruct*. 2012; 52(1):92–8

Miller JR, Burke AF. Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for real-world applications. *Electrochem Soc Interface*. 2008; 17:53

Miura N, Oonishi S, Rajendra K. Indium tin oxide/carbon composite electrode material for electrochemical supercapacitors. *Electrochem Solid-State Lett*. 2004; 7 (8):247-49

Nâamoune F, Messaoudi B, Kahoul A, Cherchour N, Pailleret A, Takenouti H. A new sol-gel synthesis of Mn_3O_4 oxide and its electrochemical behavior in alkaline medium. *Ionics*. 2012; 18:365–70

Nam K-W, Kim K-B. Manganese Oxide Film Electrodes Prepared by Electrostatic Spray Deposition for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc*. 2006; 153(1)81-8

Pandolfo AG, Hollenkamp A F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J Power Sources*. 2006; 157:11–27

Pang SC, Wee BH, and Chin SF. The Capacitive Behaviors of Manganese Dioxide Thin-Film Electrochemical Capacitor Prototypes. *Int J Electrochem*. 2011; doi:10.4061/2011/397685

Patil UM, Salunkhe RR, Gurav KV, Lokhande CD. Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application. *Appl Surf Sci*. 2008; 255:2603-07

Post JE. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc Natl Acad Sci USA*. 1999; 96:3447–54

Poul L, Amar S, Jouini N, Fievet F. Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process. *J Sol-Gel Sci Tech*. 2003; 26:261–5

Prélot B, Villiéras F, Pelletier M, Razafitianamaharavo A, Thomas F, Poinsignon C. Structural-chemical disorder of manganese dioxides II. Influence on textural properties. *J Colloid Interface Sci.* 2003; 264(2):343-53

Reddy RN, Reddy RG. Sol-gel MnO₂ as an electrode material for electrochemical capacitors. *J Power Sources.* 2003; 124:330-7

Reddy RN, Reddy RG. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO₂ electrochemical capacitor electrode material. *J Power Sources.* 2004; 132:315-20

Rethinaraj JP, Visvanathan S. Preparation and Properties of Electrolytic Manganese Dioxide. *J Power Sources.* 1993; 42(3):335-43

Rethinaraj JP, Visvanathan, S. Anodes for the preparation of EMD and application of manganese dioxide coated anodes for electrochemicals. *Mater Chem Phys.* 1991; 27(4):337-49

Rhadfi T, Sicard L, Testard F, Taché O, Atlamsani A, Anxolabéhère-Mallart E, Du YL, Binet L., Piquemal J. A Comprehensive Study of the Mechanism of Formation of Polyol-Made Hausmannite Nanoparticles: From Molecular Species to Solid Precipitation. *J Phys Chem C.* 2012; 116:5516–23

Roberts AJ, Slade RCT. Effect of specific area on capacitance in asymmetric carbon/ α -MnO₂ supercapacitors. *Electrochem Acta.* 2010; 55:7460-69

Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JH, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW, Unger KK. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl Chem.* 1994; 66(8):1739-58

Ruetschi P. Cation-vacancy model for MnO₂. *J Electrochem Soc.* 1984; 131:2737-44

Ruetschi P. Giovanoli R. Cation vacancies in MnO₂ and their influence on electrochemical reactivity. *J Electrochem Soc.* 1988; 135(11):2663-9

Ryu KS, Kim KM, Park YJ, Park NG, Kang MG, Chang SH. Redox supercapacitor using polyaniline doped with Li salt as electrode. *Solid State Ionics*. 2002; 152:861-6

Salavati-Niasar M, Davar F, Mazaheri M. Synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles by thermal decomposition of a [bis(salicylidiminato)manganese(II)] complex. *Polyhedron*. 2008; 27:3467–71

Sankar KV, Kalpana D, Selvan RK. Electrochemical properties of microwave-assisted reflux-synthesized Mn_3O_4 nanoparticles in different electrolytes for supercapacitor applications. *J Appl Electrochem*. 2012; 42:463–70

Sharma RK, Rastagi AC, Desu SB. Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor. *Electrochem Acta*, 2008, 53:7690

Sicard L, Le Meins JM, Me´ thivier C, Herbst F, Ammar S. Polyol synthesis and magnetic study of Mn_3O_4 nanocrystals of tunable size. *J Magn Magn Mater*. 2010; 322:2634–40

Simon DE, Morton RW, Gislason JJ. A close look at electrolytic manganese dioxide (EMD) and the γ - MnO_2 e ϵ - MnO_2 phases using rietveld modeling. *Adv X-Ray Anal*. 2004; 267-80

Staiti P, Lufrano F. Study and optimization of manganese oxide-based electrodes for electrochemical supercapacitors. *J Power Sources*. 2009; 187:284-9

Subramanian V, Zhu H, Wei B. Nanostructured MnO_2 : Hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material. *J Power Sources*. 2006; 159:361–4

Sun M, Lan B, Yu L, Ye F, Song W, He J, Diao G, Zheng Y. Manganese oxides with different crystalline structures: Facile hydrothermal synthesis and catalytic activities. *Mater Lett*. 2012; 86:18–20

Sun Y, Yin Y, Mayers BT, Herricks T, Xia Y. Uniform silver nanowire synthesis by reducing AgNO_3 with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinylpyrrolidone). *Chem. Mater.* 2002; 14(11):4736-4745.

Taguchi A, Inoue S, Akamaru S, Hara M, Watanabe K, Abe T. Phase transition and electrochemical capacitance of mechanically treated manganese oxides. *J Alloys Compd.* 2006; 414:137-41

Tang N, Tian X, Yang C, Pi Z, Han Q. Facile synthesis of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanorods for high-performance alkaline batteries. *J Phys Chem Solids.* 2010; 71:258-62

Teng F, Santhanagopalana S, Wang Y, Menga DD. In-situ hydrothermal synthesis of three-dimensional $\text{MnO}_2\text{-CNT}$ nanocomposites and their electrochemical properties. *J Alloys Compd.* 2010; 499:259-64

Toupin M, Brousse T, Be' langer D. Charge Storage Mechanism of MnO_2 electrode used in aqueous electrochemical capacitor. *Chem Mater.* 2004; 16:3184-90

Turner S, Buseck PR. Todorokites: A New Family of Naturally Occurring Manganese Oxide. *Sci.* 1981; 212:1024

Vargas OA, Caballero L, Hernán L Morales J. Improved capacitive properties of layered manganese dioxide grown as nanowires. *J Power Sources.* 2011; 196:3350-54

Vogel AI. *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis.* 1961; Longmans, London

Walanda DK, Lawrence GA, Donne SW. Hydrothermal MnO_2 : Synthesis, structure, morphology and discharge performance. *J. Power Sources.* 2005; 135:325-41

Wang F, Dai H, Deng J, Bai G, Ji K, Liu Y. Manganese Oxides with Rod-, Wire-, Tube-, and Flower-Like Morphologies: Highly Effective Catalysts for the Removal of Toluene. *Environ Sci Technol.* 2012; 46:4034-41

Wang F, Wang YM, Wen YX, Su HF, Li B. Structural and Morphological Transformations of MnO_2 Nanostructures from Mn_3O_4 Precursor. *Acta Phys Chim Sin.* 2010; 26(02):521-6

Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev.* 2012, 41:797-828

Wang HQ, Yang GF, Li QY, Zhong XX, Wang FP, Li ZS, Li YH. Porous nano- MnO_2 : large scale synthesis via a facile quick-redox procedure and application in a supercapacitor. *New J Chem.* 2011; 35:469-75

Wang JG, Yang Y, Huang ZH, Kang F. Incorporation of nanostructured manganese dioxide into carbon nanofibers and its electrochemical performance. *Mater Lett.* 2012; 72:18–21

Wang X, Ni S, Zhou G, Sun X, Yang F, Wang J, He D. Facile synthesis of ultra-long α - MnO_2 nanowires and their microwave absorption properties. *Mater Lett.* 2010; 64:1496–98

Wang X, Yuan A, Wang Y. Supercapacitive behaviors and their temperature dependence of sol–gel synthesized nanostructured manganese dioxide in lithium hydroxide electrolyte. *J Power Sources.* 2007; 172:1007–11

Wang Z-H, Yuan L-X, Shao Q-G, Huang F, Huang Y-H. Mn_3O_4 nanocrystals anchored on multi-walled carbon nanotubes as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Mater Lett.* 2012; 80:110–3

Wei C, Xu C, Li B, Du H, Kang F. Preparation and characterization of manganese dioxides with nano-sized tunnel structures for zinc ion storage. *J Phys Chem Solids.* 2012; 73:1487–91

Wei J, Nagarajan N, Zhitomirsky I. Manganese oxide for electrochemical supercapacitor. *J Mater Process Technol.* 2007; 186:356-61

Wei W, Cui X, Mao X, Chen W, Ivey DG. Morphology evolution in anodically electrodeposited manganese oxide nanostructures for electrochemical supercapacitor applications-effect of supersaturation ratio. *Electrochim Acta*. 2011; 56:1619-28

Wen S, Lee JW, Yeo IH, Park J, Mho SI. The role of cations of the electrolyte for the pseudocapacitive behavior of metal oxide electrodes, MnO₂ and RuO₂. *Electrochim Acta*. 2004; 50:849–55

Wu C, Wei X, Zhang M, Bai L, Yang J and Matranga C, Chen L, Smith M, Bittner E, Johnson JK, Bockrath B. Trapped CO₂ in Carbon Nanotube Bundles. *J Phys Chem B*. 2000; 107: 12930-41

Wu C, Xie W, Zhang M, Bai L, Yang J, Xie Y. Environmentally friendly γ -MnO₂ hexagon based nanoarchitectures: structural understanding and their energy-saving applications. *Chem Eur J*. 2009; 15(2):492-500

Xiao W, Xia H, Fuh JYH, Lu, L. Growth of single-crystal α -MnO₂ nanotubes prepared by a hydrothermal route and their electrochemical properties. *J Power Sources*, 2009; 193:935-8

Xing S, Zhou Z, Ma Z, Wu Y. Facile synthesis and electrochemical properties of Mn₃O₄ nanoparticles with a large surface area. *Mater Lett*. 2011; 65:517–9

Xiong Y, Xie Y, Li Z, Wu C. Growth of Well-Aligned γ -MnO₂ Monocrystalline Nanowires through a Coordination-Polymer-Precursor Route. *Chem Eur J*. 2003; 9(7)

Xu C, Kang F, Li B, Du H. Recent progress on manganese dioxide based supercapacitors. *J Mater Res*. 2010; 25(8):1421-32

Xu C, Wei C, Li B, Kang F, Guan Z. Charge storage mechanism of manganese dioxide for capacitor application: Effect of the mild electrolytes containing alkaline and alkaline-earth metal cations. *J Power Sources*. 2011; 196:7854– 59

Yang W, Yang S, Sun W, Sun G, Xin Q. Nanostructured silver catalyzed nickel foam cathode for an aluminum–hydrogen peroxide fuel cell. *J Power Sources*. 2006; 160:1420–24

Yang XH, Wang YG, Xiong HM, Xia YY. Interfacial synthesis of porous MnO₂ and its application in electrochemical capacitor. *Electrochim Acta*. 2007; 53:752-7

Yang R, Wang Z, Dai L, Chen L. Synthesis and characterization of single-crystalline nanorods of α -MnO₂ and γ -MnOOH. *Mater Chem Phys*. 2005; 93(1):149-53

Yang Z, Mei Z, Xu F, Yao Y, Zhang W, Qi W, Song Q, Gao Z, Zhao T. Different types of MnO₂ recovered from spent LiMn₂O₄ batteries and their application in electrochemical capacitors. *J Mater Sci*. 2013; 48:2512–19

Yu P, Zhang X, Chen Y, Ma Y, Qi Z. Preparation and pseudo-capacitance of birnessite-type MnO₂ nanostructures via microwave-assisted emulsion method. *Mater Chem Phys*. 2009; 118:303-7

Yuan A, Wang X, Wang Y, Hu J. Comparison of nano-MnO₂ derived from different manganese sources and influence of active material weight ratio on performance of nano-MnO₂/activated carbon supercapacitor. *Energy Conversion Manage*. 2010; 51:2588-94

Yuan A, Wang X, Wang Y, Hu J. Textural and capacitive characteristics of MnO₂ nanocrystals derived from a novel solid-reaction route. *Electrochim Acta*. 2009; 54: 1021–26

Zhang GQ, Zhang ST. Morphology-dependent electrochemical Supercapacitive characteristics of nanostructured manganese dioxide. *J Appl Electrochem*. 2009; 39: 1033-38

Zhang J, Du J, Wang H, Wang J, Qu Z, Jia L. A novel mild route to hausmannite Mn₃O₄ nanocubes at room temperature and its catalytic performance. *Mater Lett*. 2011; 65:2565–67

Zhang J, Shu D, Zhang T, Chen H, Zhao H, Wang Y, Sun Z, Tang S, Fang X, Cao X. Capacitive properties of PANI/MnO₂ synthesized via simultaneous-oxidation Route. *J Alloys Compd.* 2012; 532:1– 9

Zhang T, Zhang X, Yan X, Ng J, Wang Y, Sun DD. Removal of bisphenol A via a hybrid process combining oxidation on β -MnO₂ nanowires with microfiltration. *Colloids Surfaces A*, 2011; 392:198– 204

Zhang W, Zeng C, Kong M, Pan Y, Yang Z. Water-evaporation-induced self-assembly of α -MnO₂ hierarchical hollow nanospheres and their applications in ammonia gas sensing. *Sens Actuators B.* 2012; 162:292– 9

Zhang X, Sun X, Zhang H, Zhang D, Ma Y. Microwave-assisted reflux rapid synthesis of MnO₂ nanostructures and their application in supercapacitors. *Electrochim Acta.* 2013; 87:637– 44

Zhang Y, Li G, Lv Y, Wang L, Zhang A, Song Y, Huang B. Electrochemical investigation of MnO₂ electrode material for supercapacitors. *Int J Hydrogen Energy.* 2011; 36:11760-66

Zhang YC, Qiao T, Hu XY, Zhou WD. Simple hydrothermal preparation of γ - MnOOH nanowires and their low-temperature thermal conversion to β -MnO₂ nanowires. *J Cryst Growth.* 2005; 280:652-7

Zhao D-D, Yang Z, Kong ES-W, Xu C-L, Zhang, Y-F. Carbon nanotube arrays supported manganese oxide and its application in electrochemical capacitors. *J Solid State Electrochem.* 2011; 15:1235–42

Zhao Y, Li C, Li F, Shi Z, Feng S. One-step synthesis of highly water-dispersible Mn₃O₄ nanocrystals. *Dalton Trans.* 2011; 40: 583–8

Zhou M, Zhang X, Wang L, Wei J, Wang L, Zhu K, Feng B. Growth process and microwave absorption properties of nanostructured γ -MnO₂ Urchins. *Mater Chem Phys*. 2011; 130:1191– 1194

Zhou YK, Toupin M, Be' langer D, Brousse T, Favier F. Electrochemical preparation and characterization of birnessite type layered manganese oxide films. *J Phys Chem Solids*. 2006; 67:1351-54

Zhu G, Li H, Deng L, Liu ZH. Low-temperature synthesis of δ -MnO₂ with large surface area and its Capacitance. *Mater Lett*. 2010; 64:1763-65

Zolfaghari A, Ataherian F, Ghaemi M, Gholami A. Capacitive behavior of nanostructured MnO₂ prepared by sonochemistry method. *Electrochim Acta*. 2007; 52:2806–14

APÊNDICES

APÊNDICE A - descrição dos métodos já relatados na literatura científica para a síntese química de γ -MnO₂(JCPDS: 14: 0644).

Xiong *et al.* (2003) prepararam pós de γ -MnO₂ sob condições hidrotermais utilizando um polímero de coordenação $[\{Mn(SO_4)(4,4'$ -bpy)(H₂O)_{2\}}]_n como precursor. Os cristais do polímero de coordenação foram transformados a γ -MnO₂ sob ar, pelo aquecimento dos mesmos em NaOH. O produto consistiu de nanofios com diâmetros médios de 20-40 nm e comprimentos que variaram de 3-6 μ m.

Zolfaghari *et al.* (2007) utilizaram o método sonoquímico para sintetizar o γ -MnO₂. A reação de síntese foi realizada a partir da mistura de soluções aquosas de KBrO₃ e KMnO₄. Os autores variaram a concentração das soluções, porém mantiveram a razão KBrO₃:KMnO₄ constante. A mistura das soluções foi mantida a 45 °C e irradiada por ultrassom por diferentes tempos (240 e 566 min). Após a reação ser completada, os sólidos pretos foram filtrados, lavados com água destilada e secos em temperatura ambiente em ar. Ambas as amostras de MnO₂ preparadas apresentaram partículas esféricas. Porém, a amostra irradiada por tempo maior apresentou menor diâmetro de partícula (20-50 nm), do que a outra amostra comparada (80-90 nm).

Bao *et al.* (2007) utilizaram o método de precipitação para sintetizar γ -MnO₂. Os autores misturaram à frio uma solução de Na₂S₂O₈ 0,84 mol.L⁻¹ com outra de MnSO₄ 0,84 mol.L⁻¹ e aqueceram esta mistura até seu ponto de ebulição. Depois de resfriada, a mistura foi filtrada e o precipitado obtido foi lavado com água deionizada até que o pH do filtrado fosse próximo de 7. O precipitado foi então seco a 55 °C por 12 h. As partículas do γ -MnO₂ preparado desta forma apresentaram

morfologia esférica. Seus diâmetros não foram mencionados.

Semelhante ao Bao *et al.* (2007) Devaraj e Munichandraiah (2008) utilizando o método hidrotermal obtiveram γ -MnO₂ como fase única. Alterando principalmente os reagentes de partida, os autores também obtiveram outras formas cristalográficas puras de MnO₂. Para a síntese da forma γ , quantidades estequiométricas de MnSO₄ e (NH₄)₂S₂O₈ foram dissolvidos em água duplamente destilada. A mistura foi aquecida a 80 °C por 4 horas resultando em um precipitado marrom-escuro, que foi separado, lavado e seco a 70 °C. As partículas da forma γ apresentaram morfologia na forma de nanobastões, os quais mostraram reunir-se formando feixes esféricos. O diâmetro dos nanobastões foi de 30-50 nm e o comprimento foi de alguns micrômetros.

Wu *et al.* (2009) sintetizaram γ -MnO₂ pelo método hidrotermal com nanoarquitetura na forma de hexágonos bem definidos. Estes apresentaram comprimento da aresta variando de cerca de 800 nm a 2 μ m e estavam organizados formando uma estrutura como “bolo em camadas”. Os autores partiram de 50 mL de uma solução aquosa contendo MnSO₄ (1 mmol.L⁻¹) e NaBrO₃ (0,5 mmol.L⁻¹) a qual foi agitada magneticamente até tornar-se transparente. A solução foi transferida para uma autoclave de 60 mL de aço inoxidável revestida de teflon, a qual foi fechada e aquecida lentamente (1 °C.min⁻¹) até 120 °C. Esta temperatura foi mantida por 2 horas e, após esse tempo, o sólido preto resultante foi filtrado, lavado com água destilada e etanol absoluto e seco ao ar a 60 °C.

Semelhante a Devaraj e Munichandraiah (2008) Gao *et al.* (2009), prepararam partículas esféricas de γ -MnO₂ com diâmetro de cerca de 500 nm pelo método hidrotermal. Os autores iniciaram a síntese a partir de volumes iguais de soluções (ambas a 0,1 mol.L⁻¹) de (NH₄)₂S₂O₈ e MnSO₄, as quais foram misturadas

e agitadas em temperatura ambiente. A solução resultante foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon, a qual foi selada e mantida a 100 °C por 1 h. Na sequência, os precipitados sólidos foram filtrados, lavados com água destilada e secos a 80 °C por toda a noite.

Chen *et al.* (2009) sintetizaram γ -MnO₂ pelo método de coprecipitação. Em um balão de fundo redondo equipado com aparelho de refluxo, 0,18 g de MnCl₂.4H₂O foram misturados com 50 mL de isopropanol. A mistura foi aquecida a aproximadamente 83 °C e então, foi adicionado à mesma uma solução de KMnO₄. Esta foi preparada pela dissolução de 0,1 g de KMnO₄ em 20 mL de água destilada. Após 10 minutos de reação, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente. Após centrifugação e lavagem com água deionizada, o precipitado foi seco a 60 °C em ar por toda a noite. As partículas de MnO₂ preparadas apresentaram morfologias como nano-fusos, com diâmetro entre 30-80 nm e comprimento entre 70-170 nm.

Semelhante ao Gao *et al.* (2009) Benhaddad *et al.* (2009) utilizaram o método hidrotermal para preparar γ -MnO₂ com morfologia na forma de agulhas finas. Estas apresentaram diâmetro na faixa de 20-50 nm e comprimento de até várias centenas de nanômetros. Os autores misturam 0,08 mol de MnSO₄.H₂O e 0,08 mol de (NH₄)₂ S₂O₈ com 150 mL de água destilada. A solução foi deixada reagir por 24 horas sob três temperaturas diferentes: 60, 90 e 120 °C. Após este tempo, os precipitados pretos obtidos foram filtrados, lavados com água deionizada e, por último, secos a 60 °C por 24 horas. Foi evidente que, houve muito pouca diferença na morfologia das amostras em função da temperatura da síntese. Porém, o γ -MnO₂ sintetizado a 90 °C, apresentou a maior área superficial, bem como maior volume de poros.

Semelhante ao Gao *et al.* (2009) Teng *et al.* (2010) prepararam pelo método hidrotermal microesferas de γ -MnO₂ com diâmetro médio de cerca de 5 μ m. Os autores iniciaram a síntese a partir de uma solução aquosa (35 mL) contendo 0,02 g de MnSO₄.H₂O e 0,026 g de (NH₄)₂S₂O₈. A solução foi agitada por 2 horas para formar uma suspensão estável a qual foi colocada em uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon com capacidade de 50 mL. A autoclave foi aquecida a 90 °C e mantida nesta temperatura por 24 horas. O precipitado preto formado foi separado por centrifugação e então lavado com água e etanol. O produto recuperado foi seco em forno à vácuo a 80 °C por 24 horas.

Zhou *et al.* (2011) utilizaram o método hidrotermal e sintetizaram γ -MnO₂ nanoestruturado. Em uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon com capacidade de 46 mL, os autores dissolveram 2 mmol de MnCl₂ e 4 mmol de (NH₄)₂S₂O₈ em 30 mL de água destilada. A autoclave foi mantida a 90 °C por 24 horas. Após este tempo, o produto foi filtrado, lavado com água destilada e etanol e seco a vácuo a 60 °C por 6 horas. As nanopartículas do γ -MnO₂ sintetizado apresentaram forma de agulhas de cerca de 100 nm as quais mostraram crescer radialmente formando uma estrutura como um ouriço de cerca de 3 μ m.

Wang *et al.* (2012), sintetizaram γ -MnO₂ pelo método hidrotermal. Inicialmente, uma solução acidificada de KMnO₄ 0,1 mol.L⁻¹ foi agitada por ultrassom por 60 minutos. Esta solução foi misturada à outra de KCl 1 mol.L⁻¹ e a solução resultante foi colocada em uma autoclave de aço inoxidável revestida de teflon, a qual foi fechada e mantida a 120 °C por 3 horas. Na sequência, os produtos foram lavados em água deionizada e secos a 80 °C por 12 horas. Os pós de γ -MnO₂ sintetizados apresentaram morfologia na forma de nanoagulhas, com diâmetros de 20-30 nm e comprimento de 0,3-1 μ m.

Zhang *et al.* (2012) sintetizaram MnO_2 na forma γ pelo método de coprecipitação. Um solução aquosa de KMnO_4 foi adicionada à outra de MnCl_2 , sendo a mistura agitada por ultrassom por 4 horas e, o produto da reação foi filtrado à vácuo. O precipitado preto obtido foi lavado com água duplamente destilada e álcool até que a solução da lavagem tornou-se incolor. O MnO_2 preparado nestas condições apresentou partículas esféricas, as quais mostraram se arranjar formando grânulos compactos com raio de 500 nm.

Wei *et al.* (2012) utilizaram o método de precipitação para sintetizar nanopartículas de $\gamma\text{-MnO}_2$. Os autores prepararam separadamente soluções de MnSO_4 e de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, dissolvendo 0,04 mol de cada sal em 200 mL de água. Na sequência, adicionaram gota a gota a solução de MnSO_4 sobre a de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e mantiveram a mistura resultante sob agitação contínua por 6 h a 85 °C. O precipitado formado foi lavado com água deionizada e etanol e seco a 85 °C em ar por 12 h. Este procedimento levou a obter $\gamma\text{-MnO}_2$ com estrutura como que de flor da roseira. Estas mostraram ser constituídas por nanofolhas entrelaçadas cuja espessura foi de 10-20 nm.

Sun *et al.* (2012) sintetizaram $\gamma\text{-MnO}_2$ pelo método hidrotermal. Em uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon com capacidade de 25 mL, foi colocado 15 mL de água destilada e adicionado 1 mmol de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 1,5 mmol de KClO_3 . A autoclave foi mantida a 140 °C por 12 horas. Após este tempo, o precipitado foi lavado com água destilada e seco a 60 °C por 12 horas. As partículas do $\gamma\text{-MnO}_2$ assim preparado apresentaram morfologia como varetas. Estas mostraram crescer radialmente formando uma estrutura como ouriço.