

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

**“Síntese, Caracterização e Testes Eletroquímicos de  
Dióxido de Manganês Nanométrico como Material de  
Eletrodo de Supercapacitores”**

**Paulo Zutim\***

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

**Orientador: Prof. Dr. Nerilso Bocchi**

**\*Bolsista CNPq**

**São Carlos – SP  
2018**



---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Paulo Zutim, realizada em 01/08/2018:

Prof. Dr. Neriso Bocchi  
UFSCar

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta  
UFSCar

Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre  
UFU

*“A experiência é aquilo que lhe permite reconhecer um erro quando você o comete de novo.” – Earl Wilson*

*“A vida não é fácil para nenhum de nós. Mas e aí? Devemos ter perseverança e, acima de tudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos talentosos para algo, e que esse algo, a qualquer custo, deve ser alcançado.” – Marie Curie*

*Com carinho e gratidão dedico este trabalho a minha família, minha querida mãe Sirlei, ao meu pai Lourenço (in memoriam) e às minhas irmãs – Sueli, Andreia e Raquel – pelo suporte familiar e incentivo aos estudos em todos os momentos de minha vida.*

*Dedico e agradeço também a todos os amigos que me apoiaram e deram-me forças durante esses últimos anos, em especial a: Aline, Bruna, Carina, Camila, Danilo, Juliana Souza, Luke, Matheus, Osvaldo Aulino, Radarane, Rodrigo, Samelyn e Tati.*

## **Agradecimentos.**

Agradeço a Deus e aos meus mentores espirituais por me guiarem e me ajudarem durante toda a minha vida, colocando em meu caminho as melhores pessoas e situações que contribuem com o meu desenvolvimento.

Sou imensamente grato ao meu orientador Prof. Dr. Nerilso Bocchi, que me recebeu no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) em 2011 como aluno de iniciação científica e que desde então vem contribuindo com meu crescimento pessoal e profissional, obrigado pelos incentivos e ensinamentos.

Agradeço aos outros professores do LaPE, Prof. Dr. José Mário de Aquino, Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho e Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio pelos conselhos, conversas durante o “cafezinho” e pela disponibilidade em tirar diversas dúvidas.

Agradeço a todos os colegas do laboratório pela disposição em ajudar, pelas conversas, pela paciência ao responder a mesma pergunta mais de uma vez e por todos os conselhos técnicos ao longo desses anos.

Agradeço a todos os funcionários do Departamento de Química, em especial a secretaria do PPGQ pelo altruísmo para comigo e com outros alunos da pós-graduação.

E por fim, agradeço aos pesquisadores Luiz Henrique Capparelli Mattoso e Marcos Lorevice pelas análises de termogravimetria, Prof. Dr. José Mansur Assaf e Rômulo Cardoso pela medida de área específica, Bruno Lima pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, José Augusto pelo cuidado com as medidas de difração de raios X, Andrew Pitoli pelas discussões sobre os difratogramas de raios X, ao Rorivaldo Camargo pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e bem como ao Marcelo Assis, pela ajuda com a avaliação de tais imagens.

---

## Lista de abreviaturas

$\Delta t_d$	tempo de descarregamento
BC	banda de condução
BV	banda de valência
C	capacitância específica
CE	contra eletrodo
DCE	dupla cama elétrica
$E_f$	potencial final
$E_g$	diferença de energia entre a BV e a BC
$E_i$	potencial inicial
ER	eletrodo de referência
ET	eletrodo de trabalho
H.M.	hidrotermal assistido por micro-ondas
$i$	corrente de descarregamento
$IR_{ox}$	potencial devido à queda ôhmica
NA	negro de acetileno
PC	Pseudocapacitância
PQ	precipitação química
TG	Termogravimetria
$V_{\%}$	porcentagem do volume do reator ocupado
$v$	velocidade de varredura
$X^+$	representação de um cátion monovalente

## Lista de tabelas

TABELA 1.1 – Compilação de possíveis metodologias de síntese de materiais para eletrodos de supercapacitores (adaptado de VANGARI <i>et al.</i> , 2013). .....	20
TABELA 1.2 – Compilação de reagentes e condições experimentais utilizadas em diferentes trabalhos para a síntese de MnO <sub>2</sub> pelo método hitrotermal assistido por micro-ondas (adaptada de SCHÜTZ <i>et al.</i> , 2017). .....	22
TABELA 3.1 – Condições experimentais avaliadas nas sínteses realizadas neste trabalho, sendo V% a porcentagem do volume do reator ocupada com a mistura reacional.....	26
TABELA 3.2 – Compilação de diferentes composições da mistura utilizadas para os eletrodos preparados, composições encontradas na literatura acadêmica, quantidade de cada material dada em porcentagem (m/m). .....	29
TABELA 4.1 – Observações e constatações feitas após as sínteses programadas .	36
TABELA 4.2 – Valores de porcentagem em massa de água, Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Mn(III) obtidos das análises de TG e DTG para alguns produtos de síntese. ....	54
TABELA 4.3 – Valores médio de <i>c</i> (obtidos a 0,2 A g <sup>-1</sup> ), tamanho médio de partículas, intervalo de tamanhos de partículas máximo e mínimo e porcentual de íons Mn(III) para os materiais produzidos em algumas sínteses.....	68
TABELA 4.4 – Comparação de dados obtidos nesse trabalho com outros presentes na literatura e que utilizam MnO <sub>2</sub> fase birnessita. ....	73

## Lista de figuras

FIGURA 1.1 – Gráfico de Ragone que relaciona, para diferentes tipos de dispositivos, potência específica e energia específica (adaptado de WANG <i>et al.</i> (2017)).	3
FIGURA 1.2 – Representação de um capacitor convencional de placas paralelas que possui um material dielétrico entre elas, onde Q (+ ou -) é a carga acumulada nessas placas.	4
FIGURA 1.3 – Representação de um supercapacitor de dupla camada elétrica, mostrando em detalhes parte da superfície de um de seus eletrodos (adaptado de HALPER e ELLENBOGEN, 2006).	8
FIGURA 1.4 – Representação esquemática da formação de bandas com a hibridização dos orbitais atômicos, bem como da classificação do tipo de condução. (adaptado de CHEN, 2017).	11
FIGURA 1.5 – Representação dos mecanismos que geram pseudocapacitâncias: (a) deposição a subpotencial; (b) pseudocapacitância com reação de oxi-redução; (c) pseudocapacitância de intercalação (adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2017).	12
FIGURA 1.6 – Representação de algumas fases cristalinas para do dióxido de manganês (MnO <sub>2</sub> ), sendo elas: (a) $\alpha$ -; (b) $\delta$ -; (c) $\gamma$ - e; (d) $\beta$ - . Imagens retiradas de ZHANG <i>et al.</i> (2012).	17
FIGURA 3.1 – Representação das metodologias empregadas para a confecção de eletrodos, sendo realizadas por (i) pincelamento ou (ii) gotejamento.	30
FIGURA 3.2 – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos testes eletroquímicos em que ER é o eletrodo de referência de calomelano saturado; ET o eletrodo de trabalho e CE é o contra eletrodo de platina.	32
FIGURA 4.1 – Variação da temperatura (°C) e pressão (bar) durante o tempo de aquecimento, síntese e resfriamento das amostras S17 ( $\theta = 100$ °C, $t = 10$ min e $V_{\%} = 60$ %) e S24 ( $\theta = 160$ °C, $t = 10$ min e $V_{\%} = 80$ %).	38
FIGURA 4.2 – Difractogramas de raios X obtidos para os produtos das sínteses S9, S13, S17, S23, S24 a $2^{\circ}$ ( $2\theta$ ) $\text{min}^{-1}$ e ficha JCPDS-421317 referente ao composto MnO <sub>2</sub> na fase birnessita de potássio.	39



FIGURA 4.3 – Comparação do difratograma de raios X obtido na síntese S9 a $2^\circ$ ( $2\theta$ ) $\text{min}^{-1}$ com outros difratogramas relatados na literatura e associados ao $\text{MnO}_2$ na fase birnessita de potássio.....	40
FIGURA 4.4 – Difratograma de raios X obtido para o produto da síntese S9 a uma velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{min}^{-1}$ . Estão assinaladas as possíveis fases para o dióxido de manganês formado, sendo a principal a fase birnessita ou $\delta$ (JCPDS 421317) com a possível presença das fases criptomelana ou $\alpha$ (JCPDS 53633) e pirosulita ou $\beta$ (JCPDS 24735).....	42
FIGURA 4.5 – Micrografias de MEV obtidas para os produtos das sínteses S9, S13, S17, S22, S23 e S24.....	44
FIGURA 4.6 – Micrografia de MEV amplificada obtida para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100^\circ \text{C}$ e $V_\% = 60\%$ ).....	45
FIGURA 4.7 – Estimativa do tamanho médio de partículas obtida para o $\text{MnO}_2$ -birnessita sintetizado em diferentes condições reacionais; para cada caso, foi analisado também a função que melhor se ajustou à distribuição de tamanho de partículas.....	47
FIGURA 4.8 – Micrografia de MET obtida para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100^\circ \text{C}$ , $t = 10 \text{ min}$ e $V_\% = 60\%$ ).....	48
FIGURA 4.9 – Micrografias de MET obtidas para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100^\circ \text{C}$ , $t = 10 \text{ min}$ e $V_\% = 60\%$ ), sendo: (a) partícula com morfologia de agulha e; (b) conjunto de partículas globulares. Em (c) está ilustrado o padrão de difração de elétrons obtido para as partículas globulares em (b).....	49
FIGURA 4.10 – Análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) obtidas, a uma taxa de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ e em atmosfera de ar, para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100^\circ \text{C}$ , $t = 10 \text{ min}$ , $V_\% = 60\%$ ).....	51
FIGURA 4.11 – Análises termogravimétricas (TG) obtidas, a uma taxa de $10^\circ \text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar e de $\text{N}_2$ , para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100^\circ \text{C}$ , $t = 10 \text{ min}$ , $V_\% = 60\%$ ).....	53
FIGURA 4.12 – Voltametria cíclica ( $10^\circ$ ciclo) obtida, a $5 \text{ mV s}^{-1}$ , para um eletrodo de $\text{MnO}_2$ (produzido na síntese S9) em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A linha verde mostra como seria o perfil voltamétrico para um capacitor convencional.....	57

- FIGURA 4.13 – (a) Voltametrias cíclicas (10° ciclo) obtidas em diferentes velocidades de varredura de potenciais para um eletrodo de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S9) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (b) valores de corrente extraídos dos voltamogramas em (a) a um dado valor de potencial versus velocidade de varredura de potenciais. ....58
- FIGURA 4.14 – (a) Variação da capacitância específica com a velocidade de varredura obtida para um eletrodo de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S9) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (b) fração da capacitância total relativa a distintos processos (DCE ou PC) em diferentes velocidades de varredura para um eletrodo de δ-(K)MnO<sub>2</sub> – adaptado de DUPONT e DONNE (2016b). ....59
- FIGURA 4.15 – Perfil típico de carregamento e descarregamento obtido, a 5 A g<sup>-1</sup>, para um eletrodo de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S9) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; a linha verde indica a queda ôhmica do material de eletrodo (*IR<sub>ox</sub>*) para essa de corrente específica. ....61
- FIGURA 4.16 – (a) Perfis de carregamento e descarregamento obtidos em distintas correntes específicas para um eletrodo de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S9) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (b) valores de *c* versus *i* calculados a partir de (a). ....62
- FIGURA 4.17 – Valores de *c* versus *v* e *i* calculados a partir de medidas de: (a) VC e; (b) CD, respectivamente, para um eletrodo de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S17) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; eletrodo confeccionado na proporção de 85% de MnO<sub>2</sub>, 10% de NA e 5% de PVDF. ....63
- FIGURA 4.18 – Valores de *c* versus *i* e *v* calculados a partir de medidas de CD e VC, respectivamente, para eletrodos de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S17) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, confeccionados com: (a) e (b) 75% de MnO<sub>2</sub> e; (d) e (e) 70% de MnO<sub>2</sub>. Em (c) (d) estão apresentados os valores médios de *c* e *IR<sub>ox</sub>* versus *i* para as três proporções investigadas, respectivamente. ....64
- FIGURA 4.19 – Valores de *c* versus *i* e *v* calculados a partir de medidas de: (a) CD e; (b) VC, respectivamente, para eletrodos de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S17) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; eletrodos confeccionados na proporção de 75% de MnO<sub>2</sub>, 20% de NA e 5% de PVDF, usando a metodologia de gotejamento seguido de rotação. ....65
- FIGURA 4.20 – Valores de *c* versus *i* e *v* calculados a partir de medidas de: (a) CD e; (b) VC, respectivamente, para eletrodos de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S17) em

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; eletrodos confeccionados na proporção de 75% de MnO<sub>2</sub>, 20% de NA 60 ou NA 15 e 5 % de PVDF, usando a metodologia de gotejamento seguido de rotação. ....66

FIGURA 4.21 – Valores de  $c$  versus  $v$  e  $i$  calculados a partir de medidas de: (a) VC e; (b) CD, respectivamente, para eletrodos de MnO<sub>2</sub> (produzidos nas sínteses S9, S17, S22 e S24) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0, 1 mol L<sup>-1</sup>. ....69

FIGURA 4.22 – Variação dos valores de  $c$  (a) e  $IR_{ox}$  (b) ao longo de ciclos de CD obtidos, a 1,0 A g<sup>-1</sup> e diferentes valores de potencial  $E_f$  para eletrodos de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S9) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. ....71

FIGURA 4.23 – Representação esquemática dos processos extração e inserção de cátions que ocorrem durante o carregamento (oxidação) e descarregamento (redução) de um material de eletrodo. ....71

FIGURA 4.24 – Variação dos valores de  $c$  e  $IR_{ox}$  ao longo de ciclos de CD obtidos, a 1,0 A g<sup>-1</sup> para eletrodos de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S9) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. ....74

## Resumo

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TESTES ELETROQUÍMICOS DE DIÓXIDO DE MANGANÊS NANOMÉTRICO COMO MATERIAL DE ELETRODO DE SUPERCAPACITORES. Dióxido de manganês foi sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando-se reagentes alternativos, inéditos na literatura e totalmente solúveis. Para tal, permanganato de potássio e acetona foram dissolvidos em diferentes proporções (4:1,5; 4:3; 4:4 e 4:7,5) e tratados em um reator de micro-ondas, sob agitação magnética, em diferentes temperaturas (100, 140 e 160 °C), tempos de síntese (1, 3, 5 e 10 min) e porcentagem do volume do frasco reacional ocupado pela mistura reacional (60 e 80%). Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, difração de elétrons, termogravimetria, determinação de área específica, voltametria cíclica e carregamento e descarregamento a corrente constante. Os difratogramas de raios X dos materiais analisados foram associados com a ficha JCPDS 421317 para MnO<sub>2</sub> fase birnessita de potássio. Os materiais sintetizados apresentaram também, de acordo com outras análises de caracterizações, partículas de tamanho nanométrico (com estrutura hierárquica), presença de água adsorvida e cristalina e uma área específica de 108 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sendo características desejáveis para materiais de eletrodo de supercapacitores. A fim de se melhorar a reprodutibilidade dos valores de capacitância específica (c), a metodologia de preparação dos eletrodos também foi estudada. Os melhores resultados foram obtidos para eletrodos contendo 75% de MnO<sub>2</sub>, 20% de negro de acetileno e 5% de PVDF preparados pela metodologia de gotejamento seguido de rotação e utilizando um negro de acetileno de menor tamanho médio de partículas. O produto da síntese realizada a 100 °C durante 10 min e com o frasco reacional preenchido com 60% de sua capacidade total apresentou os melhores resultados como material ativo para eletrodo de supercapacitor, com um valor de c igual a (17 ± 1) x 10<sup>1</sup> F g<sup>-1</sup> (0,2 A g<sup>-1</sup>) e uma retenção de carga de 81% após 5000 ciclos de carregamento e descarregamento a 1 A g<sup>-1</sup>.

## Abstract

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL TESTS OF NANOMETER MANGANESE DIOXIDE AS SUPERCAPACITORS ELECTRODE MATERIAL. Manganese dioxide was synthesized by a microwave-hydrothermal method using alternative, unprecedented and completely soluble reagents. For such, potassium permanganate and acetone were dissolved in different proportions (4:1,5; 4:3; 4:4 and 4:7,) and treated in a microwave reactor, under magnetic stirring, at different temperatures (100, 140 and 160 °C), synthesis times (1, 3, 5 and 10 min) and percentage of the vessel volume occupied by the reactional mixture (60 and 80%). The obtained materials have been characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopies, electron diffraction, thermogravimetry, determination of specific area, cyclic voltammetry, and charge and discharge at constant current. The X-ray diffractograms of the evaluated materials were associated with the JCPDS card number 421317 for MnO<sub>2</sub> phase potassium birnessite. The synthesized materials also presented, according to others characterization analyses, nanosized particles (with hierarchical structure), presence of adsorbed and crystalline water and a specific area of 108 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, being desirable features for electrode materials of supercapacitors. In order to improve the reproducibility of specific capacitance (*c*) values the electrodes preparation methodology was also studied. The best results were obtained for electrodes containing 75% MnO<sub>2</sub>, 20% acetylene black and 5% PVDF confectioned by the methodology of dropping followed by spinning and using a acetylene black of lower average particle size. The product of the synthesis performed at 100 °C over 10 min with the reactional vessel filled with 60% of its total capacity presented the best results as active material for supercapacitor electrode, with a *c* value of  $(17 \pm 1) \times 10^1$  F g<sup>-1</sup> (0,2 g<sup>-1</sup>) and a charge retention of 81 % after 5000 charge and discharge cycles at 1 A g<sup>-1</sup>.

## Sumário

1	Introdução .....	1
1.1	Energia, sua importância e alguns dispositivos de armazenamento.....	1
1.2	Supercapacitores .....	5
1.2.1	Classificação dos supercapacitores .....	6
1.2.2	Materiais de eletrodo de supercapacitores .....	13
1.2.2.1	Dióxido de manganês (MnO <sub>2</sub> ).....	15
1.2.2.2	Métodos de síntese do MnO <sub>2</sub> .....	18
2	Objetivos .....	23
3	Materiais e métodos .....	24
3.1	Síntese do dióxido de manganês.....	24
3.2	Caracterização do dióxido de manganês.....	27
3.2.1	Difratometria de raios X (DRX) .....	27
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
3.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	27
3.2.4	Termogravimetria (TG e DTG).....	28
3.2.5	Determinação de área específica .....	28
3.3	Caracterização eletroquímica do dióxido de manganês .....	29
3.3.1	Preparação dos eletrodos.....	29
3.3.2	Medidas eletroquímicas .....	31
4	Resultados e discussão.....	34
4.1	Análise qualitativa dos materiais obtidos nas sínteses .....	34
4.2	Caracterização dos materiais sintetizados.....	38
4.2.1	Análise por difratometria de raios X (DRX) .....	38
4.2.2	Caracterização morfológica por MEV .....	42
4.2.3	Caracterização morfológica por MET.....	48
4.2.4	Caracterizações termogravimétricas.....	50

---

4.2.5	Determinação da área específica ( $a$ ) .....	54
4.3	Caracterização eletroquímica dos eletrodos de $MnO_2$ .....	55
4.3.1	Metodologia de preparação dos eletrodos .....	55
4.3.2	Interpretação das medidas eletroquímicas .....	55
4.3.3	Reprodutibilidade das medidas eletroquímicas .....	62
4.3.4	Avaliação eletroquímica dos materiais de eletrodos sintetizados .....	66
5	Conclusões .....	77
6	Trabalhos futuros .....	79
	Referências bibliográficas .....	80
	Apêndice A .....	86
	Apêndice B .....	87
	Apêndice C .....	88
	Apêndice D .....	89
	Apêndice E .....	92
	Apêndice F .....	94
	Apêndice G .....	95
	Apêndice H .....	97
	Apêndice I .....	98
	Anexo A .....	99

## 1 Introdução

Neste capítulo será introduzida a importância da energia em nosso cotidiano e alguns dispositivos comumente utilizados para armazená-la, além dos supercapacitores. Além disso, buscar-se-á justificativas para as pesquisas envolvendo materiais que são empregados em eletrodos de supercapacitores. A partir dessa breve discussão, também serão apresentados os possíveis mecanismos de armazenamento de energia para os supercapacitores, seguido dos principais materiais que são utilizados como material ativo nos seus eletrodos, focando-se principalmente no dióxido de manganês e nas suas diferentes metodologias de síntese.

### 1.1 Energia, sua importância e alguns dispositivos de armazenamento

Desde a revolução industrial o homem tem estabelecido uma relação diferente no modo como trabalha se locomove e até mesmo como se comunica. Isto tem ocorrido devido à invenção das máquinas e outras tecnologias (veículos, computadores, celulares entre tanto outros exemplos), que melhoram nosso estilo de vida. Uma característica comum associada a essas tecnologias é a necessidade de energia para seu funcionamento. Portanto, outros avanços tecnológicos tiveram que ser alcançados para suprir essa necessidade de gerar energia ou até mesmo para armazená-la. Com isso, atualmente, são conhecidas diversas fontes de energia não renováveis (combustíveis fósseis e energia nuclear) e renováveis (biomassa, hídrica, solar, eólica, etc.), bem como dispositivos de geração e armazenamento de energia (baterias, células a combustível, baterias de fluxo e capacitores eletroquímicos) (OLDHAM *et al.*, 2013)

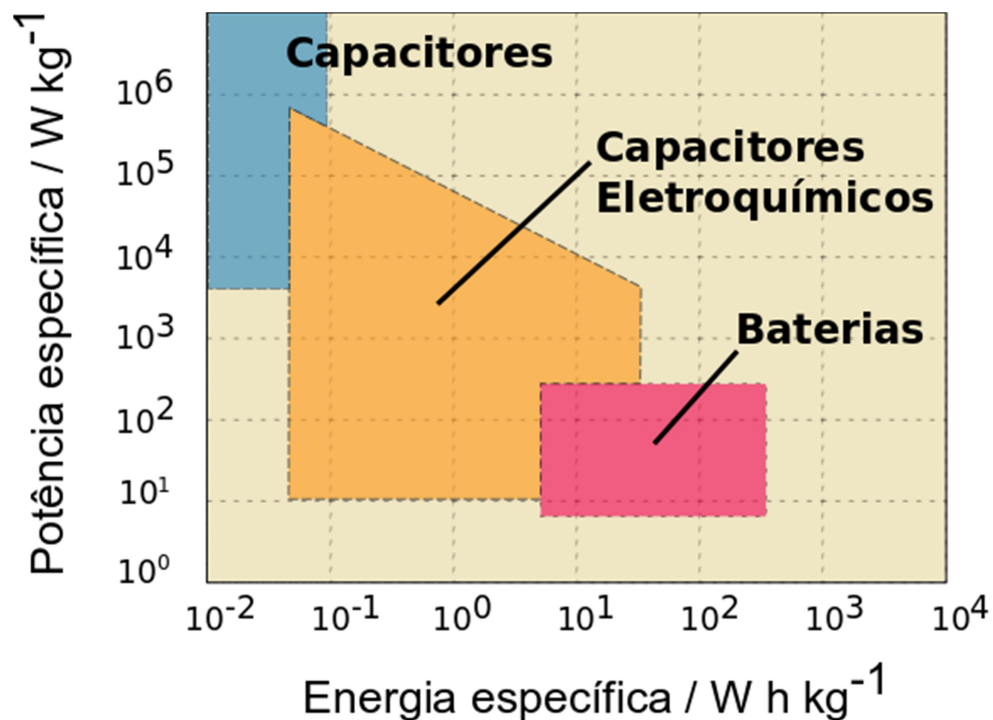
Também é bem difundido que alguns desses avanços tecnológicos trouxeram preocupações com relação às consequências de seu uso. Um dos casos mais citados é o da energia obtida a partir dos combustíveis fósseis, que durante sua queima produz o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), um dos gases conhecido como gases de efeito estufa e que contribuem para o aquecimento global (ZHANG, 2015). Portanto, outras fontes de energia mais limpas (“verdes”) vêm sendo usadas ou pesquisadas, como aponta o trabalho de SIMON e GOGOTSI (2008). Porém, esses mesmos pesquisadores também apontam que a fonte alternativa de energia deve ser



eficiente para suprir todas as necessidades industriais, de aparelhos eletroeletrônicos e de outras tecnologias.

Baterias e capacitores (ou até mesmo a combinações de ambos) são opções atraentes como dispositivos de conversão e armazenamento de energia, pois podem operar efetivamente sem qualquer emissão de CO<sub>2</sub>, principalmente se a fonte primária de energia elétrica for renovável (VANGARI *et al.*, 2013). A compreensão das diferenças entre baterias e capacitores permite reconhecer qual destes dois dispositivos é mais vantajoso para uma aplicação específica. Também é através dessa comparação que é possível entender o papel de um supercapacitor; neste sentido, uma breve comparação entre esses dois dispositivos é apresentada a seguir.

Baterias podem ser classificadas em primárias e secundárias (BOCCHI *et al.* 2000), mas basicamente todas elas armazenam energia elétrica por meio de reações eletroquímicas. Portanto, o desempenho das baterias depende de fatores que limitam as reações eletroquímicas, isto é, sua cinética e o transporte de massa de espécies que participam dela, como apontado por SIMON *et al.* (2014). Na FIGURA 1.1, apresentada a seguir, percebe-se que baterias possuem elevados valores de energia específica (razão da energia que um dispositivo armazena/libera pela sua massa), porém menores valores de potência específica (razão da potência desses aparelhos pelas suas respectivas massas), essas características das baterias ocorrem devido ao processo de armazenamento de energia (número de elétrons envolvidos e a cinética das reações de oxi-redução).

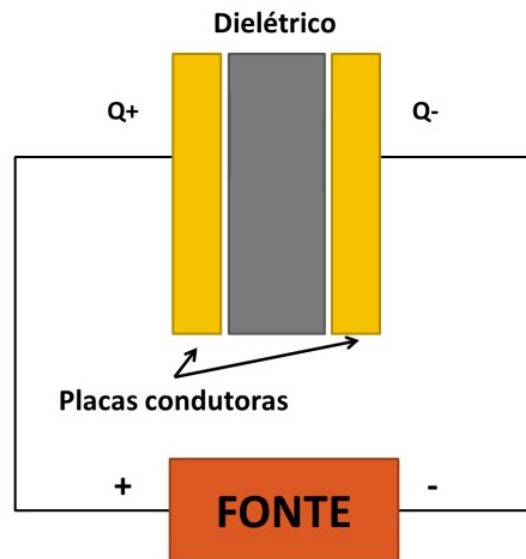


**FIGURA 1.1** – Gráfico de Ragone que relaciona, para diferentes tipos de dispositivos, potência específica e energia específica (adaptado de WANG *et al.* (2017)).

Apesar das baterias serem sempre mais lembradas, os capacitores também são capazes de armazenar energia (MILLER *et al.* 2008) e, portanto, são apresentados e descritos em diversos livros básicos. Neles, a lei de Coulomb e o conceito de potencial elétrico são empregados para descrever como um capacitor armazena energia. A lei de Coulomb descreve matematicamente a força eletrostática existente entre duas partículas carregadas, enquanto o potencial elétrico representa o trabalho (energia) realizado para mover um dado fragmento carregado em um campo elétrico (HALLIDAY *et al.* 2016). Dependendo do formato ou do modo como essas cargas estão distribuídas espacialmente, diferentes equações podem ser formuladas para descrever o comportamento de um capacitor. O modelo mais simples é o capacitor de placas paralelas, conforme mostra a FIGURA 1.2. Quando as placas são conectadas a uma fonte de tensão/corrente contínua ou uma bateria, uma placa terá uma carga líquida negativa (-Q) e a outra uma carga líquida positiva (+Q), gerando um campo elétrico entre as placas e causando, por consequência, uma diferença de potencial (energia acumulada apenas por interações eletrostáticas). Quando o capacitor é desconectado da fonte/bateria e conectado em um sistema onde

nenhum trabalho elétrico está sendo exercido sobre o capacitor, o mesmo irá gerar corrente elétrica. Para o caso de um capacitor de placas paralelas, a carga total,  $Q$  (C) armazenada no capacitor é proporcional à diferença de potencial,  $E$  (V), sendo a constante de proporcionalidade entre estas duas grandezas físicas a capacitância do capacitor,  $C$  ( $C/V = F^1$ ), como mostra a equação:

$$Q = C E \quad (1.1)$$



**FIGURA 1.2** – Representação de um capacitor convencional de placas paralelas que possui um material dielétrico entre elas, onde  $Q$  (+ ou -) é a carga acumulada nessas placas.

Quando um material dielétrico (isolante) é colocado entre as placas de um capacitor, sua capacitância é aumentada de um fator, que depende da natureza do material dielétrico. Isto ocorre porque o campo elétrico no interior do capacitor (produzido pelas cargas de suas placas) provoca uma separação de cargas superficiais no material dielétrico que, por sua vez, produz um campo elétrico oposto ao campo elétrico produzido pelas placas do capacitor, diminuindo conseqüentemente a diferença de potencial entre suas placas. Neste caso, a magnitude da capacitância pode ser calculada pela equação:

$$C = \epsilon_r \epsilon^o A / d \quad (1.2)$$

<sup>1</sup> Farad (símbolo F) é a unidade de capacitância do Sistema Internacional de Unidades (SI).

em que  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa do material dielétrico (também denominada de constante dielétrica),  $\epsilon^o$  a permissividade do vácuo ( $6,954 \times 10^{-10} \text{ F m}^{-1}$ ),  $d$  a distância entre as placas e  $A$  a área das placas.

Assim, mais uma vez nota-se que as propriedades envolvidas, até o momento, são grandezas físicas que não dependem de reações de oxi-redução; logo, durante o processo de carregamento/descarregamento de um capacitor, fatores cinéticos não prejudicam a velocidade de liberação de energia, sendo, por isso, que na FIGURA 1.1 os capacitores apresentam valores maiores de potência específica do que as baterias. Porém, os valores de energia específica são menores, uma vez que a carga acumulada pelos capacitores não envolvem quantidades estequiométricas de elétrons como é no caso das baterias (CONWAY, 1999).

Pelas equações 1.1 e 1.2 se percebe, então, que a capacitância (bem como os parâmetros da qual dependem) e a diferença de potencial aplicada são parâmetros importantes, uma vez que irão determinar a quantidade de energia que um capacitor irá armazenar.

Pela discussão feita, capacitores e baterias contribuem com valores de energia específica e potência específica bem opostos. Apesar de não ficar claro no gráfico de Ragone (FIGURA 1.1), o número de ciclos (de carregamento e descarregamento) também é bem distinto para esses dispositivos, sendo que os capacitores podem ser ciclados cerca de 100 vezes mais do que as baterias (MILLER *et al.* 2008, WANG *et al.* 2012). As aplicações para esses dispositivos são, portanto, diferentes, dependendo do que se deseja ou da maneira como se usa esses dispositivos. Porém, existem diversos aparelhos eletrônicos e outras tecnologias que necessitam de dispositivos com características intermediárias à dos capacitores e baterias e é neste intervalo que entram os supercapacitores, como indica a região laranja da FIGURA 1.1.

## 1.2 Supercapacitores

Supercapacitores (ou capacitores eletroquímicos) simples podem ser montados imergindo-se dois eletrodos (materiais condutores como, por exemplo, tarugos de grafite) numa solução eletrolítica. Se os eletrodos são conectados a uma fonte de

tensão/corrente contínua ou uma bateria, corrente elétrica flui de um eletrodo para outro e uma separação de carga é naturalmente produzida em cada interface eletrodo/solução (MILLER *et al.* 2008). Quando os eletrodos são desconectados da fonte/bateria, a diferença de potencial entre eles permanece devido à separação de cargas nas suas superfícies, formando-se dois capacitores conectados em série pela solução eletrolítica, assemelhando-se muito, portanto, a um sistema de capacitores de placas paralelas. Nessa situação, os íons solvatados da solução eletrolítica são atraídos por cargas opostas, mas possuindo valores em módulo iguais ao da carga acumulada nessa superfície condutora, formando-se duas regiões de cargas paralelas.

A interação entre os íons presentes no eletrólito com o material do eletrodo já acarreta um grande avanço na quantidade de carga acumulada, quando se compara um capacitor convencional com um eletroquímico, pois, de acordo com a equação 1.2, quanto menor a distância  $d$  entre as placas maior o acúmulo de carga para uma dada diferença de potencial aplicada e, assim, maior será o valor da capacitância. Além do eletrólito, os capacitores eletroquímicos se diferenciam do convencional pelo material de eletrodo, que, dependendo de sua natureza, podem surgir diferentes interações com a solução eletrolítica, levando-se a uma classificação para os supercapacitores.

### 1.2.1 Classificação dos supercapacitores

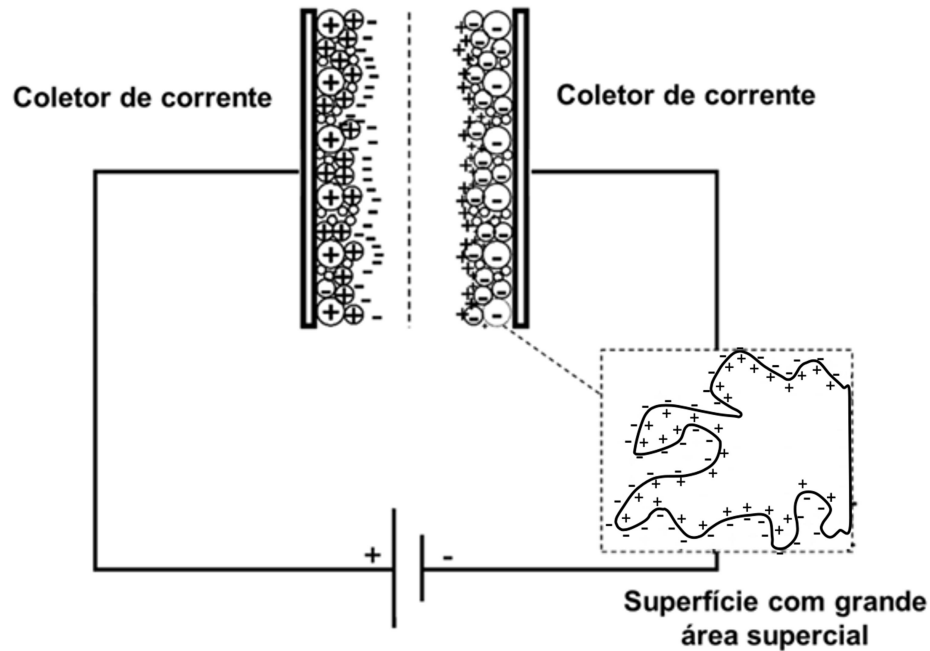
Como mencionado, o fator distância entre as cargas e o material de eletrodo já é um ganho em termos de maiores valores de capacitância, porém outros parâmetros podem ser ajustados para melhorar ainda mais os valores desta grandeza física dos supercapacitores. Como se observa na equação 1.2, a área ( $A$ ) é um deles, sendo diretamente proporcional ao valor da capacitância. Outro fator que também é estudado é natureza dos materiais de eletrodo que sofrem reações de oxi-redução, cujos elétrons envolvidos contribuem para um maior valor de carga acumulada e, assim, uma maior energia armazenada.

Percebe-se, então, que a classificação dos supercapacitores é feita, em geral, pelo modo como esses supercapacitores interagem com o eletrólito ou, então, pela natureza do material usado como eletrodo, uma vez que pode contribuir com uma

reação de oxi-redução. Um fator importante a se ressaltar, antes dessa classificação, é que na literatura acadêmica sobre esse tema encontram-se algumas divergências no modo como os supercapacitores são classificados. Nos itens a seguir são apresentados os supercapacitores de Dupla Camada Elétrica (DCE) e os de Pseudocapacitância (PC). Existe conflito em relação aos supercapacitores híbridos, já que alguns autores (HALPER e ELLENBOGEN , 2006), classificam esses capacitores como um terceiro tipo de supercapacitor, enquanto outros (WANG *et al.*, 2016), entendem como um modo diferente de se configurar tal dispositivo. Apesar dessas diferenças, os processos que ocorrem nos supercapacitores híbridos são descritos da mesma maneira que nos supercapacitores de DCE ou PC, independente do modo como são classificados.

(a) Dupla camada elétrica (DCE)

Como já brevemente descrito na seção anterior, esses supercapacitores possuem maior valor de capacitância em relação aos capacitores convencionais devido às interações coulômbicas; a carga acumulada se dá pela interação entre uma placa condutora (eletrodo) e os íons presentes em uma solução eletrolítica adjacente. Quando a placa está carregada positivamente, os ânions interagem para contrabalancear essas cargas; os cátions interagem quando a placa se encontra carregada negativamente. Portanto, os materiais de eletrodo (seção 1.2.2) empregados em capacitores eletroquímicos de DCE possuem, frequentemente, uma grande área específica, já que incrementa os valores de capacitância desses dispositivos. Por isso, é muito comum normalizar os valores de capacitância desses supercapacitores pela área. A FIGURA 1.3 ilustra como uma maior área superficial aumenta o número de interações entre os íons do eletrólito e o eletrodo.



**FIGURA 1.3** – Representação de um supercapacitor de dupla camada elétrica, mostrando em detalhes parte da superfície de um de seus eletrodos (adaptado de HALPER e ELLENBOGEN, 2006).

(b) Pseudocapacitância (PC)

Nesse caso, os supercapacitores possuem em seus eletrodos materiais (secção 1.2.2) que sofrem reações de oxi-redução. Dessa forma, os valores de capacitância desses dispositivos são maiores do que capacitores convencionais, pois há também uma contribuição dos elétrons envolvidos nas reações de oxi-redução (BROUSSE *et al.* 2015). Se em um capacitor convencional a carga acumulada por átomo é em média  $30 \mu\text{C}$ , esta carga equivale a 0,18 elétrons por átomo armazenados a 1 V, em um capacitor eletroquímico, tem-se geralmente números inteiros de elétrons (1, 2 e até 3) por átomos envolvidos. (CONWAY, 1999). Para esses tipos de dispositivos, a capacitância é, em geral, normalizada pela massa do material ativo, sendo denominada de capacitância específica ( $c$ ), uma vez que a quantidade de elétrons depende da quantidade de material eletroativo disponível para as reações redox.

Apesar das reações redox, o comportamento dos eletrodos de supercapacitores de PC é semelhante aos dos eletrodos de capacitores convencionais, ou seja, as mesmas expressões mostradas anteriormente são utilizadas para descrevê-los. O

termo “pseudo” junto ao de “capacitância” é empregado, pois os processos não são puramente coulômbicos como em um capacitor convencional, mas a resposta obtida é como se fosse. Para que isso ocorra, algumas características das reações redox (e dos materiais de eletrodo) são necessárias, tais como (CONWAY 1999):

Reversibilidade: como um capacitor deve ser carregado e descarregado, as reações redox também devem seguir essa lógica, ou seja, as mesmas devem ocorrer de maneira bem reversível, não podendo as espécies reduzidas ou oxidadas serem muito estáveis o que implicaria na diminuição dos valores de capacitância específica após vários ciclos de carregamento e descarregamento;

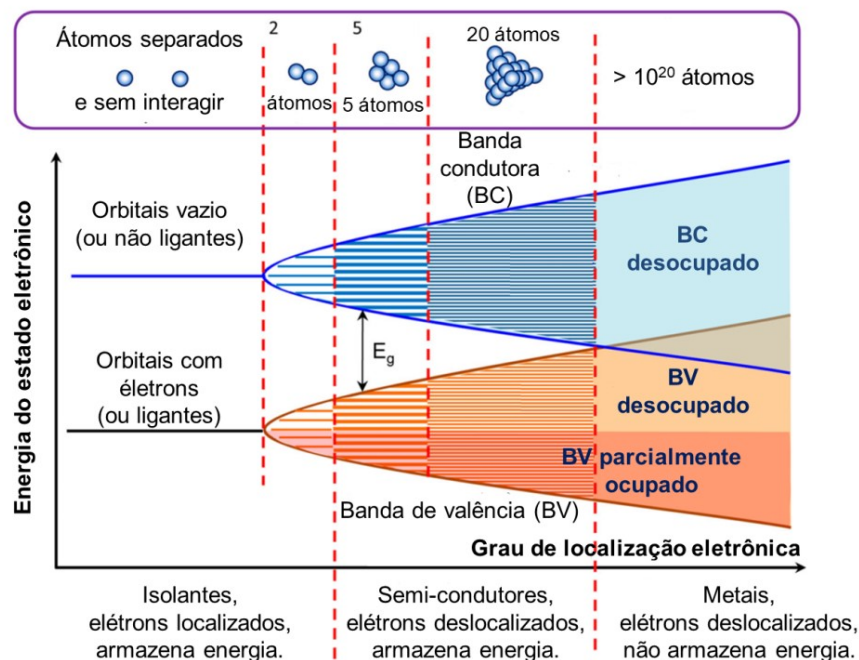
Rapidez: um capacitor convencional é carregado e descarregado rapidamente devido ao processo não faradáico (coulômbico) que ocorre; logo, as reações redox devem ocorrer tão rapidamente quanto, ou o mais rápido possível para que possam “imitar” os processos capacitivos. Assim, testes com materiais de pseudocapacitância são avaliados com altos valores de corrente específica (maior que  $1 \text{ A g}^{-1}$ ).

O fato do comportamento dos eletrodos de supercapacitores de PC ser semelhante ao dos eletrodos de capacitores convencionais pode ser entendido pela teoria de bandas (CHEN, 2017). De acordo com essa teoria, os orbitais atômicos de um átomo (ligante ou não ligante) geram orbitais moleculares quando esse átomo faz uma ligação química com outro átomo. Se um número grande de átomos interage, ou ainda, dependendo do tipo de orbital (s, p, d e f), cada átomo contribuirá com a formação de orbitais moleculares; quanto maior o número de ligações (ou do tipo de orbital), maior o número de orbitais moleculares gerados. As energias de cada orbital molecular podem ser bem similares, de tal forma que os orbitais de valência gerados (oriundos dos ligantes) formarão um contínuo, assim como os orbitais vacantes (oriundos dos não ligantes) gerarão outro contínuo. Esses contínuos são denominados de bandas (banda de valência e banda de condução, respectivamente) (CHEN, 2017).

Na FIGURA 1.4 há uma representação esquemática da formação de bandas com a hibridização de orbitais atômicos, decorrente de interações de átomos metálicos. Quando há muitas interações entre eles (região dos metais), as bandas de valência (BV) e condução (BC) possuem energias muito próximas, sendo necessário um



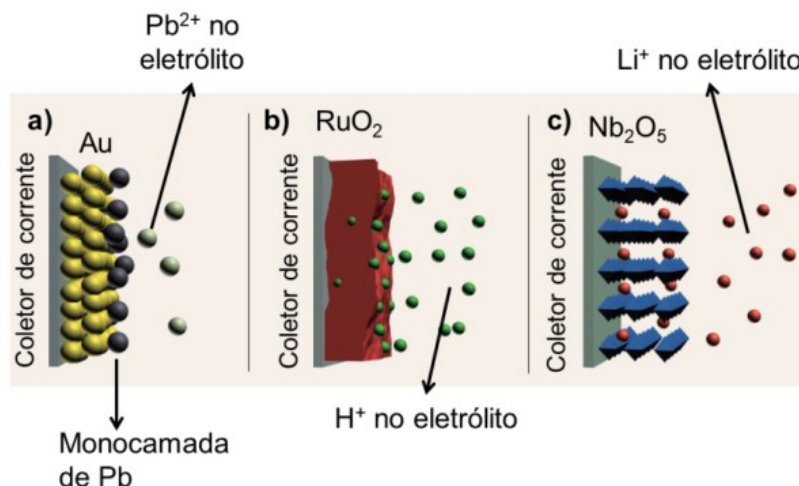
menor valor de energia (ou trabalho elétrico) para que os elétrons da BV sejam promovidos para a BC. Dessa forma, explica-se, de forma qualitativa, a excelente condução elétrica que os metais possuem, pois os elétrons não necessitam de energia para passarem à banda de condução. Quando não há interações entre os átomos metálicos, um maior valor de energia ( $E_g$ ) é necessário para promover os elétrons da BV para a BC; esta é a região dos materiais classificados como isolantes. A região intermediária (interações de 5 a 20 átomos) também necessita de um dado valor de energia ( $E_g$ ) para a promoção dos elétrons da BV para a BC, porém este valor é menor do que aqueles dos materiais isolantes. Nesse caso (região dos semicondutores), os elétrons estão ocupando parcialmente a BV e podem ser excitados (ou promovidos) dentro da BV ou até mesmo para a BC. Analisando melhor a região dos semicondutores, os elétrons estão em estados similares de energia, não necessitando, portanto, que um trabalho elétrico (ou uma variação  $E_g$ ) muito específico seja aplicado para a promoção dos elétrons dentro da BV (ou entre a BV e a BC). Isto implica que para um amplo  $\Delta E$  é possível acumular uma certa quantidade de carga com esses materiais (CHEN, 2013), sendo esse comportamento semelhante àquele descrito pela equação 1.1. Além disso, nessa mudança de estado de energia do elétron, há uma mudança de estado de oxidação, explicando porque uma reação de oxirredução nos materiais com PC apresenta uma resposta eletroquímica similar a de um capacitor.



**FIGURA 1.4** – Representação esquemática da formação de bandas com a hibridização dos orbitais atômicos, bem como da classificação do tipo de condução. (adaptado de CHEN, 2017).

Por fim, sobre os supercapacitores de PC, AUGUSTYN *et al.* 2014 ressaltam que Conway identificou os seguintes mecanismos faradâicos para a pseudocapacitância:

- i) Deposição a subpotencial: ocorre quando íons metálicos formam uma monocamada adsorvida sobre a superfície de diferentes metais em um potencial bem acima de seus potenciais redox (FIGURA 1.5a);
- ii) Pseudocapacitância com reação de oxi-redução: ocorre quando íons são adsorvidos eletroquimicamente sobre uma superfície ou próximo da superfície com concomitante reação de transferência de carga. Nesse mecanismo, além da reação de redox do material que compõe o eletrodo, há também a inserção de cátions ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ) no material, a fim de manter sua eletroneutralidade. É bem estabelecido que ocorre a intercalação desses íons na estrutura cristalina do material ativo e não somente uma interação eletrostática (GHODBANE *et al.* 2012) (FIGURA 1.5b) e;
- iii) Pseudocapacitância de intercalação: ocorre quando íons são inseridos no interior de túneis ou camadas de um material ativo redox acompanhado por uma reação de transferência de carga sem qualquer mudança de fase cristalográfica (FIGURA 1.5c).



**FIGURA 1.5** – Representação dos mecanismos que geram pseudocapacitâncias: (a) deposição a subpotencial; (b) pseudocapacitância com reação de oxi-redução; (c) pseudocapacitância de intercalação (adaptado de WANG *et al.*, 2017).

### (c) Híbridos

Como mencionado anteriormente, os supercapacitores híbridos podem entrar ou não na classificação dos capacitores eletroquímicos, mas, independente dessa escolha, na maioria dos trabalhos os processos são descritos da mesma maneira. DUBAL *et al.* (2015) e CHEN (2017) relatam que os processos que ocorrem nos supercapacitores híbridos são os dois citados anteriormente, ou seja, tanto o processo da DCE quanto os de PC irão contribuir de forma significativa com a quantidade de carga acumulada por esses dispositivos.

É válido lembrar que os materiais classificados como pseudocapacitores não armazenam carga somente pelas reações de oxi-redução; há também a formação da DCE, porém o processo que caracteriza prioritariamente esses materiais são as reações redox (FARAJI e ANI, 2015). Nos processos de DCE, dependendo do material utilizado como eletrodo, reações faradaicas também podem ocorrer, mas em uma quantidade bem inferior àquelas que ocorrem em um supercapacitor com PC (KÖTZ e CARLEN, 2000). Logo, os supercapacitores híbridos podem envolver uma mistura desses materiais para compor um eletrodo que tenha ambas as características (DCE e PC). Os autores que consideram os supercapacitores híbridos como um sistema possível para os supercapacitores (WANG *et al.*, 2016), também classificam esses sistemas em **simétricos**, quando dois eletrodos iguais

(mesmo material ativo) são usados para compor o dispositivo, e **assimétricos**, que possuem diferentes eletrodos (eletrodos com diferentes materiais ou até mesmo eletrodos com o mesmo material, mas com massas diferentes estudando-se como os valores de  $c$  são afetados pela massa de material eletroativo) compondo o aparato.

### 1.2.2 Materiais de eletrodo de supercapacitores

Os materiais utilizados como eletrodos de supercapacitores são bem diversos, já que há os diversos tipos de processos e cada um deles faz uso de um tipo de material específico. Além disso, para os supercapacitores híbridos e assimétricos, há a possibilidade de combinação de diferentes materiais (WU *et al.*, 2017).

Para os supercapacitores de DCE, os materiais mais utilizados são aqueles com grande área específica, sendo então o carbono muito utilizado (FORSE *et al.*, 2016, VANGARI *et al.*, 2013). Essa grande aplicação é devida aos bons valores de área específica, oriunda dos poros presentes nos materiais carbonáceos. Além de sua porosidade, esse tipo de material pode ser usado em eletrólitos aquosos e orgânicos e sua estrutura pode ser modificada em processos de sínteses para melhorar sua área, tamanho de poros e até mesmo sua condutividade.

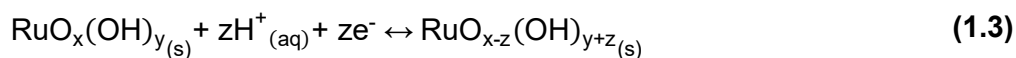
Apesar desses pontos positivos, eletrodos de carbono podem apresentar problemas em relação à sua porosidade; se o tamanho médio dos poros é muito pequeno, pode impedir ou dificultar a passagem de íons para o interior do eletrodo, diminuindo as regiões que poderiam vir a formar a DCE. Claro que tal aspecto negativo também ocorre para outros materiais; assim, de forma geral, materiais carbonáceos são muito utilizados para estudos e aplicação para confecção em larga escala de supercapacitores (SIMON; GOGOTSI, 2008).

Para os supercapacitores de PC, há a possibilidade de se usar eletrodos metálicos como ouro, caso o mecanismo seja o de deposição a subpotencial. Eletrodos de prata também podem ser encontrados (PELL e CONWAY, 2001), mas, na grande maioria desses casos, esses eletrodos são utilizados para avaliar os processos que ocorrem na superfície desses eletrodos e não como uma aplicação em larga escala na produção de capacitores eletroquímicos.

No caso de supercapacitores de PC com intercalação, óxidos metálicos e polímeros condutores são os exemplos mais frequentes (VANGARI *et al.*, 2013, WANG, 2016, WU *et al.*, 2017). Entre os polímeros mais utilizados estão a polianilina e o polipirrol, que possuem excelentes valores de capacitância; a polianilina possui um valor de capacitância teórica em torno de  $2000 \text{ F g}^{-1}$  em ácido sulfúrico. Os estudos com os polímeros se dão pela sua excelente condutividade elétrica e pela facilidade de sua síntese, porém não são tão estáveis quanto os materiais de carbono em relação aos processos de intercalação/desintercalação dos íons durante o carregamento/descarregamento.

Os óxidos metálicos que apresentam o processo de pseudocapacitância com intercalação são, por exemplo,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Apesar de serem muitos estudados como materiais de supercapacitores (seja com processos de pseudocapacitância ou em sistemas híbridos) e serem considerados excelentes materiais (WANG *et al.*, 2015), alguns autores como SIMON *et al.* (2014) não consideram tais óxidos como supercapacitores, pois apresentam respostas e características eletroquímicas mais parecidas com aquelas dos óxidos usados em baterias do que em capacitores como, por exemplo, perfis voltamétricos que apresentam picos de corrente, o que não ocorre para um eletrodo de supercapacitor (seção 4.3.2a).

Para os supercapacitores com pseudocapacitância com reação de oxi-redução, o óxido mais mencionado é o dióxido de rutênio (WANG *et al.*, 2017), um dos primeiros óxidos a ser pesquisado com a finalidade de ser utilizado como material ativo para supercapacitores (SIMON e GOGOTSI, 2008). Os excelentes valores de capacitância específica experimental ( $c = 700 \text{ F g}^{-1}$ ) e teórica ( $c = 1450 \text{ F g}^{-1}$ ), considerando que o óxido contribua com 2 elétrons (vide equação 3) fizeram com que esse óxido fosse muito estudado (AUGUSTYN *et al.*, 2014).



Graças aos estudos realizados com esse óxido é que alguns parâmetros foram estabelecidos para que um óxido possa ser considerado como candidato a um material de eletrodo de supercapacitor com pseudocapacitância. Além daqueles já mencionados anteriormente como reversibilidade e rapidez de reação de redução/oxidação, outros podem ser citados (AUGUSTYN *et al.*, 2014, KIM e KIM, 2001):

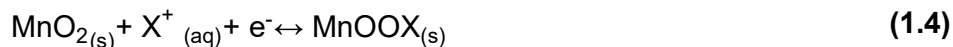
- i) Boa condutividade elétrica, pois facilita a reação de oxi-redução ocorrer e a eficiência de coleta de carga;
- ii) Presença de água estrutural no óxido (repare que na equação 1.3) há os grupos OH<sup>-</sup>), pois facilita a difusão dos íons H<sup>+</sup> presentes no eletrólito para o interior do eletrodo;
- iii) Elevado valor de área específica, pois, como apontado por DUPONT e DONNE (2016), este parâmetro contribui com um maior valor de capacitância específica e diminui as distâncias difusionais e;
- iv) Carácter pouco cristalino (ou mais amorfo), pois garante boa estabilidade ao longo dos vários ciclos de carregamento e descarregamento (LI *et al.*, 2018).

Apesar das vantagens, o dióxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>) não é utilizado em larga escala na produção de eletrodos para capacitores eletroquímicos devido ao seu alto custo (US\$ 2 mil/kg) e por ser considerado tóxico. Portanto, outros óxidos acabam sendo estudados e comparados com o RuO<sub>2</sub>. Entre os óxidos estudados podem-se citar vários como, por exemplo, o pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), que apresenta um comportamento capacitivo quando tem tamanho nanométrico; quando tem tamanho micrométrico mostra um desempenho semelhante ao de um óxido empregado em baterias, ou seja, é um capacitor “extrínseco” (aqueles que apresentam um comportamento de capacitor em condições específicas). CHAE *et al.* (2012) descrevem diversos óxidos estudados, tais como SnO<sub>2</sub> ( $c = 96,6 \text{ F g}^{-1}$  em KCl 2 M), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $c = 210 \text{ F g}^{-1}$  em Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,25 M), WO<sub>3</sub> ( $c = 290 \text{ F g}^{-1}$  em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M) e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $c = 98 \text{ F g}^{-1}$  em NaOH 1 M), sendo que todos apresentam vantagens e desvantagens como materiais para eletrodos de supercapacitores. Porém, os óxidos mais estudados na tentativa de substituir o RuO<sub>2</sub> acabam sendo os óxidos de manganês, principalmente o dióxido de manganês.

#### 1.2.2.1 Dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>)

Devido à variedade de estados de oxidação do manganês, diversos óxidos de manganês são possíveis de serem estudados, tais como: Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO e MnO<sub>2</sub> (FARAJI e ANI, 2014). Vários deles já utilizados com material de eletrodo de baterias ou outros tipos de aplicações, sendo o dióxido de manganês mais estudado como material de eletrodo de supercapacitores. Para entender o porquê desse óxido

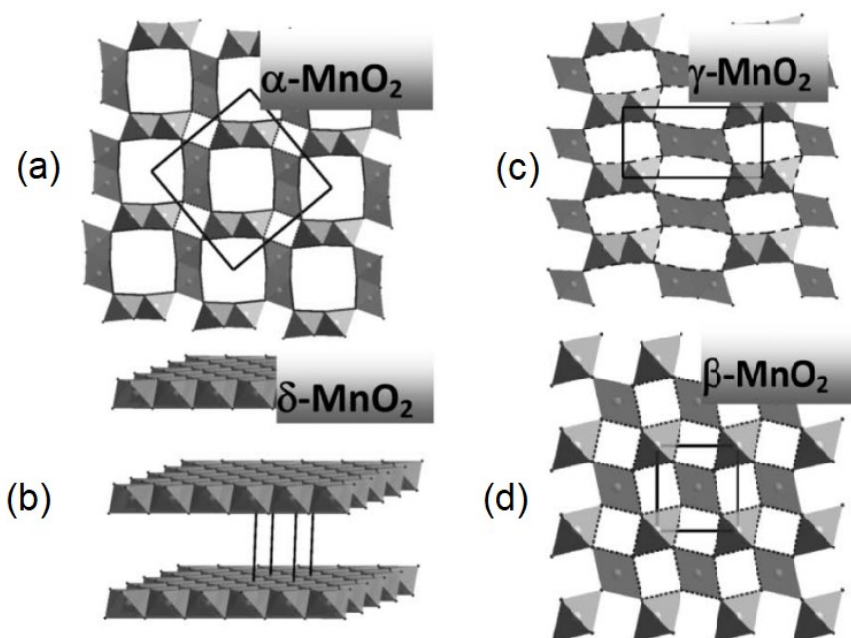
ser tão pesquisado, deve-se atentar para a reação de oxirredução que ocorre durante os processos de carregamento e descarregamento:



em  $\text{X}^+$  refere-se a inserção de um cátion que pode ser  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou até mesmo  $\text{Li}^+$  (HUANG *et al.*, 2015). Considerando a reação de um grama de dióxido de manganês (11,503 mmols de  $\text{MnO}_2$ ), pela estequiometria da reação a quantidade em mol de elétrons que irá reagir e contribuir com a carga elétrica (ou capacitância) será de 1109,8 C, usando-se a constante de Faraday [96485 C (mol de elétrons)<sup>-1</sup>]. Considerando-se uma diferença de potencial de 0,9 V e empregando-se a equação 1.1, o valor teórico da capacitância específica do dióxido de manganês é 1233 F g<sup>-1</sup>, um valor muito bom e que ainda não leva em conta a capacitância da DCE que pode ser formada e que aumentaria ainda mais esse valor. Os estudos e investigações com esse material são, em geral, para atingir esse valor de capacitância específica.

A literatura especializada revela muitos estudos com o dióxido de manganês, uma vez que apresenta uma variedade de fases cristalinas formadas por octaedros de  $\text{MnO}_6$ . Conforme esses octaedros se organizam ou compartilham uma mesma aresta, diferentes fases são formadas. Dentre essas fases, algumas são representadas na FIGURA 1.6, sendo elas as fases alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ ) (ZHANG *et al.*, 2012). Essas fases influenciam muito nos valores de capacitância específica, já que dependendo da organização estrutural torna-se mais fácil ou não a intercalação de cátions na estrutura cristalina.

GHODBANE *et al.* (2012) estudaram os efeitos das diferentes fases cristalinas do  $\text{MnO}_2$  nos seus valores da capacitância específica. Os autores ressaltaram que a reação que ocorre durante os processos de carregamento/descarregamento (equação 1.4) ocorre tanto na superfície do eletrodo quanto no interior do material ativo com um rearranjo de sua estrutura cristalina. De acordo com os autores, a facilidade com que os íons se alojam na estrutura cristalina depende do tamanho dos túneis existentes nas fases; enquanto a fase  $\beta$  possui túneis 1 X 1 (1 aresta X 1 aresta de  $\text{MnO}_6$  – FIGURA 1.6), a fase  $\alpha$  possui túneis 2 X 2. Logo, é de se esperar que seja mais fácil para os cátions se alojarem melhor nos túneis maiores do que nos menores, ou ainda, que a condutividade iônica seja maior na fase  $\alpha$  do que na fase  $\beta$ .



**FIGURA 1.6** – Representação de algumas fases cristalinas para do dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>), sendo elas: (a)  $\alpha$ - ; (b)  $\delta$ - ; (c)  $\gamma$ - e; (d)  $\beta$ - . Imagens retiradas de ZHANG *et al.* (2012).

Apesar de ser um fator importante para os valores de capacitância, o tipo de fase cristalina não é o único fator a contribuir com isso. HUANG *et al.* (2015) citam outros fatores como a espessura do filme de MnO<sub>2</sub> depositado sobre o coletor de corrente e a relação massa/área devido ao processo de percolação do eletrólito no material, ou seja, a absorção da solução eletrolítica no material ativo. Além disso, durante a reação representada pela equação 1.4, parte dos cátions presentes na interface eletrodo/eletrólito participam da reação, causando uma mudança na concentração desses íons nessa região; logo, quanto menor a espessura do filme de óxido, menor o caminho difusional para os íons. O tamanho dos íons acaba sendo, então, outro fator importante e, portanto, diversos eletrólitos com diferentes tipos de cátions são também estudados (JEONG e MANTHIRAM, 2002).

HUANG *et al.* (2015) comenta ainda sobre a morfologia do material; uma mesma fase de MnO<sub>2</sub> com diferentes morfologias pode levar a valores bem distintos de capacidade específica, pois esta grandeza está associada à área específica do material. Além disso, o dióxido de manganês é um material que possui uma



condutividade elétrica relativamente baixa ( $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) quando comparada a do  $\text{RuO}_2$  (TOUPIN *et al.*, 2004). Portanto, para melhorar essa propriedade, dopagem do  $\text{MnO}_2$  é realizada ou então, mistura-se este óxido com insumos (em uma certa proporção) que possuem uma condutividade elétrica melhor (materiais de carbono).

O que se percebe é que para se obter bons valores de capacitância específica para o dióxido de manganês é necessário entender todas as propriedades mencionadas anteriormente e melhorá-las. As formas mais comumente utilizadas para se controlar algumas dessas características estão relacionadas aos métodos de síntese desse óxido.

#### 1.2.2.2 Métodos de síntese do $\text{MnO}_2$

Os métodos utilizados para se produzir dióxido de manganês são bastante diversificados, da mesma forma que para outros óxidos/materiais ativos mencionados até aqui. VANGARI *et al.* (2013) apontam várias metodologias, tais como eletrodeposição, deposição química (DQ), Sol Gel e precipitação química (PQ). Nesse mesmo trabalho apresenta-se uma tabela onde são apontadas as vantagens e desvantagens de cada um desses métodos. Tal tabela é aqui também apresentada de forma adaptada TABELA 1.1 com uma breve descrição de cada uma dessas metodologias.

Além dessas técnicas outras podem ser encontradas, dependendo da aplicação ou da forma como se pretende trabalhar com o  $\text{MnO}_2$  (LIU *et al.*, 2013). Porém, dentre todas essas técnicas, a PQ talvez seja umas das mais utilizadas, principalmente quando se usa um solvente aquoso, chamando-se, assim, de uma síntese hidrotermal (WALANDA *et al.*, 2005). Um maior número de trabalhos com esse método de síntese acaba sendo observado devido às vantagens listadas na TABELA 1.1 e, também, pela água ser um solvente de fácil acesso. O processo hidrotermal imita o crescimento natural de cristais, podendo-se obter materiais cristalinos e com alta pureza. Devido aos inúmeros estudos existentes com essa metodologia, há também diversas rotas de sínteses para diferentes materiais (FARAJI e ANI, 2014; MENG *et al.*, 2016).

Avaliando-se os pontos negativos do método hidrotermal, tem-se que o modo como o aquecimento da solução é feito pode prejudicar algumas características do

material sintetizado, o que não seria interessante para um eletrodo de supercapacitor. No caso do aquecimento ser realizado por condução, irradiação e convecção, ele pode ser descrito como “de fora para dentro”, ou seja, as extremidades do reator que faz contato com os reagentes e a água começam a aquecer primeiro, para que depois todo seu conteúdo seja aquecido. Portanto, longos de tempos de reação (de horas a dias) são necessários para que ocorra um aquecimento homogêneo do sistema (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

Quanto maior o tempo de reação, maior é o tamanho de partículas do material sintetizado, característica que não é vantajosa para um material de supercapacitor, pois quanto maior o tamanho de partícula menor é a área específica do material. Uma das maneiras de se melhorar o aquecimento da solução é através da síntese assistida (ou realizada) por micro-ondas, um meio muito atrativo por ser prático, rápido e energeticamente econômico. Esta metodologia de síntese pode ser feita em estado sólido ou em solução (aquosa ou não), empregando-se equipamentos simples e acessíveis como os fornos de micro-ondas domésticos ou mais sofisticados como os reatores comerciais (PRADO-GONJAL *et al.*, 2015).

**TABELA 1.1** – Compilação de possíveis metodologias de síntese de materiais para eletrodos de supercapacitores (adaptado de VANGARI *et al.*, 2013).

Método de síntese	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Eletrodeposição	Uma camada do material ativo é depositada sobre um substrato através de corrente elétrica (reação de oxi-redução)	Produção em massa; baixo custo; controle da uniformidade e espessura do filme formado	Requer aplicação de corrente e/ou potencial
DQ <sup>1</sup>	Filme do material ativo é formado através de reações químicas já sobre o substrato	Baixas temperaturas; baixo custo; substratos com grande área	Baixa flexibilidade; baixo rendimento
Sol Gel	Uma solução contendo o material ou seus precursores é colocada em contato com o substrato; após evaporação do solvente ou de um processo de polimerização, o material é aderido ao coletor de corrente	Baixo custo; bom controle de filme, composição homogênea	Envolve uma etapa (“complicada”) com drenagem gravitacional, secagem simultânea ou evaporação de solvente com reações contínuas de condensação
PQ <sup>2</sup>	Um precipitado do material de interesse é formado em solução (aquosa ou não); após esse processo, o produto é aderido ao coletor de corrente	Pode-se sintetizar compósitos; eficiente; facilmente implementado	Pode-se gerar, além dos produtos, contaminantes

DQ<sup>1</sup> = deposição química; PQ<sup>2</sup> = precipitação química

Um menor tempo de aquecimento, assim como um aquecimento mais homogêneo, pode ser atingido utilizando-se ondas de micro-ondas; na verdade, o que causa essa melhora é o modo como se dá a interação entre as ondas, o solvente e alguns reagentes. Utilizando-se um solvente polar, uma rotação de dipolo irá ocorrer, pois o campo elétrico (das micro-ondas) alinha as moléculas do solvente; quando o campo elétrico muda, as moléculas voltam ao estado desordenado inicial, liberando energia na forma de calor. Pode ocorrer também condução iônica (se houver íons na solução) com a migração de íons ocorrendo devido à interação com o campo eletromagnético; essa migração iônica causa fricção entre os íons, o que gera perda de energia na forma de calor (MENG *et al.*, 2016).

Apesar das vantagens da metodologia hidrotermal/solvotermal assistida por micro-ondas, não é possível ainda a aplicação da mesma em uma escala industrial e ela não foi muito explorada quando comparada com a síntese hidrotermal convencional. MING *et al.* (2012) relataram a síntese rápida e escalável de nanoesferas de MnO<sub>2</sub> (birnessita ou fase  $\delta$ ) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 75 °C por 30 min e baixa pressão. Os resultados dos testes eletroquímicos realizados em solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup> mostraram um valor de capacitância específica de 210 F g<sup>-1</sup> a 0,2 A g<sup>-1</sup> com retenção de carga e eficiência coulômbica de 96 % após 300 ciclos a 1,6 A g<sup>-1</sup>. Outros exemplos de trabalhos envolvendo tal metodologia para a síntese de MnO<sub>2</sub> são relatados na literatura. Por exemplo, BI *et al.* (2018) obtiveram uma mistura de nanofios de dióxido de manganês sobre grafite diretamente da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas; apesar da resposta eletroquímica não ser a mais correta para um supercapacitor (oposto do que é apresentado na seção 4.3.2), tais pesquisadores obtiveram tal óxido de fase  $\alpha$  com um bom tempo de síntese (30 min) e um valor de  $c$  de 380,4 F g<sup>-1</sup> (a 0,5 A g<sup>-1</sup> em KOH 1 mol L<sup>-1</sup>). ZHANG *et al.* (2015) obtiveram um excelente valor de  $c$  de 329 F g<sup>-1</sup> (a 0,2 A g<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>) com eletrodo confeccionado com MnO<sub>2</sub> nanométrico de fase birnessita, obtido pela metodologia assistida por micro-ondas em 5 min a 90 °C.

Vários outros casos de síntese de MnO<sub>2</sub> utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas são apresentados na TABELA 1.2 (adaptada de SCHÜTZ *et al.*, 2017). Nesta tabela é evidente que ainda há autores utilizando longo tempo de reação (oposto da prerrogativa desse modo de síntese) para a obtenção do MnO<sub>2</sub>. Fica claro também a utilização dos mesmos reagentes para a síntese deste

óxido, bem como a pouca utilização e investigação de agentes redutores orgânicos na mistura reacional.

**TABELA 1.2** – Compilação de reagentes e condições experimentais utilizadas em diferentes trabalhos para a síntese de MnO<sub>2</sub> pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (adaptada de SCHÜTZ *et al.*, 2017).

Reagentes	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{min}$
MnCl <sub>2</sub> e KMnO <sub>4</sub>	90	10
KMnO <sub>4</sub> e HCl	120	15
KMnO <sub>4</sub> e Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	160	30
KMnO <sub>4</sub> e ácido oleico	– <sup>1</sup>	8
KMnO <sub>4</sub> e HCl	100 – 180	25
MnCO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110	60
KMnO <sub>4</sub> e HCl	110	60
KMnO <sub>4</sub> e MnSO <sub>4</sub>	75	30
KMnO <sub>4</sub> e HCl	190	1 – 9
KMnO <sub>4</sub> e HCl	140 – 200	5
KMnO <sub>4</sub> e uréia (WANG, L. <i>et al.</i> 2017)	150	300

<sup>1</sup>Temperatura não informada; potência utilizada de 800 W.

## 2 Objetivos

Tendo em conta o exposto anteriormente e verificando-se o aumento do número de trabalhos utilizando a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, o principal objetivo deste trabalho foi sintetizar, por meio de uma rota alternativa, inédita e com baixo tempo de reação e gasto energético, dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) com dimensões nanométricas e características eletroquímicas adequadas para ser aplicado como eletrodo de supercapacitores, a partir de reagentes completamente solúveis em água.

As etapas que foram executadas durante o desenvolvimento deste trabalho foram:

- otimização das condições de síntese do dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) via reação hidrotermal assistida por micro-ondas;
- caracterização estrutural dos materiais sintetizados por difratometria de raios X (DRX);
- avaliação da morfologia e determinação do tamanho médio de partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- avaliação da morfologia das partículas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e também dos cristalitos por difração de elétrons;
- estimativa da porcentagem de  $\text{H}_2\text{O}$  e de possíveis subprodutos dos materiais sintetizados por medidas termogravimétricas (TG) e sua derivada (DTG);
- determinação da área específica de alguns materiais sintetizados através da medida de adsorção de  $\text{N}_2$  considerando o modelo de BET e;
- avaliação do desempenho eletroquímico de eletrodos preparados com os materiais sintetizados, utilizando-se medidas de voltametria cíclica (VC) e testes de carregamento e descarregamento (CD).

### 3 Materiais e métodos

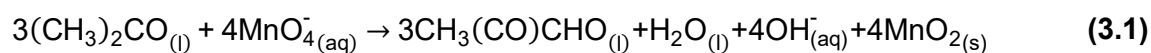
O propósito inicial desse projeto era sintetizar via hidrotérmal assistido por micro-ondas dióxido de manganês e verificar sua aplicabilidade como material de eletrodo de supercapacitores. Tal óxido na fase  $\alpha$  já havia sido obtido no LaPE – Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – por SILVA (2014), que verificou por voltametria cíclica que tal material apresentava, como esperado, um comportamento de supercapacitor. Porém, o foco de tal trabalho não era supercapacitores e, portanto, a fim de se estudar mais sobre esse material, sua resposta eletroquímica e suas propriedades, as condições de síntese utilizadas por SILVA (2014) foram modificadas e variadas a fim de verificar se ocorreria alguma mudança de fase do  $\text{MnO}_2$  obtido ou se outro óxido de manganês seria obtido.

A metodologia de síntese utilizada (hidrotérmal assistida por micro-ondas) foi escolhida de acordo com o que foi apresentado anteriormente na seção 1.2.2.2, pois permite a obtenção de partículas nanométricas. Aumentando-se a área superficial do óxido de manganês, esperava-se, além do efeito da pseudocapacitância por reação de oxi-redução, uma maior contribuição do efeito da DCE.

#### 3.1 Síntese do dióxido de manganês

Dado os bons resultados relatados por SILVA (2014) na obtenção do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , um procedimento similar foi estudado para sintetizar o dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ). Os reagentes de partida foram todos solúveis em água, sendo eles: permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$  – Sigma Aldrich), que foi usado como precursor de manganês (Mn), e acetona ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  – Sigma Aldrich) como agente redutor orgânico (reação 3.1) em diferentes proporções, assim como no trabalho de SILVA (2014). Os reagentes foram dissolvidos em água destilada e desionizada, a temperatura ambiente, em um frasco reacional de borossilicato com capacidade máxima de 30 mL, que foi então selado com septo de silicone revestido com Teflon<sup>®</sup>. O frasco reacional foi então colocado no interior do reator de micro-ondas modelo Monowave 300 da Anton Paar com potência de 850 W, já equipado com agitador magnético e sensores de pressão e temperatura, que registravam esses parâmetros ao longo do experimento.

A reação, proposta por Liddle *et al.* (2010) e apresentada a seguir, foi realizada sob agitação de 600 rpm, variando-se alguns parâmetros reacionais, sendo eles: temperatura ( $\theta = 100$ , 140 e 160 °C); tempo ( $t = 1, 3, 5$  e 10 min); proporção molar de  $\text{KMnO}_4$ :acetona (4:1,5; 4:3 e 4:7,5). Também foi avaliada a percentagem do volume do reator ocupada pela mistura reacional ( $V\% = 60$  ou 80 %). Na TABELA 3.1 são apresentadas todas as condições experimentais empregadas nas diversas sínteses realizadas. Após resfriamento do reator, a mistura foi filtrada à pressão reduzida, utilizando membranas de nitrato de celulose Sartorius com poros de 0,45  $\mu\text{m}$ . O produto obtido foi então lavado com água destilada e desionizada e seco em estufa a  $\sim 120$  °C por 12 h.





**TABELA 3.1** – Condições experimentais avaliadas nas sínteses realizadas neste trabalho, sendo  $V\%$  a porcentagem do volume do reator ocupada com a mistura reacional.

Síntese	KMnO <sub>4</sub> :acetona	$\theta / ^\circ\text{C}$	$t / \text{min}$	$V\% / \%$
S1	4:3	100	10	60
S2	4:3	100	5	60
S3	4:3	100	3	60
S4	4:3	100	1	60
S5	4:4	100	10	60
S6	4:4	100	5	60
S7	4:4	100	3	60
S8	4:4	100	1	60
S9	4:7,5	100	10	60
S10	4:7,5	100	5	60
S11	4:7,5	100	3	60
S12	4:7,5	100	1	60
S13	4:7,5	140	10	60
S14	4:7,5	140	5	60
S15	4:7,5	140	3	60
S16	4:7,5	140	1	60
S17	4:7,5	160	10	60
S18	4:7,5	160	5	60
S19	4:7,5	160	3	60
S20	4:7,5	160	1	60
S21	4:7,5	160	30	60
S22	4:7,5	100	10	80
S23	4:7,5	140	10	80
S24	4:7,5	160	10	80
S25	4:1,5	140	5	60
S26	4:3	140	5	60

## 3.2 Caracterização do dióxido de manganês

### 3.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

Amostras dos materiais sintetizados foram analisadas por difratometria de raios X, a fim de se obter informações sobre o composto formado e de sua fase (estrutura cristalina). Para esta análise utilizou-se um difratômetro Siemens, modelo D5000 com radiação do tipo Cu K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,54056 Å e monocromador de grafite. A velocidade de varredura foi de 2° min<sup>-1</sup> em um intervalo de 10° a 75° para análises preliminares; para um dos materiais obtidos, uma avaliação mais precisa com uma velocidade de varredura mais lenta de 0,2° min<sup>-1</sup> no intervalo de 10° a 80° foi realizada utilizando-se um difratômetro Rigaku Geigerflex Analix com radiação do tipo Cu K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,54056 Å.

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e o tamanho médio de partículas das amostras dos materiais sintetizados foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado o microscópio FEI modelo Magellan 400L, operando com feixe de elétrons de 20 – 30 kV. A suspensão das amostras dos materiais sintetizados, na forma de pó, foi dispersa em acetona e, após 2 min de agitação com um vortex seguido de 30 min de agitação em banho de ultrassom, foi gotejada sobre um substrato de silício previamente colado na porta amostras com fita de carbono. Foram realizadas diferentes ampliações para uma mesma amostra e em diferentes regiões. Desse modo, em cada região da amostra, uma contagem e averiguação do tamanho de partículas foi realizada (com auxílio do software *IMAGE J*), tendo sido contabilizadas 300 partículas por amostra. O tamanho médio de partículas e o histograma com a distribuição de partículas foram feitos com o auxílio do software *Origin Pro 8.5*.

### 3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Com as imagens do MEV verificou-se a possibilidade e necessidade de avaliar a estrutura morfológica das partículas observadas pelo MEV, sendo que uma amostra do material obtido em uma das sínteses realizadas foi selecionado para esse análise. Para tal, foram também obtidas imagens de MET com o microscópio

FEI modelo Tecnai G2 F20 X-Twin que operou com um feixe de 200 kV. Imagens com alta resolução foram obtidas para se avaliar microestruturas e organização de planos na amostra do material; o padrão de difração de elétrons também foi obtido para certas regiões da amostra.

### 3.2.4 Termogravimetria (TG e DTG)

As análises de termogravimetrias (TG) foram efetuadas em algumas amostras selecionadas da TABELA 3.1, utilizando-se o equipamento TGA Q500 modelo V6.7 Build 203. Cerca de 5 a 8 mg de amostra foram alocadas em um porta amostras de alumina; para as medidas de termogravimetria diferencial (DTG), um cadinho idêntico e vazio também foi usado. O aquecimento da amostra foi realizado em atmosfera de ar ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ) e também de  $\text{N}_2$  ( $60 \text{ mL min}^{-1}$ ) com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  no intervalo de temperatura entre  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com essas medidas foi determinada a quantidade de água presente nas amostras analisadas e a presença de possíveis subprodutos.

### 3.2.5 Determinação de área específica

A determinação da área específica ( $a$ ) foi realizada através de um experimento de adsorção de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) seguindo o procedimento descrito por BET (BRUNAUER *et al.*, 1938), o equipamento utilizado foi o ASAP 2020 modelo V3.01 G. Através dos parâmetros da equação 3.2) foi determinado o valor da área específica (equação 3.3) para uma das amostras sintetizadas. A faixa de pressão relativa avaliada foi de 0,03 a 0,2; mais informações estão apresentadas no Apêndice A.

$$\frac{p}{v_a(p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{p}{p^\circ} \quad (3.2)$$

$$a = \frac{v_m N_a A_m}{V_{\text{CNTp}} m} \quad (3.3)$$

em que  $v_a$  é o volume específico adsorvido e que é medida pelo equipamento,  $p$  é a pressão do gás,  $p^\circ$  é a pressão de saturação,  $v_m$  é o volume específico necessário

para formar uma monocamada de  $N_2$ , e  $C$  aqui representa uma constante dessa equação e está relacionada às entalpias de adsorção, tanto aquela que ocorre entre nitrogênio e a superfície do sólido analisado quanto aquela entre as multicamadas de  $N_2$ . Na equação 3.3 o termo  $v_m$  é igual a  $24,81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $N_a$  é o número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ );  $A_m$  é a área que a molécula do gás nitrogênio ocupa quando está na monocamada ( $0,1620 \text{ nm}^2$ ),  $V_{CNTp}$  é igual a  $22414 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  e é o volume molar nas condições normais de temperatura e pressão.

### 3.3 Caracterização eletroquímica do dióxido de manganês

#### 3.3.1 Preparação dos eletrodos

A preparação dos eletrodos de trabalho foi baseada em procedimento descrito por AMARAL (2005). Primeiramente, foi feita uma mistura do material ativo, negro de acetileno e polivinilideno (PVDF – da Aldrich), tendo sido testado dois tipos de negro de acetileno: Vulcan XC72 e BP2000, ambos da Cabot, com tamanho médio de partículas de 60 nm e 15 nm, respectivamente. As proporções estudadas para preparação da mistura utilizada para nos eletrodos estão mostradas na TABELA 3.2.

**TABELA 3.2** – Compilação de diferentes composições da mistura utilizadas para os eletrodos preparados, composições encontradas na literatura acadêmica, quantidade de cada material dada em porcentagem ( $m/m$ ).

Referência	% material ativo	% NA <sup>1</sup>	% PVDF <sup>2</sup>
(AMARAL 2005)	85	10	5
(MING <i>et al.</i> 2012)	70	20	10
(K. CHEN <i>et al.</i> 2013)	75	20	5

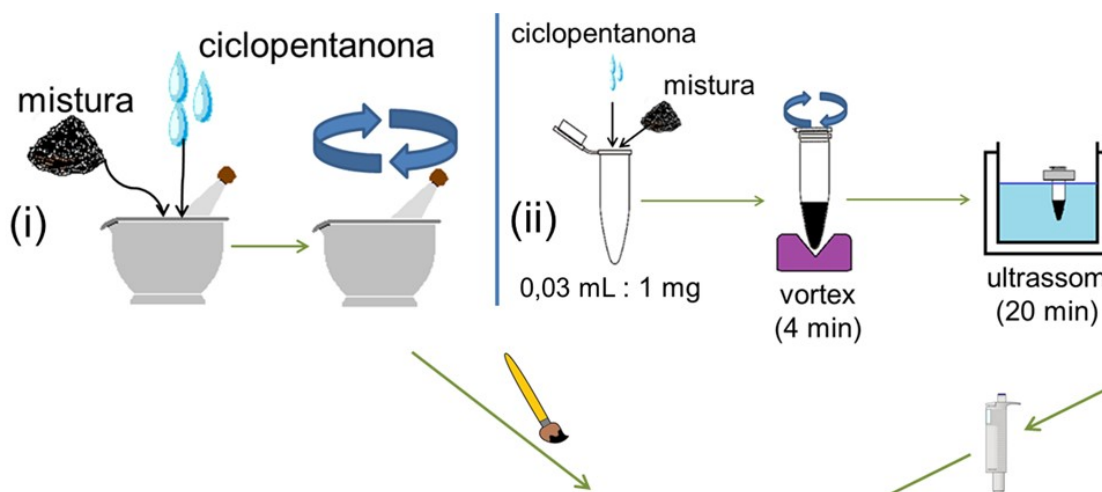
<sup>1</sup>Negro de acetileno, <sup>2</sup>fluoreto de polivinilideno.

Os componentes da mistura foram devidamente pesados (de acordo com as proporções apresentadas na TABELA 3.2) de tal forma que a massa da mistura fosse ~100 mg e, em seguida, triturados e homogeneizados em almofariz com pistilo durante 15 min. Duas formas de se preparar eletrodos foram avaliadas (FIGURA 3.1):

- (i) um certo volume de ciclopentanona foi adicionado (gota a gota) a uma parte da mistura previamente triturada e macerada novamente no mesmo

almofariz até formação de uma pasta, que foi então espalhada sobre um substrato de platina (lâmina) com auxílio de um pincel em uma área de  $2,0 \text{ cm}^2$ , sendo que a massa de material ativo era de  $\sim 30 \text{ mg}$ ;

- (ii) parte da mistura previamente triturada foi pesada separadamente ( $\sim 5 \text{ mg}$ ) em um micro tubo de plástico (capacidade máxima de  $1 \text{ mL}$ ) e misturada com ciclopentanona, na proporção de  $1 \text{ mg}$  de mistura para  $0,03 \text{ mL}$  do solvente. A mistura resultante foi agitada por  $4 \text{ min}$  em vortex e depois por um total de  $80 \text{ min}$  em banho ultrassônico, mantendo-se o recipiente bem fechado e protegido com parafilme; a cada  $20 \text{ min}$  o tubo era retirado da agitação ultrassônica e agitado novamente com o vortex. Após, parte da dispersão foi gotejada com uma micropipeta sobre uma placa de platina (área de  $2,0 \text{ cm}^2$  e massa de material ativo em torno de  $\sim 30 \text{ mg}$ ) fixada com fita adesiva no centro do disco rotatório de uma politriz (Arotec modelo APL-4), mantida sob rotação ( $300 \text{ rpm}$ ) para espalhamento da dispersão sobre o substrato de platina.



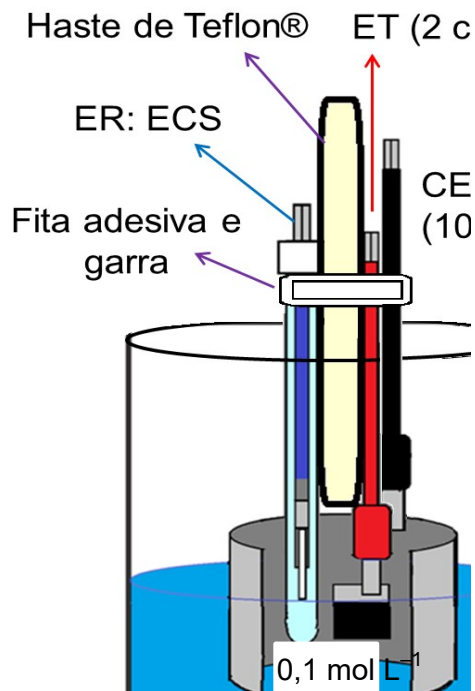
**FIGURA 3.1** – Representação das metodologias empregadas para a confecção de eletrodos, sendo realizadas por (i) pincelamento ou (ii) gotejamento.

A secagem e fixação dos filmes finos do material compósito sobre o substrato de platina foi feita colocando os eletrodos em estufa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por  $12 \text{ h}$  para polimerização do PVDF. Após, o eletrodo foi mantido em dessecador até que fosse usado nos testes eletroquímicos. A massa do material ativo foi determinada mensurando-se a massa da placa de platina antes e depois do processo de

aplicação do material compósito; em ambas as etapas as massas foram mensuradas diversas vezes.

### 3.3.2 Medidas eletroquímicas

Para os eletrodos confeccionados com o óxido de manganês, testes de voltametria cíclica (VC) e de carregamento e descarregamento (CD) foram realizados em uma célula simples (béquer de 25 mL) a temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C), utilizando um potenciostato/galvanostato da marca ECOCHEMIE/AUTOLAB modelo PGTAST20 gerenciado pelo programa GPES. A configuração de célula utilizada foi a de três eletrodos sendo eles: um eletrodo de trabalho (ET) contendo o material ativo ( $2 \text{ cm}^2$ ), um contra eletrodo (CE) platina (placa de  $\sim 10 \text{ cm}^2$ ) e um eletrodo de referência (ER) calomelanos saturado (ECS). Os três eletrodos foram fixados em uma haste de Teflon<sup>®</sup> com fita adesiva e fita de Teflon<sup>®</sup>. O eletrólito utilizado em todos esses testes foi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Qhemis – pH = 5,5), já que é muito recorrente sua utilização devido ao seu baixo custo e baixa toxicidade. A FIGURA 3.2 mostra uma representação esquemática da célula eletroquímica empregada.



**FIGURA 3.2** – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos testes eletroquímicos em que ER é o eletrodo de referência de calomelano saturado; ET o eletrodo de trabalho e CE é o contra eletrodo de platina.

Testes exploratórios iniciais foram realizados via essas duas técnicas (VC e CD), assim como também uma avaliação da reprodutibilidade dos valores obtidos de capacidade específica ( $c$ ). Para tanto, medidas realizadas em triplicata foram feitas com o cálculo da média dos valores de  $c$  obtidos e da propagação de erro (SILVA *et al.*, 2014), independente da técnica usada (voltametria cíclica ou carregamento e descarregamento).

#### (a) Voltametria cíclica (VC)

Para a voltametria cíclica diferentes velocidades de varreduras foram estudadas ( $v = 5, 25, 50, 100$  e  $200 \text{ mV s}^{-1}$ ). A partir dos voltamogramas cíclicos é possível, entre outras análises, calcular o valor de  $c$ . Para tal cálculo, seguiu-se a proposta de ZHANG e PAN (2015) usando a equação 3.4:

$$c = \frac{\int_0^t |I| dt}{2(E_f - E_i)m} \quad (3.4)$$

em que  $I$  é a corrente registrada,  $E_i$  o potencial inicial aplicado de 0,1 V,  $E_f$  o potencial final de 0,9 V,  $m$  a massa do material ativo do eletrodo; o número 2 refere-se à média das cargas anódicas e catódicas registradas nos voltamogramas. O tempo de medida está relacionado com a velocidade de varredura ( $v$ ) usada. Na prática, a integral presente na equação 3.4 representa a área do perfil voltamétrico obtida no presente trabalho com o auxílio do programa *Origin Pro 8.5*.

(b) Carregamento e descarregamento (CD)

Para os testes galvanostáticos de carregamento e descarregamento, diferentes correntes específicas ( $i$ ) foram utilizadas, sendo elas: 0,2; 0,5; 0,8; 1; 1,4; 1,6; 5 e 10 A g<sup>-1</sup>. Os valores de  $E_i$  e  $E_f$  foram os mesmos utilizados nas medidas de VC, sendo que outros valores de  $E_f$  também foram estudados (1,0 e 1,05 V). Por meio dessa metodologia, também foi possível calcular os valores de  $c$  por meio da equação 3.5 (ZHANG e PAN (2015):

$$c = \frac{1}{m} \frac{|I_d| \Delta t_d}{(E_f - IR_{ox}) - E_i} \quad (3.5)$$

em que  $I_d$  é a corrente de descarregamento aplicada,  $\Delta t_d$  o tempo necessário para o descarregamento;  $E_i$ ,  $E_f$  e  $m$  têm os mesmos significados já apresentados anteriormente. Os valores de  $E_f$  foram sempre corrigido pela queda ôhmica,  $IR_{ox}$ . Além desse cálculo, os perfis de carregamento e descarregamento também foram qualitativamente analisados, incluindo-se os valores de queda ôhmica observados.



## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Análise qualitativa dos materiais obtidos nas sínteses

Como esperado, todos os reagentes utilizados foram completamente solúveis em água sem a necessidade de uma etapa de homogeneização ou solubilização antes da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. Ressalta-se aqui que a utilização da acetona como agente redutor orgânico foi devido a sua fácil solubilização em água, mas também apresentou, segundo LIDDLE *et al.* (2010), a melhor maneira de se obter  $\text{MnO}_2$ . Em tal trabalho, os pesquisadores verificaram por medidas de espectrometria de UV-Vis. que a acetona converte mais rapidamente os íons permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) em dióxido de manganês.

Devido à quantidade de sínteses realizadas, nem todas as amostras foram analisadas por DRX, uma pré-seleção foi realizada selecionando quais seriam avaliadas por tal técnica. Na TABELA 4.1 há a numeração dada às diversas sínteses realizadas bem como algumas observações feitas após cada síntese.

As informações contidas nas TABELA 4.1 e TABELA 3.1 devem ser levadas em conta na análise dos resultados obtidos com as sínteses realizadas e na seleção de somente alguns produtos de reação para serem caracterizados. Analisando primeiramente a coloração das soluções aquosas após o processo de síntese, nota-se que algumas soluções apresentaram uma coloração roxa ou rosada, sendo que isso ocorreu principalmente para os baixos tempos de reação (1 e 3 min). Essa observação indica que nem todo o permanganato (de cor roxa quando em solução aquosa) reagiu, ou seja, mesmo que tenha sido formado um óxido de manganês, a reação não deve ter ocorrido completamente. Portanto, optou-se em não analisar os produtos de reação obtidos em tempos de 1 min e 3 min, independente da solução ter ficado rosada ou não. Assim, os produtos das sínteses S3, S4, S7, S8, S11, S12, S15, S16, S19 e S20 foram desconsiderados nas análises posteriores.

Outro aspecto avaliado foi em relação à cor do material obtido, pois se encontra na literatura descrições da coloração para as diferentes fases do dióxido de manganês. As cores mais citadas acabam sendo preta, marrom e marrom escuro (BROCK *et al.*, 1998; MCKENZIE, 1971; ZHU *et al.*, 2018) com predominância da cor

---

preta para os materiais não hidratados. Dado que a coloração do material formado também pode variar de acordo com seu grau de hidratação, este foi um parâmetro observado, porém não utilizado para a seleção ou não do material para a etapa de caracterização.

**TABELA 4.1** – Observações e constatações feitas após as sínteses programadas

<b>Sínteses</b>	<b>Cor do produto</b>	<b>Aspecto solução</b>	<b><math>p^1</math> / bar</b>
S1	Marrom claro	Transparente	-
S2	Marrom claro	Transparente	-
S3	Marrom claro	Rosado	-
S4	Marrom claro	Roxo	-
S5	Marrom claro	Transparente	-
S6	Marrom claro	Transparente	-
S7	Marrom claro	Rosado	-
S8	Marrom claro	Roxo	-
S9	Marrom	Transparente	-
S10	Marrom	Transparente	-
S11	Marrom	Transparente	-
S12	Marrom	Rosado	-
S13	Marrom	Transparente	2
S14	Marrom	Transparente	2
S15	Marrom	Transparente	2
S16	Marrom	Rosado	2
S17	Marrom escuro	Transparente	6
S18	Marrom escuro	Transparente	6
S19	Marrom	Transparente	6
S20	Marrom	Transparente	6
S21	Marrom	Transparente	6
S22	Marrom	Transparente	0,7
S23	Marrom	Transparente	3
S24	Marrom escuro	Transparente	7
S25	Marrom escuro	Rosado	2
S26	Marrom	Transparente	2

$p^1$  = pressão média registrada durante o tempo de síntese.

As amostras das sínteses S1, S2, S5, S6, S10, S14, S18, S21, S25 e S26 também não foram selecionadas para a etapa de caracterização, sendo que os motivos que levaram a tais decisões são apresentados a seguir.

No quesito quantidade de agente redutor orgânico, no trabalho de LIDDLE *et al.* (2010) os autores apontam a necessidade de um grande excesso do agente redutor (acetona) para sintetizar  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ , ou seja, uma proporção molar de  $\text{KMnO}_4$ :acetona de 4:7,5. Assim como a proporção de acetona nas sínteses S1 a S8. Além dessa informação relatada por LIDDLE *et al.* (2010), o caso das duas últimas sínteses da TABELA 4.1 (S25 e S26) indicam o porquê da não utilização de uma quantidade menor de acetona. As sínteses S25 e S26 foram realizadas com a temperatura de reação maior que aquelas usadas das sínteses S1 a S8 e com uma menor quantidade do agente redutor, sendo que é possível que estas reações não tenham ocorrido completamente, pois a solução resultante da síntese S25 apresentou uma coloração levemente rosadas após seu término.

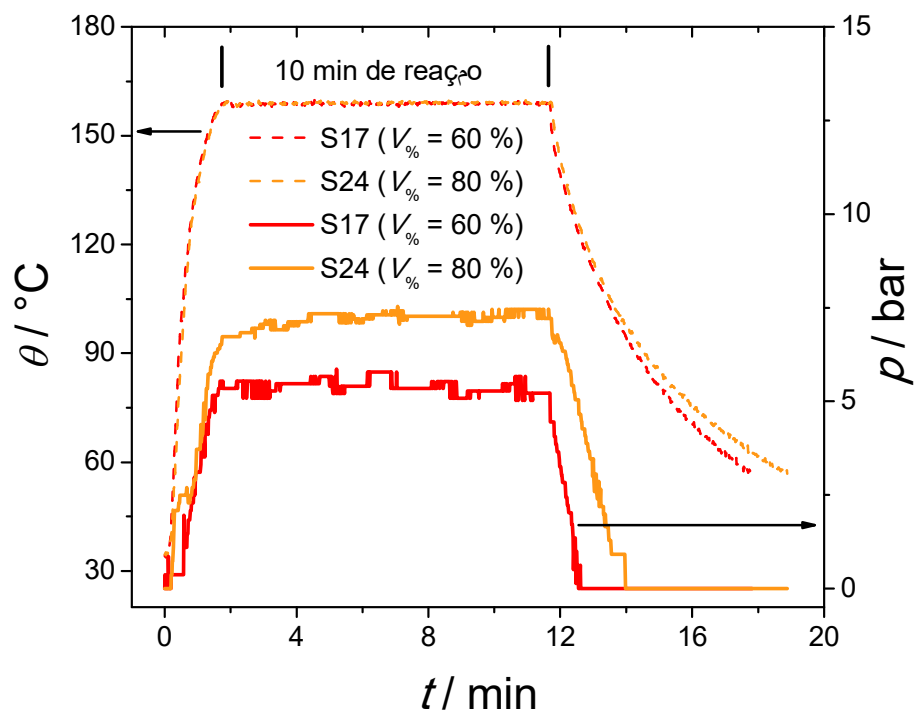
Diferentes valores de temperatura também foram estudados nas sínteses de S9 a S20, já que no trabalho de CHEN *et al.* (2013) há uma análise mais ampla de como os valores de temperaturas influenciam na obtenção de diferentes fases do  $\text{MnO}_2$ . Assim, os produtos das sínteses S9, S13 e S17 foram selecionados para as medidas de DRX. Ainda com relação às sínteses de S9 a S20, aquelas que foram realizadas com tempo de reação menor ou igual 5 min produziram materiais que ficaram mais aderidos nas paredes internas do frasco reacional, sendo, portanto, de difícil recuperação.

Com a síntese S21, pretendia-se avaliar a influência de um maior tempo de reação na metodologia hidrotermal assistida por micro-ondas, usando-se um tempo de reação mais próximo daqueles empregados na metodologia hidrotermal convencional. Tendo em conta uma avaliação qualitativa do produto obtido e o maior gasto energético, optou-se em não submeter o material obtido nas caracterizações posteriores.

Nas sínteses de S22 a S24 foi mudada a porcentagem do volume do reator ocupado pela mistura reacional. Isso porque há indicações no trabalho de SUN *et al.* (2015) de que a pressão interna do reator pode modificar a cristalinidade do material sintetizado ou ainda outras propriedades do material também podem variar com a

mudança da pressão (SUBRAMANIAN *et al.*, 2005). A forma encontrada de se aumentar a pressão interna foi aumentando o volume da mistura reacional no reator. Na FIGURA 4.1 é possível verificar o aumento e estabilidade da pressão interna do reator com o aumento do volume da mistura reacional durante o tempo de síntese; outros exemplos estão apresentados no Apêndice B. Portanto, os produtos das sínteses S22, S23 e S24 também foram escolhidos para a etapa de caracterização.

Com base na avaliação qualitativa feita anteriormente, os produtos das sínteses S9, S13, S17, S22, S23 e S24 foram selecionados para serem caracterizados.



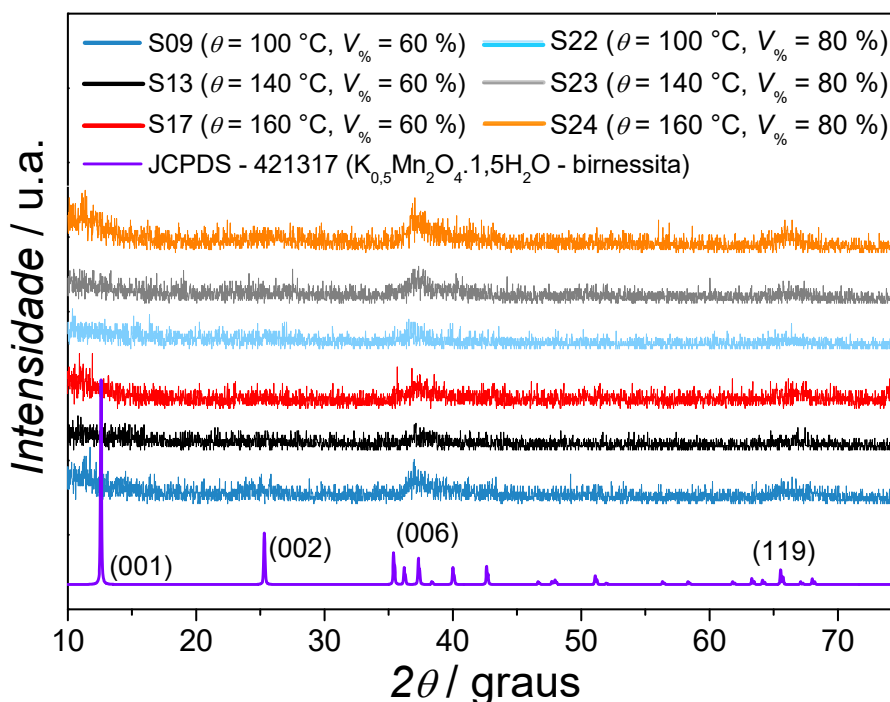
**FIGURA 4.1** – Variação da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e pressão (bar) durante o tempo de aquecimento, síntese e resfriamento das amostras S17 ( $\theta = 100^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$  e  $V_{\%} = 60\%$ ) e S24 ( $\theta = 160^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$  e  $V_{\%} = 80\%$ ).

## 4.2 Caracterização dos materiais sintetizados

### 4.2.1 Análise por difratometria de raios X (DRX)

Para essas sínteses selecionadas (S9, S13, S17, S22, S23 e S24) uma varredura mais rápida foi realizada com a velocidade de  $2^{\circ}\text{ min}^{-1}$ , isso por que era necessário ter-se uma ideia de qual fase ou composto havia se formado em cada condição. Como apresentado na FIGURA 4.2, todos os produtos formados

apresentam perfis difratométricos muito parecidos. Infere-se em uma primeira análise que o composto formado é o  $\text{MnO}_2$  de fase birnessita (ou fase  $\delta$ ), pois o pico (bem alargado) em torno de  $12^\circ(2\theta)$  é bem característico dessa fase e as outras fases possíveis do  $\text{MnO}_2$  não mostram tal pico com tamanha intensidade. Vale ressaltar, porém, que tal avaliação foi realizada com uma velocidade de varredura considerada rápida; logo, caso tenha ocorrido a formação de outras fases (ou compostos) em menor quantidade, estes não seriam revelados nos difratogramas da FIGURA 4.2 (LEE *et al.*, 2014). Então, independente das condições de síntese e das variações avaliadas, o composto formado e sua fase parecem ser o mesmo para todos os casos.

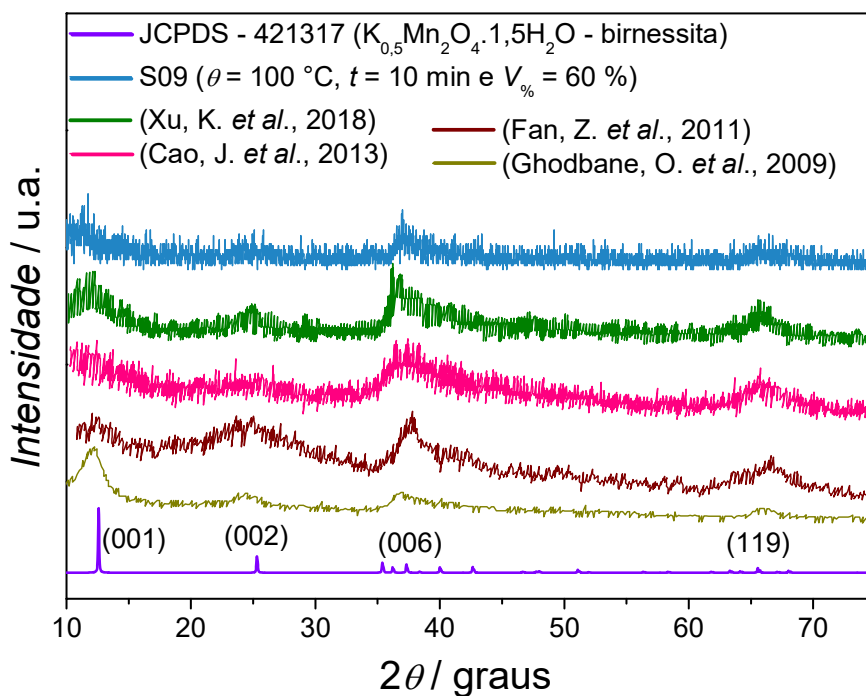


**FIGURA 4.2** – Difratogramas de raios X obtidos para os produtos das sínteses S9, S13, S17, S23, S24 a  $2^\circ(2\theta) \text{ min}^{-1}$  e ficha JCPDS-421317 referente ao composto  $\text{MnO}_2$  na fase birnessita de potássio.

A confirmação do composto formado bem como de sua fase foi feita pela comparação com os difratogramas obtidos por outros autores (vide FIGURA 4.3) e que são muito semelhantes àqueles obtidos no presente trabalho (CAO *et al.*, 2013; FAN *et al.*, 2011; GHODBANE *et al.*, 2009 e XU *et al.*, 2018) Em todos esses

trabalhos os autores associaram o material sintetizado com o composto  $\text{MnO}_2$  na fase birnessita de potássio, e eles ressaltam que tal composto é muito recorrente como produto de reações que obtêm dióxido de manganês. Isso ocorre porque a birnessita, além de ser facilmente encontrada na natureza (MCKENZIE, 1971), é precursora de outras fases do  $\text{MnO}_2$ , ou seja, outras fases de dióxido de manganês podem ser obtidas por meio de outros tratamentos, como por exemplo: aquecimento, recozimento e troca iônica.

Seja na forma natural ou sintetizada por diferentes métodos, a birnessita é um óxido com uma característica pouco cristalina. Isso ocorre, dentre os motivos possíveis, pois entre as lamelas (ou camadas) existentes na sua estrutura [plano (001)] podem estar alojados diferentes quantidades de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ou cátions (como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  dentre outros). Logo, há diferentes espaçamentos cristalinos na amostra, dando um carácter amorfo a essa fase. Além disso, como se percebe nas FIGURA 4.2 e FIGURA 4.3, os picos registrados são bem alargados, o que indica que as partículas de  $\text{MnO}_2$  formados possuem um tamanho de cristalito em escala nanométrica.



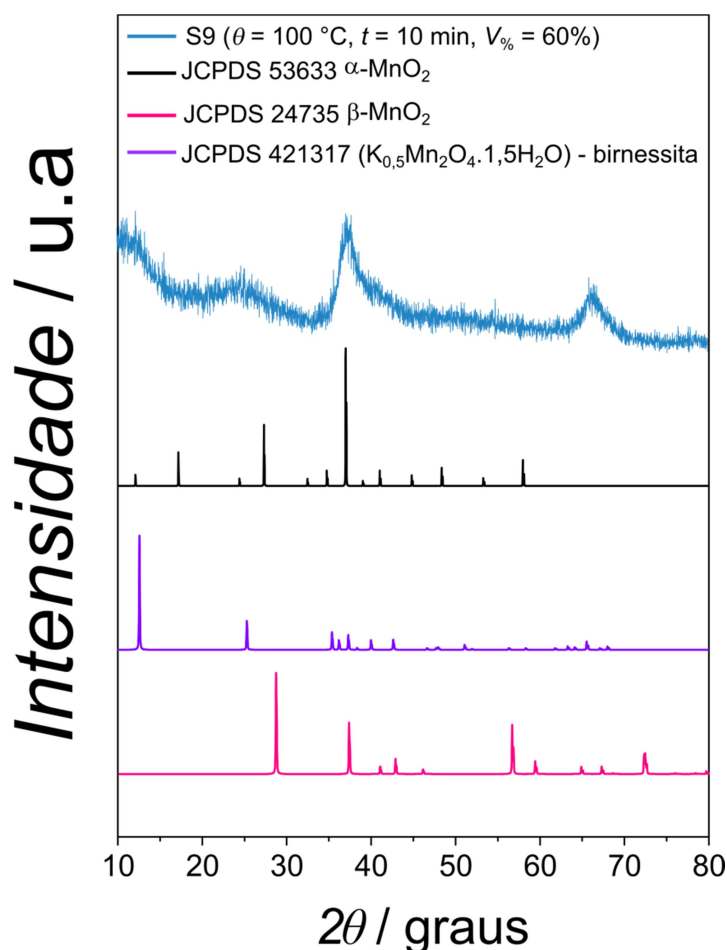
**FIGURA 4.3** – Comparação do difratograma de raios X obtido na síntese S9 a  $2^\circ$  ( $2\theta$ )  $\text{min}^{-1}$  com outros difratogramas relatados na literatura e associados ao  $\text{MnO}_2$  na fase birnessita de potássio.

Em relação ao uso de materiais amorfos como eletrodos de supercapacitores, ZHANG *et al.* (2012) obtiveram os melhores valores de capacitância específica para o  $\text{MnO}_2$  com fases com maior característica amorfa do que as mais cristalinas (obtidas com maior tempo de reação e em maiores temperaturas do que as amorfas por meio da síntese hidrotermal). BROUSSE *et al.* (2006) afirmam ainda que óxidos com maior caráter amorfo possuem maior área específica. LI *et al.* (2018) mencionam que óxidos de metais amorfos são conhecidos também por possuírem uma melhor ciclabilidade do que os materiais mais cristalinos, já que durante o processo de carregamento e descarregamento o estresse mecânico é maior nos materiais com maior caráter cristalino.

A partir da análise prévia constatou-se então a formação (primordialmente) da fase birnessita do dióxido de manganês, que apresenta uma grande característica amorfa e com cristálitos de tamanho nanométrico. Como materiais com essas características são bastante utilizados como eletrodos de supercapacitores, não foram feitas tentativas no sentido de modificá-los e nem de se obter em outras condições um material mais cristalino, mesmo sabendo-se que isso poderia ser possível com a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (SUN *et al.*, 2015).

Como indicado na secção 3.2.1, o produto da síntese S9 também foi submetido a uma medida de difração de raios X a uma velocidade de varredura mais lenta ( $0,2^\circ \text{min}^{-1}$ ) (FIGURA 4.4). No difratograma desta figura fica mais definido o pico alargado referente ao plano (002), sendo mais parecido com os dados presentes na literatura (FIGURA 4.3) e evidenciando, portanto, a formação da fase birnessita de potássio. Porém, tanto nesse caso como naqueles relatados na literatura, percebe-se que as intensidades dos picos não concordam bem com os da ficha JCPDS – 421317, uma vez que o pico referente ao plano (001) deveria ser o mais intenso e bem maior que aqueles próximos ao plano (006). Em nenhum dos trabalhos citados foi realizado uma análise para se averiguar que outra possível fase poderia ter sido formada e nem a quantificação de cada uma delas, provavelmente devido ao caráter amorfo do material e, também, ao alargamento dos picos o que dificulta a análise das fases por difratogramas de raios X. Ainda sim, considera-se que a maior parte do material formado é composto pelo  $\text{MnO}_2$  na fase birnessita de potássio. Porém, outras fases, como a fase  $\alpha$ , podem também estar presentes em menores quantidades.



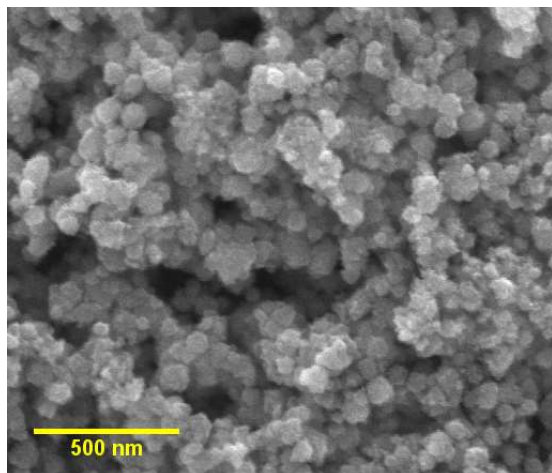


**FIGURA 4.4** – Difratoograma de raios X obtido para o produto da síntese S9 a uma velocidade de varredura de  $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$ . Estão assinaladas as possíveis fases para o dióxido de manganês formado, sendo a principal a fase birnessita ou  $\delta$  (JCPDS 421317) com a possível presença das fases criptomelana ou  $\alpha$  (JCPDS 53633) e pirosulita ou  $\beta$  (JCPDS 24735).

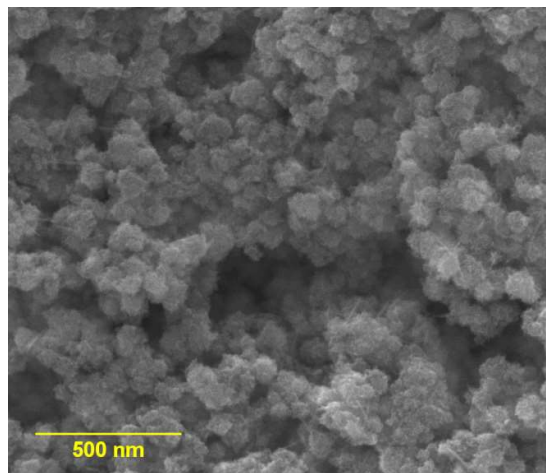
#### 4.2.2 Caracterização morfológica por MEV

A morfologia e principalmente o tamanho das partículas são fatores importantes para os materiais utilizados como eletrodos de supercapacitores (Seção 1.2.2.1). Tais características foram avaliadas por MEV para os produtos das sínteses S9, S13, S17, S23 e S24 (FIGURA 4.5). Para todos constatou-se uma morfologia globular com diversas regiões com aglomerados. Este resultado é concordante aquele mostrado por MING *et al.* (2012), que também sintetizaram  $\text{MnO}_2$  pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (usando outros precursores) e obtiveram também estruturas globulares (ou esféricas). No presente trabalho, constatou-se também que as partículas globulares possuem superfícies não

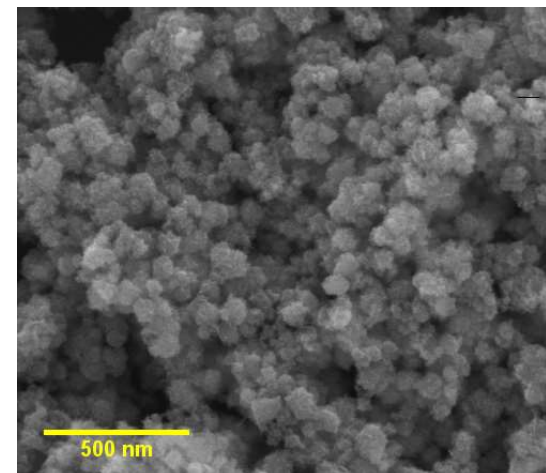
regulares (não lisas) como pode ser observado na FIGURA 4.6, onde é possível notar também a presença de partículas com morfologia cilíndrica (denominadas como “agulhas”).



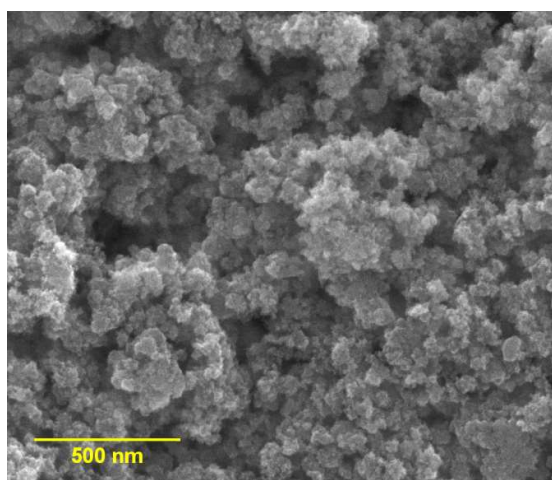
S09 ( $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $V_{\%} = 60\%$ )



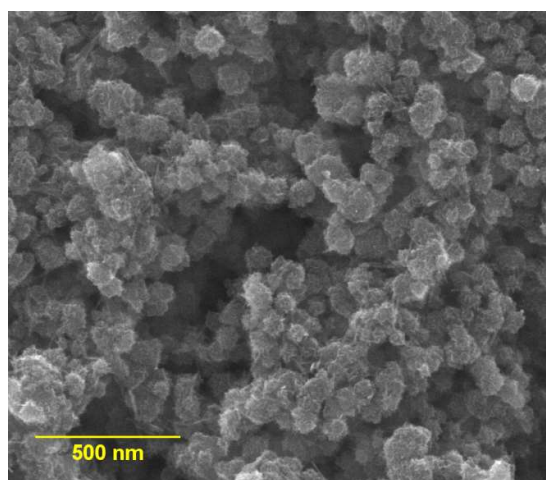
S13 ( $\theta = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $V_{\%} = 60\%$ )



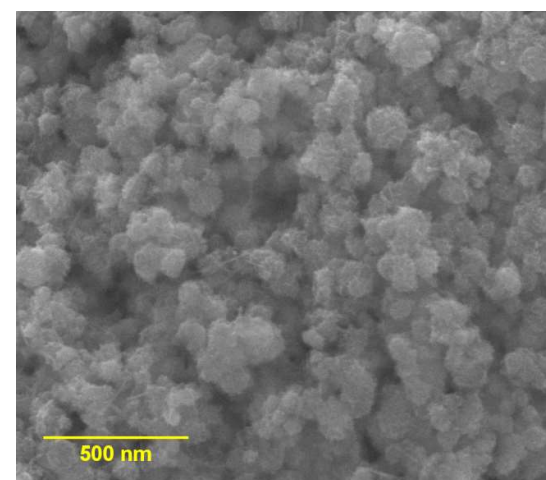
S17 ( $\theta = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $V_{\%} = 60\%$ )



S22 ( $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $V_{\%} = 80\%$ )

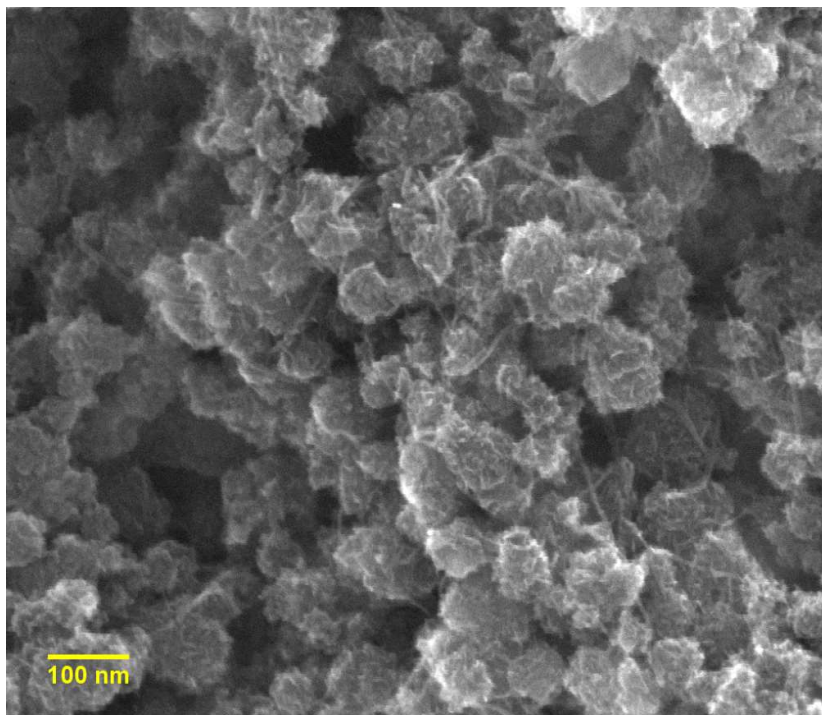


S23 ( $\theta = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $V_{\%} = 80\%$ )



S24 ( $\theta = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $V_{\%} = 80\%$ )

**FIGURA 4.5** – Micrografias de MEV obtidas para os produtos das sínteses S9, S13, S17, S22, S23 e S24..



**FIGURA 4.6** – Micrografia de MEV amplificada obtida para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $V_{\%} = 60\%$ ).

A presença de partículas com diferentes morfologias e a superfície das partículas globular irregular indica a possível formação de partículas com estruturas hierárquicas. A formação dessas estruturas é relatada na literatura que descreve sínteses de  $\text{MnO}_2$  (FENG *et al.*, 2014), tendo sido mais bem caracterizadas por imagens de MET (seção 4.2.3). Porém, mesmo se tendo forte indicação de que tais partículas são formadas na verdade por outras, no presente trabalho o termo “partículas” foi usado para se denominar essas estruturas globulares.

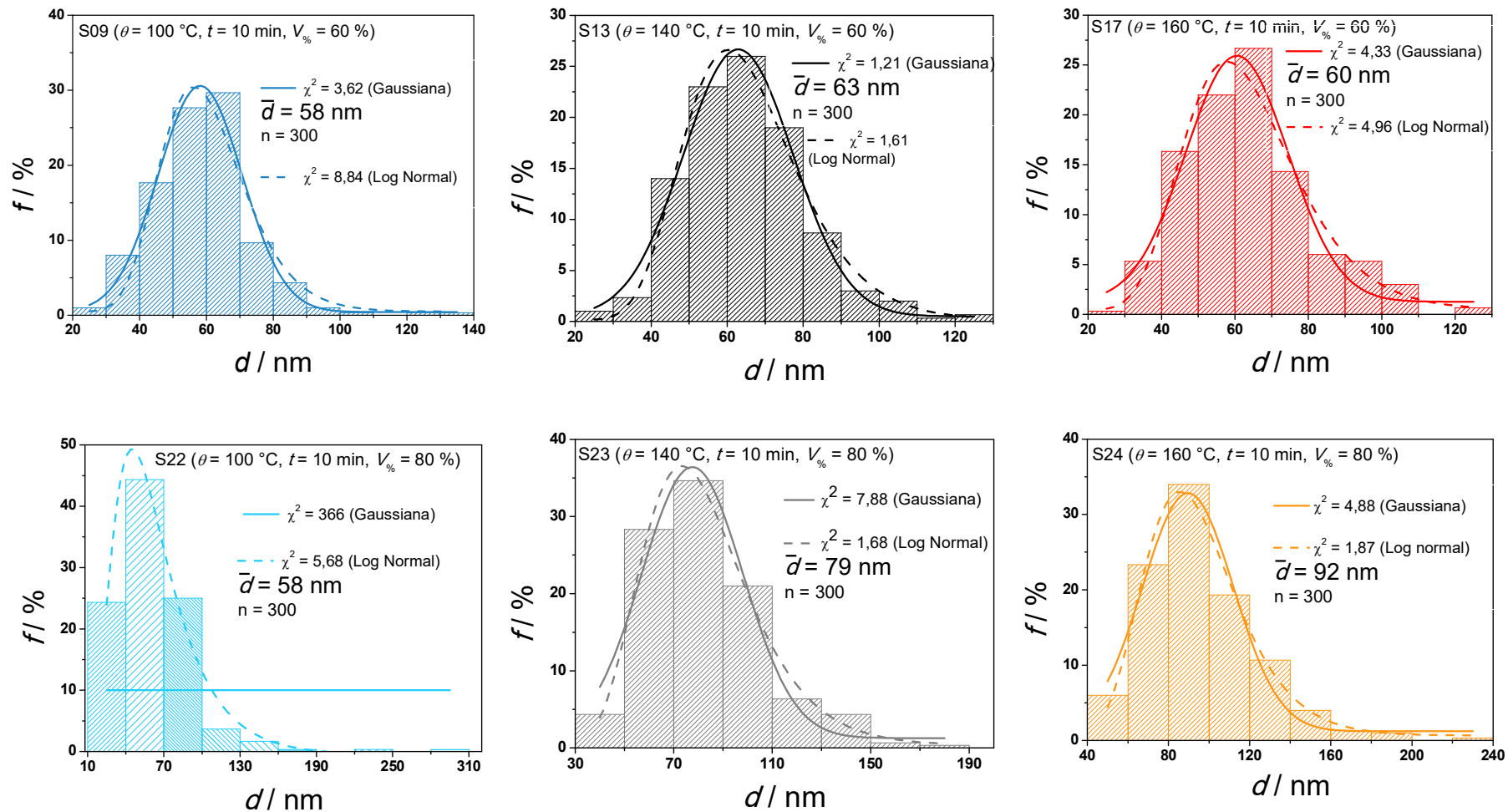
HUANG *et al.* (2015), citando o trabalho de ZHANG *et al.* (2012), afirmaram que diferentes morfologias podem apresentar diferentes “caminhos” para o eletrólito (e cátions), o que dificulta ou facilita o acesso de tais íons na estrutura do material. No caso de uma estrutura globular, supõe-se que o acesso do eletrólito no interior de tal partícula será mais difícil do que aquela partícula que possui uma estrutura menos aglomerada.

Com as imagens de MEV foi possível também analisar a distribuição do tamanho de partículas, inclusive partículas aglomeradas. Na FIGURA 4.7 apresentam-se os histogramas de contagem dessas partículas (foram contadas 300

partículas para cada amostra) para o  $\text{MnO}_2$ -birnessita sintetizado em diferentes condições reacionais. Analisando-se tais histogramas percebe-se que: (i) os  $\text{MnO}_2$ -birnessita sintetizados com uma maior porcentagem de volume do reator ocupado ( $V\% = 80\%$ ) apresentam um número maior de partículas de maior tamanho e; (ii) o intervalo de variação em relação ao tamanho médio é menor para os  $\text{MnO}_2$ -birnessita sintetizados com uma menor porcentagem de volume do reator ocupado ( $V\% = 60\%$ ), levando à distribuições gaussianas.

Diversos fatores podem estar relacionados com a constatação de partículas menores para o  $\text{MnO}_2$ -birnessita sintetizado com uma menor porcentagem de volume do reator ocupado ( $V\% = 60\%$ ): (i) maior interação entre as ondas de micro-ondas com os materiais precursores do óxido e com o solvente PANZARELLA *et al.* (2007); (ii) maior homogeneização da solução, pois a agitação da solução pode ser mais efetiva quando há menor volume da mistura reacional e; (iii) menor pressão interna do frasco reacional; embora o efeito da pressão sobre a estrutura cristalina não tenha sido verificado, tal parâmetro pode influenciar a morfologia do  $\text{MnO}_2$  formado (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010; MENG *et al.*, 2016).

Finalmente, comparando-se os valores obtidos de tamanho médio de partículas do  $\text{MnO}_2$  com dados da literatura (SCHÜTZ *et al.*, 2017), percebe-se que a escala nanométrica é recorrente quando o método hidrotérmal assistido por micro-ondas é utilizado, sendo que a natureza dos reagentes precursores utilizados interferem nesse parâmetro (além, é claro, do tempo de síntese). Portanto, a escolha do  $\text{KMnO}_4$  e da acetona como reagentes de partida pode ser considerada bem sucedida para a obtenção de partículas pequenas de  $\text{MnO}_2$ .

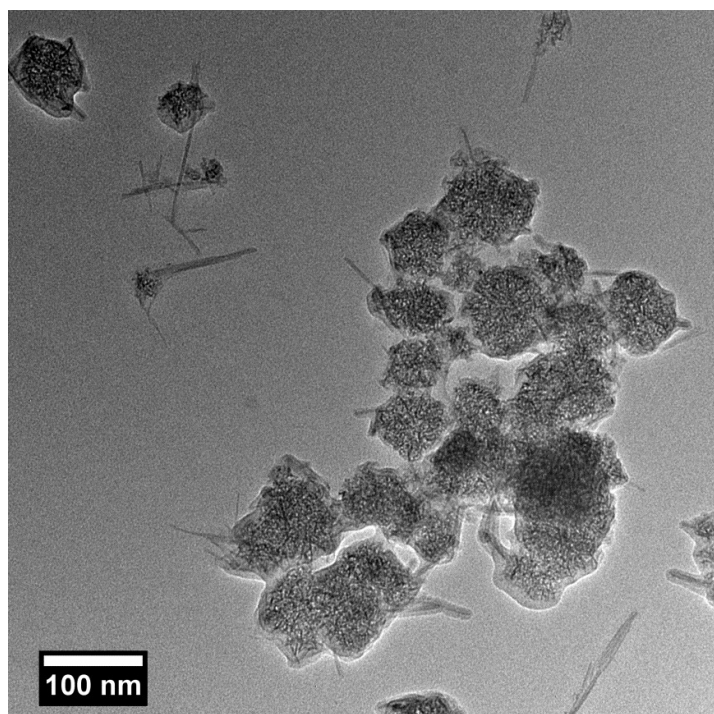


**FIGURA 4.7** – Estimativa do tamanho médio de partículas obtida para o  $\text{MnO}_2$ -birnessita sintetizado em diferentes condições reacionais; para cada caso, foi analisado também a função que melhor se ajustou à distribuição de tamanho de partículas.



### 4.2.3 Caracterização morfológica por MET

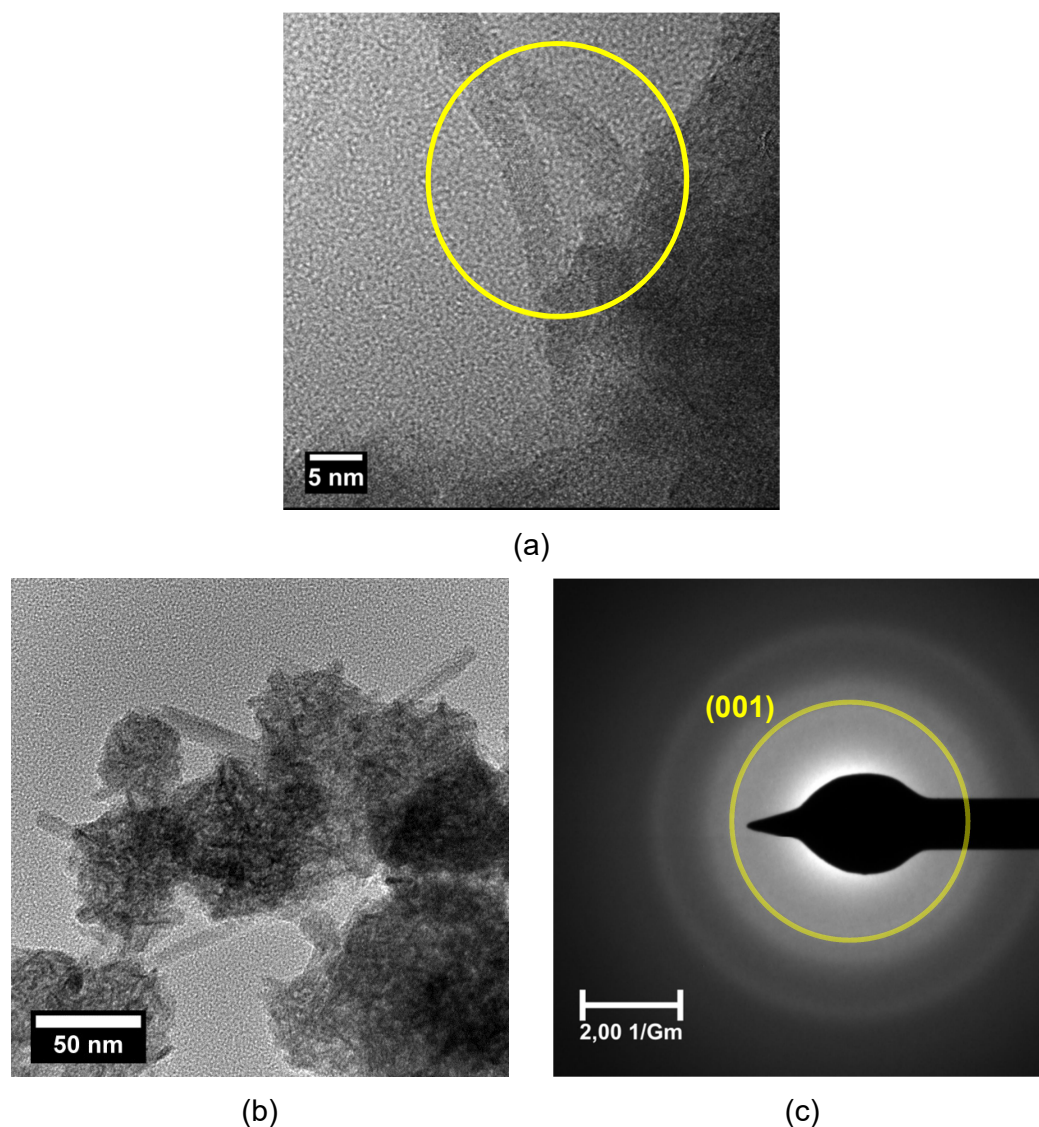
Uma amostra do  $\text{MnO}_2$ -birnesita obtido na síntese S9 foi também caracterizado por MET, tendo sido obtida a imagem ilustrada na FIGURA 4.8. Nesta imagem é possível verificar que de fato as estruturas globulares são formadas por partículas menores (ou primárias), de tal modo que formam um “novelo”. É visível também a presença de partículas que possuem uma morfologia cilíndrica (ou de agulha), assim como foi apontado nas imagens de MEV. Além de esclarecer melhor a morfologia do material, a imagem da FIGURA 4.8 também permite verificar que as partículas globulares apresentam bordas diferentes, indicando uma composição distinta daquela presente no interior da partícula. Isso pode ter ocorrido devido à presença de água, o que foi confirmado por análise termogravimétrica (secção 4.2.4).



**FIGURA 4.8** – Micrografia de MET obtida para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$  e  $V\% = 60\%$ ).

A análise de fase de uma das partículas mostradas nas imagens da FIGURA 4.8 foi realizada por difração de elétrons. Porém, é importante ressaltar que durante as medidas as partículas cilíndricas (ou de agulhas) “queimavam” devido sua interação com o feixe de elétrons. Desse modo, só foi possível obter imagens de MET de alta resolução para tais partículas (FIGURA 4.9a), onde é possível observar

os planos dos átomos que compõem essas partículas. Outras imagens de MET obtidas para as partículas cilíndricas (ou de agulhas) podem ser vistas no Apêndice C



**FIGURA 4.9** – Micrografias de MET obtidas para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100$  °C ,  $t = 10$  min e  $V_{\%} = 60$  %), sendo: (a) partícula com morfologia de agulha e; (b) conjunto de partículas globulares. Em (c) está ilustrado o padrão de difração de elétrons obtido para as partículas globulares em (b).

Em relação aos planos observados nas imagens das partículas de morfologia cilíndrica, percebeu-se que, para todas as imagens avaliadas, a distância interplanar é em média da ordem de 3 Å, podendo ser associada ao plano (310) da fase  $\alpha$  do



MnO<sub>2</sub> hidratado (JCPDS 44140), um dos planos mais intensos nessa ficha cristalográfica.

Só foi possível a realização da difração de elétrons nas regiões afastadas das bordas das partículas globulares (FIGURA 4.9c). No difratograma desta figura percebe-se que os novos são formados por policristais e que, devido à formação dos halos, o material possui uma característica bem amorfa. Os planos que aparecem na FIGURA 4.9 indicam novamente a presença da fase birnessita de potássio, sendo que o plano (001) apresenta nessa figura uma distância interplanar de 6,9 Å, enquanto na ficha JCPDS 421317 o plano mais intenso tem uma distância de 7,0360 Å. Ressalta-se aqui, novamente, que existem diversas fases possíveis para o MnO<sub>2</sub> e que distintas fichas cristalográficas possuem planos com distâncias interplanares muito semelhantes. Dessa forma, misturas de fases, além da birnessita e da criptomelana podem existir na amostra analisada, mas que não foram visualizadas nas imagens obtidas e nem identificadas nos difratogramas de raios X.

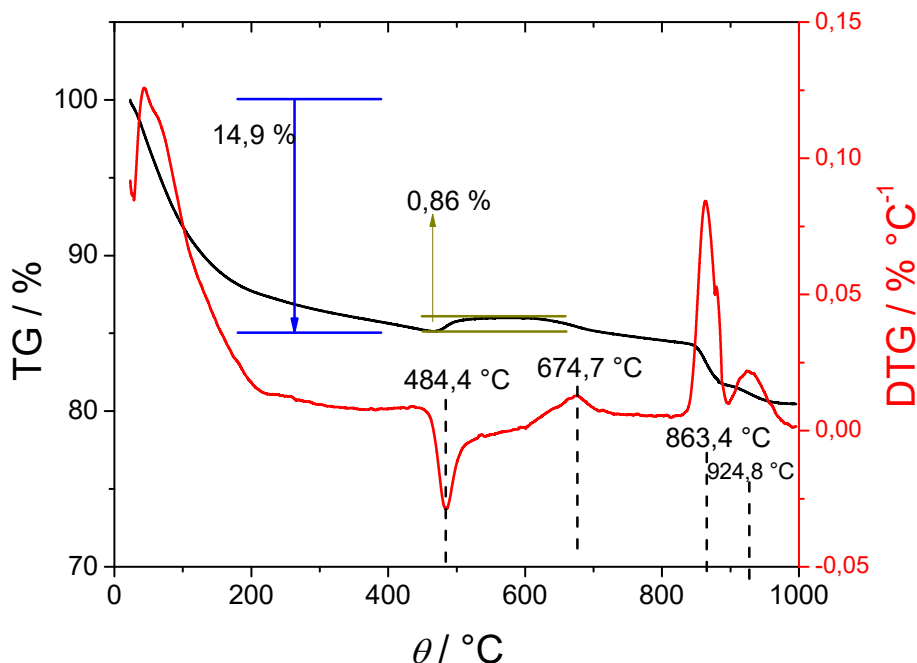
Embora se apresentem aqui apenas indicações das fases existentes no material sintetizado, elas estão em concordância com as informações relatadas na literatura. Está bem descrito para processos de formação de partículas de MnO<sub>2</sub> o crescimento de partículas globulares com estruturas hierárquicas (na fase birnessita) (LI *et al.*, 2012). Com o passar do tempo de síntese, parte das partículas que compõem a estrutura hierárquica se desprendem do glóbulo e formam outras partículas, também de MnO<sub>2</sub>, mas de fase  $\alpha$  com morfologia cilíndrica, sendo tal fase e morfologia análogas à obtida por DAVOGLIO *et al.* (2018) em nosso laboratório. Tal mecanismo de crescimento provavelmente ocorreu durante as sínteses realizadas no presente trabalho, assim como no trabalho de LI *et al.* (2012). Porém, enquanto neste trabalho as partículas globulares possuem um tamanho de 500 nm, no presente trabalho as partículas possuem um tamanho de cerca de dez vezes menor.

#### 4.2.4 Caracterizações termogravimétricas

Por meio de análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) foi possível obter mais uma indicação da fase birnessita já determinada anteriormente por DRX e MET para o material formado nas sínteses realizadas.

Ressalta-se que tal técnica não é utilizada para se determinar fases ou estruturas cristalinas, porém, como será apresentado a seguir, tais dados estão em concordância com outros trabalhos encontrados na literatura que avaliaram  $\text{MnO}_2$  na fase birnessita.

A FIGURA 4.10 ilustra os resultados obtidos destas análises para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ ,  $V\% = 60\%$ ). Os perfis obtidos, além de apresentar o mesmo comportamento geral observado para os demais produtos de síntese, são similares aos relatados na literatura para o  $\text{MnO}_2$ -birnessita (FENG *et al.*, 1997; PRIETO *et al.*, 2003).



**FIGURA 4.10** – Análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) obtidas, a uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e em atmosfera de ar, para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ ,  $V\% = 60\%$ ).

Todas as amostras analisadas apresentaram perda de massa gradual entre  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\sim 470\text{ }^\circ\text{C}$ . Este resultado é apontado por FENG *et al.* (1997) e EREN *et al.* (2011) como sendo devido à perda de água (água adsorvida e presente nas estruturas lamelares) em análises de TG e calorimetria exploratória diferencial feitas para o  $\text{MnO}_2$ -birnessita; a água cristalina é desprendida do material nas maiores temperaturas ( $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Também foi analisada a possível presença do oxihidróxido

de manganês (MnOOH), sendo muito comum a formação desse subproduto em sínteses de MnO<sub>2</sub> quando realizadas em meio aquoso. A presença de tal óxido hidratado foi feita comparando-se os resultados das análises do presente trabalho com aqueles relatados no material suplementar do trabalho de SAID e HARBRECHT (2017) e no trabalho de YANG *et al.* (2006), que encontraram a fase  $\gamma$  do MnOOH. Segundo estes autores este oxihidróxido sofre oxidação em torno de ~270 °C, gerando o  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> com uma perda acentuada de massa, o que não foi verificado em todas as análises de TG e DTG (Apêndice D), indicando a ausência de MnOOH nos materiais sintetizados.

Um ganho de massa foi nitidamente observado para todas as amostras em outra faixa de temperatura (479 °C a 555 °C, dependendo da amostra). Apesar da variação de temperatura em que esse processo ocorre, tal ganho de massa pode ser explicado de diferentes formas: (i) processo de oxidação de Mn(III) presente nas amostras como Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FENG *et al.*, 1997), formando MnO<sub>2</sub> (equação 4.1(4.1)) (OHZUKU *et al.*, 1982) e; (ii) formação de uma fase tunelar de MnO<sub>2</sub>, que devido a esse rearranjo estrutural, causado pelo aquecimento, leva à um aumento da massa (PRIETO *et al.*, 2003). Vale ressaltar que quando as análises da FIGURA 4.10 foram refeitas em atmosfera de N<sub>2</sub> tal aumento de massa não ocorreu FIGURA 4.11, implicando que a explicação (i) é a mais provável. Desse modo, foi possível estimar, pela equação 4.2, o percentual de Mn<sup>3+</sup> nos materiais sintetizados (TABELA 4.2). No Apêndice E estão mostrados todos os resultados das análises termogravimétricas realizadas em atmosfera de N<sub>2</sub> para todos os materiais sintetizados.

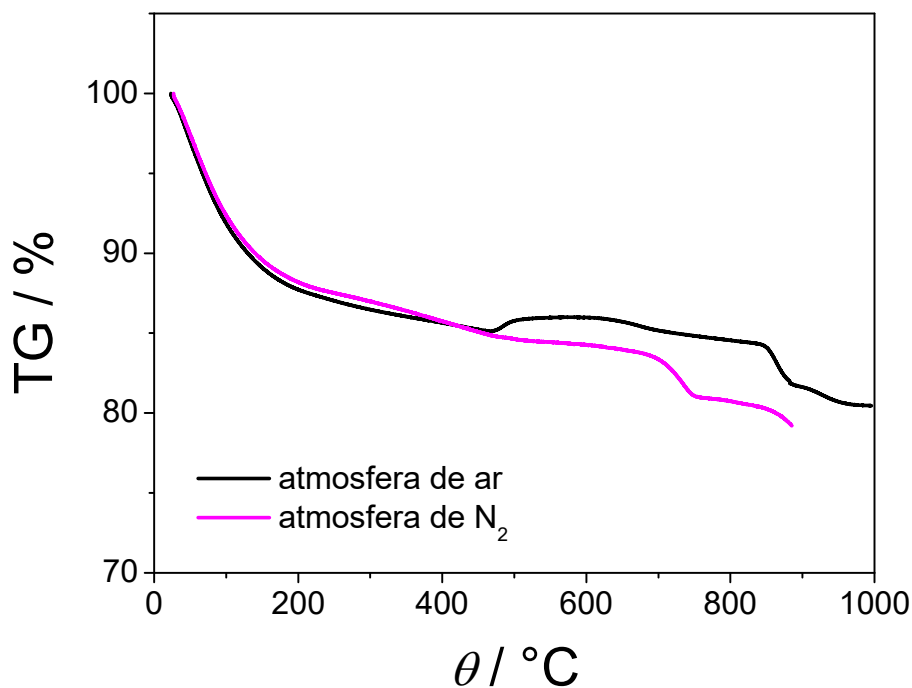
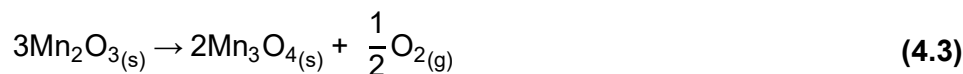


$$\% \text{Mn(III)} = \% \text{O}_2 \frac{3xM(\text{Mn}_2\text{O}_3)}{M(\text{O}_2)} \frac{2xM(\text{Mn})}{M(\text{Mn}_2\text{O}_3)} = \% \text{O}_2 \frac{6xM(\text{Mn})}{M(\text{O}_2)}$$

$$\% \text{Mn(III)} = \% \text{O}_2 \ 9,8560 \quad (4.2)$$

Foi também observado em temperaturas mais elevadas que todas as amostras apresentam três regiões (ou três valores de temperatura) com perda de massa. A primeira ocorre em torno de 670 – 640 °C, sendo ainda mais evidente nas medidas

realizadas em atmosfera de  $N_2$ . Sabe-se que nesta condição a fase birnessita não apresenta perda de massa (não sofre colapso), porém todas as outras fases possíveis do  $MnO_2$  sim (DEVARAJ; MUNICHANDRAIAH, 2008 – material suplementar); desse modo, tem-se outra possível indicação da formação de outras fases que não a birnessita. A segunda região ocorre a uma temperatura de  $\sim 868$  °C e corresponde ao colapso das lamelas da estrutura birnessita do  $MnO_2$  em  $Mn_2O_3$  (inverso da 4.1). A terceira ocorre em  $\sim 948$  °C e está associada à formação de  $Mn_3O_4$  (equação 4.3) (EREN *et al.*, 2011; OHZUKU *et al.*, 1982). Somente o produto da síntese S22 parece ter sido convertido em torno de 869 °C.



**FIGURA 4.11** – Análises termogravimétricas (TG) obtidas, a uma taxa de  $10$  °C  $min^{-1}$  em atmosfera de ar e de  $N_2$ , para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100$  °C,  $t = 10$  min,  $V_{\%} = 60$  %).

Na TABELA 4.2 há uma compilação dos dados obtidos das análises de TG e DTG e dos cálculos utilizando-se a equação 4.2. Observa-se que a quantidade de

água presente nas amostras é muito parecida. Como já mencionado na parte introdutória (secção 1.2.2), essa quantidade de água é um fator muito importante para materiais de eletrodo de supercapacitores. Observa-se também que os valores estimados de porcentagem de  $Mn^{3+}$  diminuem com o aumento da temperatura de síntese, indicando que a formação de  $MnO_2$  ocorre de modo mais efetivo nas maiores temperaturas.

Ressalta-se que a presença de  $Mn^{3+}$  na fase birnessita de potássio também foi relatada por ZHU *et al.* (2018). Esse estado de oxidação do Mn no material ativo pode melhorar os valores de  $c$ , já que sua presença melhora a condutividade elétrica do  $MnO_2$  e sua estabilidade ao longo de vários ciclos. Essa melhora na condutividade é explicada por ZHU *et al.* (2018), utilizando a teoria do campo cristalino para justificar essa condutividade superior com a presença de  $Mn^{3+}$ . Como esses íons possuem uma configuração de campo cristalino  $t_{2g}^3 e_g^1$ , o único elétron presente no  $e_g$  pode ser transferido, através dos íons  $O^{2-}$  presente na estrutura do  $MnO_2$ , para o  $Mn^{4+}$ , sendo esse mecanismo nomeado como “interação de dupla troca”. Entretanto, um excesso de manganês trivalente pode causar uma mudança na estrutura lamelar e prejudicar a inserção de cátions entre as lamelas (GHAEMI *et al.*, 2008).

**TABELA 4.2** – Valores de porcentagem em massa de água,  $Mn_3O_4$  e Mn(III) obtidos das análises de TG e DTG para alguns produtos de síntese.

Síntese	H <sub>2</sub> O / %	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / %	%Mn(III) / %
S09 ( $\theta = 100$ °C e $V_{\%} = 60$ %)	14,9	80,5	8,86
S13 ( $\theta = 140$ °C e $V_{\%} = 60$ %)	13,8	82,1	6,59
S17 ( $\theta = 160$ °C e $V_{\%} = 60$ %)	15,2	80,7	3,09
S29 ( $\theta = 100$ °C e $V_{\%} = 80$ %)	13,6	82,5	10,09
S23 ( $\theta = 140$ °C e $V_{\%} = 80$ %)	15,3	80,3	6,80
S24 ( $\theta = 160$ °C e $V_{\%} = 80$ %)	16,0	79,4	1,34

#### 4.2.5 Determinação da área específica (a)

A área específica foi determinada somente para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100$  °C,  $t = 10$  min e  $V_{\%} = 60$  %), tendo sido encontrado um valor de  $108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Os detalhes sobre a determinação desse valor de área específica estão descritos no

Apêndice A. Na literatura encontra-se valores de área específica entre 7 e 213 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (DEVARAJ; MUNICHANDRAIAH, 2008; MCKENZIE, 1971; MING *et al.*, 2012; PRIETO *et al.*, 2003; SUBRAMANIAN *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2014) para o MnO<sub>2</sub> de fase birnessita. Portanto, o valor obtido é apenas intermediário a essa faixa; este é um fator importante, como já mencionado na parte introdutória (secção 1.2.1), pois quanto maior o seu valor, maior é a contribuição da DCE para os valores de capacidade específica do material.

### 4.3 Caracterização eletroquímica dos eletrodos de MnO<sub>2</sub>

#### 4.3.1 Metodologia de preparação dos eletrodos

Os estudos relacionados à preparação de eletrodos foram realizados para se avaliar a reprodutibilidade das medidas experimentais, ou seja, estudou-se a implicação da metodologia de preparação dos eletrodos de MnO<sub>2</sub> na variação dos valores obtidos de *c*, sendo que isso será discutido após uma explicação de como as medidas de voltametria cíclica (VC) e carregamento e descarregamento (CD) foram analisadas.

#### 4.3.2 Interpretação das medidas eletroquímicas

Duas técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e medida galvanostática de carregamento e descarregamento) foram utilizadas para a caracterização dos materiais de eletrodo, sendo que cada uma contribuiu com mais de uma análise possível. Devido então a essas diversas possibilidades, primeiramente apresentam-se como tais análises foram conduzidas, como os valores de capacitância específica foram calculados bem como as peculiaridades de cada técnica. Após, seguem as comparações dos dados obtidos entre os materiais de eletrodo obtidos em diferentes sínteses.

##### (a) Interpretação dos perfis voltamétricos

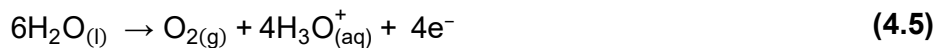
A voltametria cíclica é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais de eletrodo de supercapacitores (ZHANG e PAN, 2015). O perfil voltamétrico observado apresenta, em geral, um perfil retangular denominado muitas vezes de “caixa”. Tal perfil é descrito pela equação 4.4 (obtida diferenciando a equação 1.1 em relação tempo), a partir da qual se percebe, então, que uma corrente elétrica flui devido a uma diferença e potencial aplicado (com a velocidade

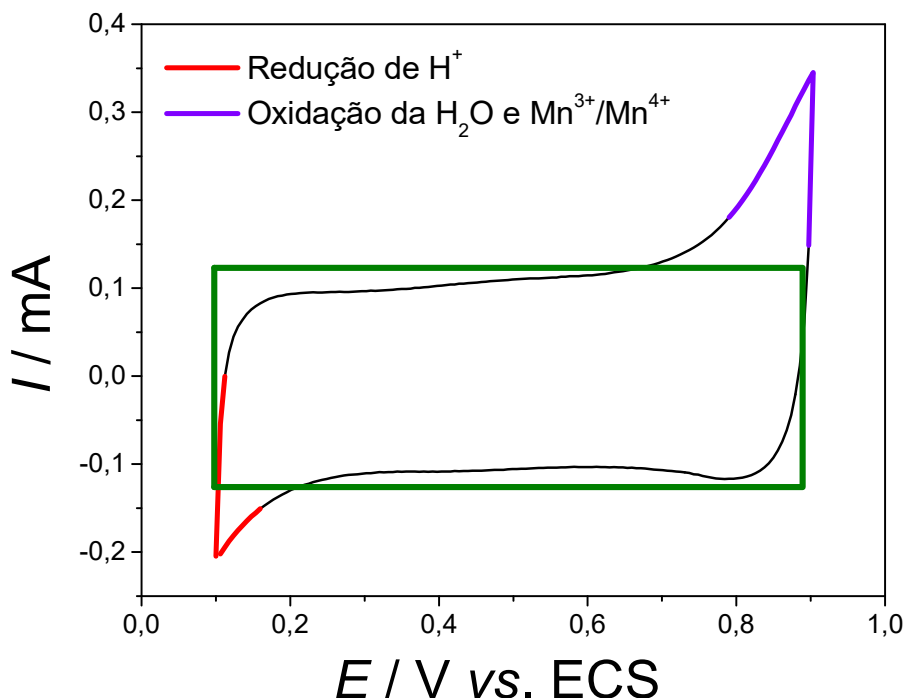
com que a diferença de potencial varia); o sinal dessa corrente anódica (positiva) ou catódica (negativa) depende do sentido da varredura de potencial realizada.

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt}$$

$$I = c v \tag{4.4}$$

O retângulo verde na FIGURA 4.12 ilustra como seria a variação da corrente com a velocidade de varredura de potenciais para um capacitor convencional (puramente coulômbico). Porém, trata-se aqui de materiais de eletrodo que apresentam pseudo-capacitância e, dessa forma, outros processos são possíveis de ocorrer e serem também inferidos por essas medidas, tais como: (i) intercalação de cátions na estrutura do material devido à reação de oxirredução (equação 1.4); (ii) oxidação de H<sub>2</sub>O em potenciais muito positivos da região anódica e (equação 4.5); (iii) redução de íons H<sup>+</sup> em potenciais muito negativos da região catódica (equação 4.6), que pode variar o valor de pH na interface eletrodo solução. Todos esses processos estão indicados na FIGURA 4.12, que ilustra o perfil voltamétrico obtido para o eletrodo de MnO<sub>2</sub> produzido na síntese S9. Ressalta-se que mais detalhes dos processos e reações são encontrados no Apêndice F.

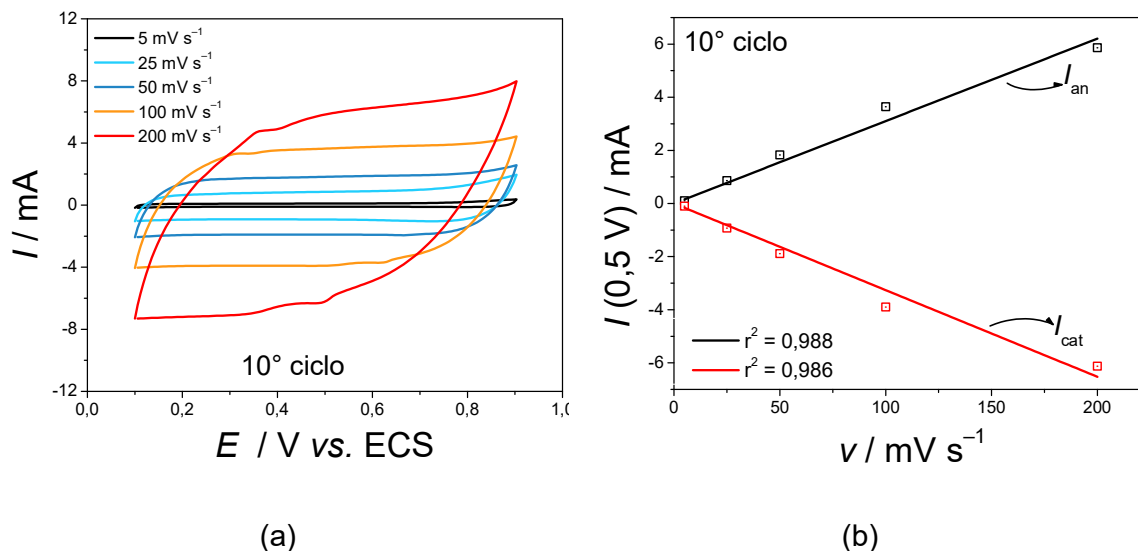




**FIGURA 4.12** – Voltametria cíclica (10° ciclo) obtida, a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , para um eletrodo de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S9) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A linha verde mostra como seria o perfil voltamétrico para um capacitor convencional.

Assim, perfis voltamétricos semelhantes àqueles da FIGURA 4.10 são típicos de materiais de eletrodo de supercapacitores. Além dessa análise qualitativa, outra é possível, pois de acordo a equação 4.4 a corrente varia linearmente com velocidade de varredura de potenciais um capacitor. Na FIGURA 4.13a observa-se que quanto maior a velocidade de varredura, maior é o tamanho e a inflexão das “caixas”, comportamento que é bem característico também, uma vez que em velocidades de varredura maiores, maior é a corrente ( $I$ ) a ser registrada/gerada, acarretando um aumento na velocidade dos processos que ocorrem no eletrodo. Além disso, dado que o  $\text{MnO}_2$  é um material de baixa condutividade elétrica, maior é a resistência verificada na voltametria e também, quanto maior a velocidade de varredura menor o tempo hábil para que os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  acessem todos os poros do material (DAVOGLIO *et al.*, 2018). Além disto, como é verificado na FIGURA 4.13b, os valores de corrente extraídos dos voltamogramas a um dado valor de potencial apresentam uma tendência de variem linearmente como a velocidade de varredura de potenciais.



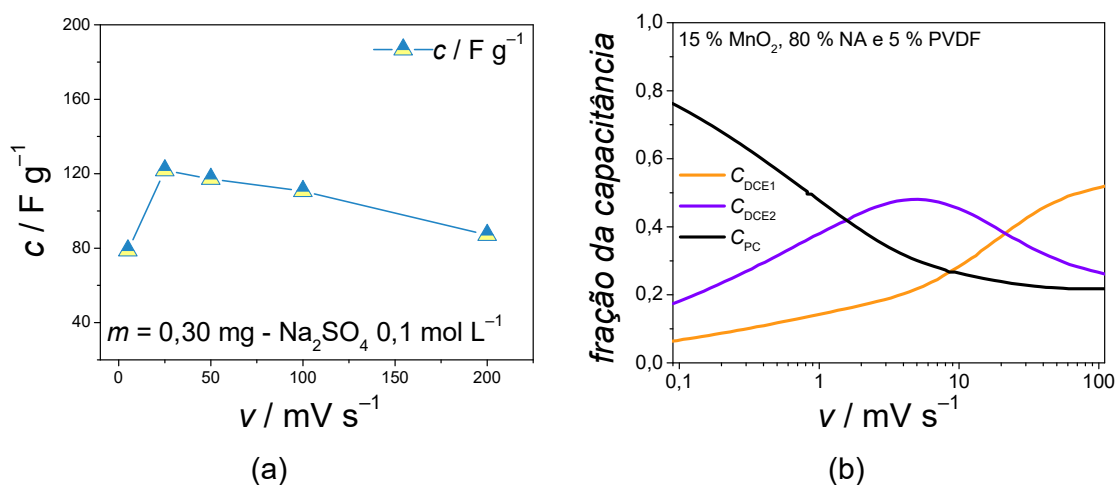


**FIGURA 4.13** – (a) Voltametrias cíclicas (10° ciclo) obtidas em diferentes velocidades de varredura de potenciais para um eletrodo de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S9) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) valores de corrente extraídos dos voltamogramas em (a) a um dado valor de potencial versus velocidade de varredura de potenciais.

A velocidade de varredura também tem implicação nos valores de capacitância específica ( $c$ ) do  $\text{MnO}_2$ , uma vez que para menores valores de velocidade maior é o tempo de polarização do eletrodo e, conseqüentemente, maior o tempo hábil para que as reações de oxirredução possam ocorrer. Desse modo, maiores valores de  $c$  são comumente esperados para menores valores de  $v$ . Porém, isso não foi observado no presente trabalho, como é visível na FIGURA 4.14a, na qual o menor valor de  $c$  foi obtido para a velocidade de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Esse comportamento não é típico (GUILLEMET *et al.*, 2012), porém estudos dos processos que ocorrem no eletrodo elucidaram a razão do comportamento aqui apresentado. No trabalho de WEI *et al.* (2008) comportamentos atípicos também foram relatados para os valores de  $c$  em função de  $v$ , sendo este o único encontrado até o momento (Anexo A). Esses pesquisadores explicaram tal comportamento, avaliando os distintos processos (DCE e PC) que ocorrem no eletrodo (na sua superfície e no seu interior). Apontam que diferentes valores de  $v$  podem causar diferentes mudanças no material ativo (dissolução do material ativo ou mudança na área do eletrodo), como uma melhor condutividade (elétrica e iônica) e devido a isto, os processos que ocorrem no eletrodo variam em intensidade. As contribuições desses processos foram avaliadas por medidas de espectroscopia de impedância

eletroquímica (EIE). Porém, não aprofundam muito em sua discussão de como os valores de velocidade interferem nos valores de  $c$ .

Já no caso do trabalho de DUPONT e DONNE (2016b) a questão relatada no parágrafo anterior foi investigada por medidas cronoamperométricas. Sendo que os seguintes processos, que ocorrem em eletrodos confeccionados com  $\text{MnO}_2$  na fase birnessita de potássio, foram relatados: DCE do tipo 1 (DCE1), que ocorre na superfície do material de eletrodo; DCE do tipo 2 (DCE2), que ocorre na superfície dos poros do material de eletrodo e; PC devido às reações de oxirredução do material de eletrodo. A contribuição de cada um desses processos foi determinada, ajustando-se equações teóricas que descrevem a variação da corrente com tempo às curvas  $I$  vs.  $t$  experimentais. Assim, foi possível calcular (de acordo com o potencial utilizado e o tempo de medida) a velocidade de varredura correspondente às medidas experimentais e, assim, estimar a fração da capacitância total que cada processo contribui em uma dada velocidade de varredura FIGURA 4.14b.



**FIGURA 4.14** – (a) Variação da capacitância específica com a velocidade de varredura obtida para um eletrodo de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S9) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) fração da capacitância total relativa a distintos processos (DCE ou PC) em diferentes velocidades de varredura para um eletrodo de  $\delta\text{-(K)MnO}_2$  – adaptado de DUPONT e DONNE (2016b).

O comportamento da curva  $I$  vs.  $v$  observado na FIGURA 4.14a é parecido com o da curva  $C_{\text{DCE2}}$  (linha roxa) da FIGURA 4.14b. A curva  $C_{\text{DCE2}}$  apresenta tal comportamento, pois em velocidades de varredura baixas e altas os processos de PC e DCE1 são mais predominantes, respectivamente, de modo que o acúmulo de

cátions na superfície do material de eletrodo causa interações de repulsão, dificultando a penetração dos cátions para o interior dos poros; por isso, que a fração da capacitância total relativa ao processo DCE2 é menor nessas velocidades. Como o comportamento atípico observado na FIGURA 4.14a foi interpretado de acordo com DUPONT e DONNE (2016b), as medidas de VC foram utilizadas para a avaliação dos materiais de eletrodo sintetizados.

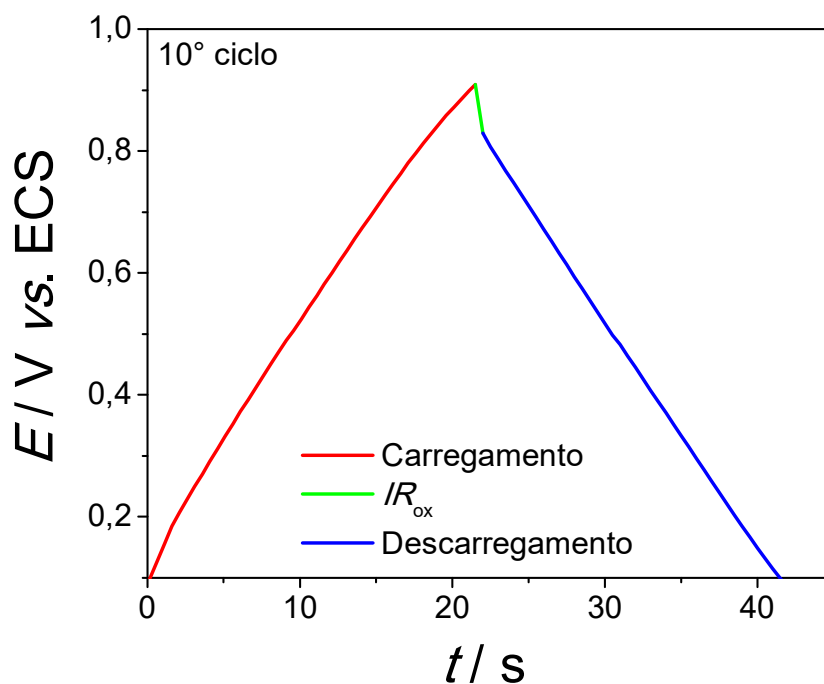
(b) Interpretação das medidas galvanostáticas de carregamento e descarregamento

Medidas galvanostáticas são as mais utilizadas para a obtenção de valores de capacitância específica e queda ôhmica. O perfil típico de  $E$  vs.  $t$  para esse tipo de medida é triangular (FIGURA 4.15) e também pode ser descrito pela equação 1.1 que rearranjada resulta na equação 4.5 a seguir. Como esta equação prevê, a relação entre  $E$  e  $t$  é linear com coeficientes angulares de sinais opostos (positivo para o carregamento e negativo para o descarregamento), gerando um perfil triangular.

$$\begin{aligned}\frac{dq}{dt} &= C \frac{dE}{dt} \\ I &= C \frac{\Delta E}{\Delta t} \\ \Delta E &= \frac{I}{C} \Delta t\end{aligned}\tag{4.7}$$

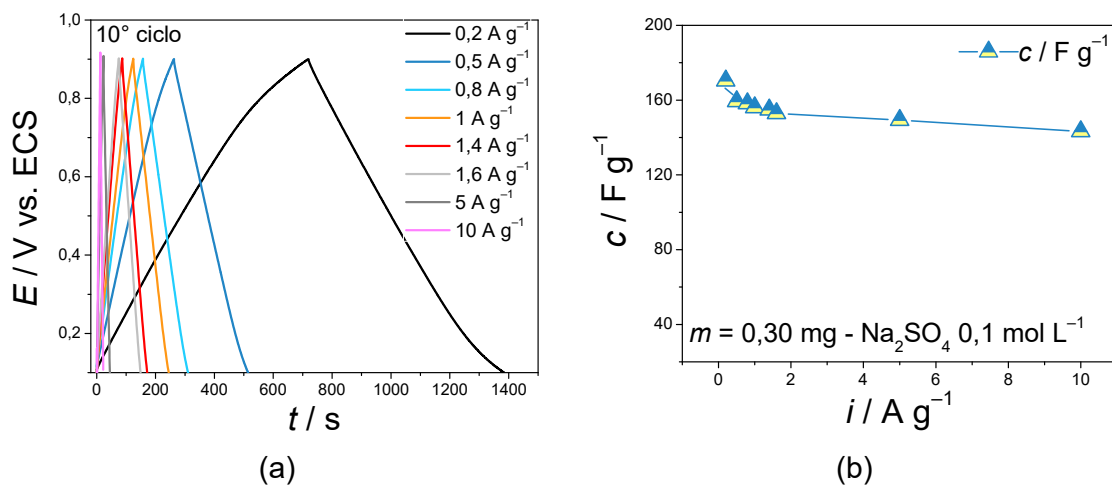
A queda ôhmica nessas medidas é explicada por PELL e CONWAY (2001) para um material de eletrodo que apresenta somente capacitância por DCE, mas uma analogia pode ser feita para os processos de pseudocapacitância. No processo de carregamento os cátions presentes no interior do material de eletrodo ( $\text{Na}^+$  no caso deste trabalho), saem do material através de seus poros. Quando o sinal da corrente é invertido (para ocorrer o descarregamento), tais íons retornam ao seu interior, necessitando um trabalho elétrico a mais, devido à resistência da solução no interior nos poros. A porosidade é o fator principal que causa tal efeito, mas não é o único; a condutividade elétrica do material de eletrodo também pode contribuir com esta resistência, se nenhum material condutor é agregado ao eletrodo. Vale lembrar

que, segundo a lei de Ohm, quanto maior a corrente específica maior será a queda ôhmica.



**FIGURA 4.15** – Perfil típico de carregamento e descarregamento obtido, a  $5 \text{ A g}^{-1}$ , para um eletrodo de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S9) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; a linha verde indica a queda ôhmica do material de eletrodo ( $IR_{ox}$ ) para essa de corrente específica.

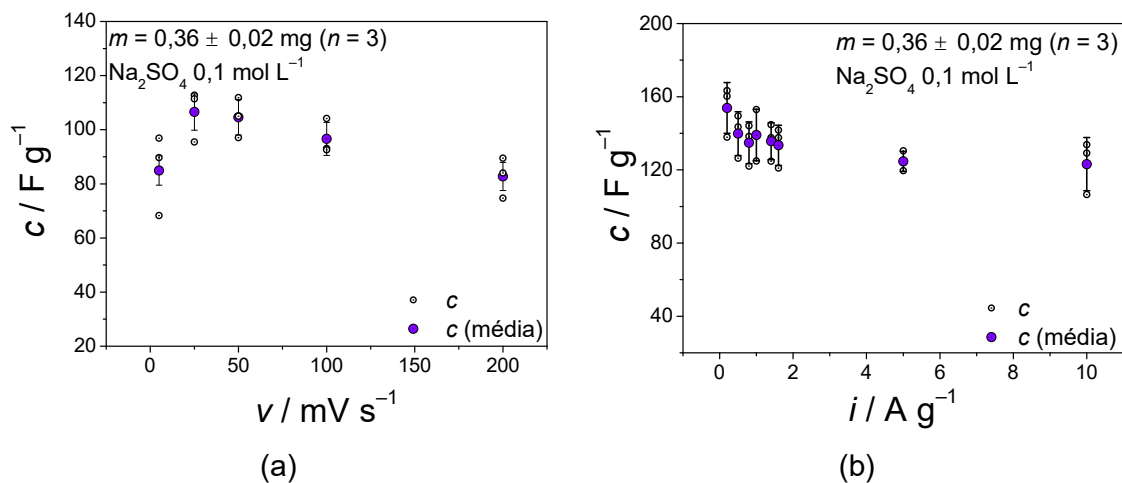
Enquanto na voltametria analisam-se diferentes velocidades de varredura, nas curvas de CD investigam-se diferentes correntes específicas, como observado na FIGURA 4.16a. Nesta figura, quanto maior o valor de corrente específica ( $i$ ), menor é o tempo de carregamento e descarregamento e, por consequência, menor os valores de capacitância específica ( $c$ ) (FIGURA 4.16b). Como a corrente aplicada leva em conta a quantidade material presente no eletrodo, todos os processos (DCE e PC) ocorrem e provavelmente não somente na superfície do eletrodo, como era o caso das medidas de VC. Por isso, na FIGURA 4.16b a variação dos valores de  $c$  com  $i$  apresenta um perfil mais característico e em concordância com a literatura. Assim, as medidas de CD foram também utilizadas para a caracterização dos materiais de eletrodo sintetizados.



**FIGURA 4.16** – (a) Perfis de carregamento e descarregamento obtidos em distintas correntes específicas para um eletrodo de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S9) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) valores de  $c$  versus  $i$  calculados a partir de (a).

#### 4.3.3 Reprodutibilidade das medidas eletroquímicas

Tendo-se em conta como os dados obtidos por voltametria cíclica e testes de carregamento/descarregamento contribuem para a investigação de materiais de eletrodo de supercapacitores, passou-se a avaliar e comparar os dados obtidos para todos os materiais sintetizados neste trabalho. Primeiramente, foram realizadas medidas eletroquímicas em triplicata (vide FIGURA 4.17), a partir das quais nota-se claramente que os valores de  $c$  calculados tanto pelas medidas de VC (FIGURA 4.17a) quanto pelas de CD (FIGURA 4.17b) são bem dispersos, uma vez que alguns valores de  $c$  obtidos estão até mesmo fora do intervalo de erro (indicado na FIGURA 4.17 como barras). Por isso, a preparação de eletrodos foi estudada (secção 3.3.1), tendo sido variado a proporção de material ativo que compõe as misturas, a metodologia de confecção dos eletrodos e o tipo de negro de acetileno.

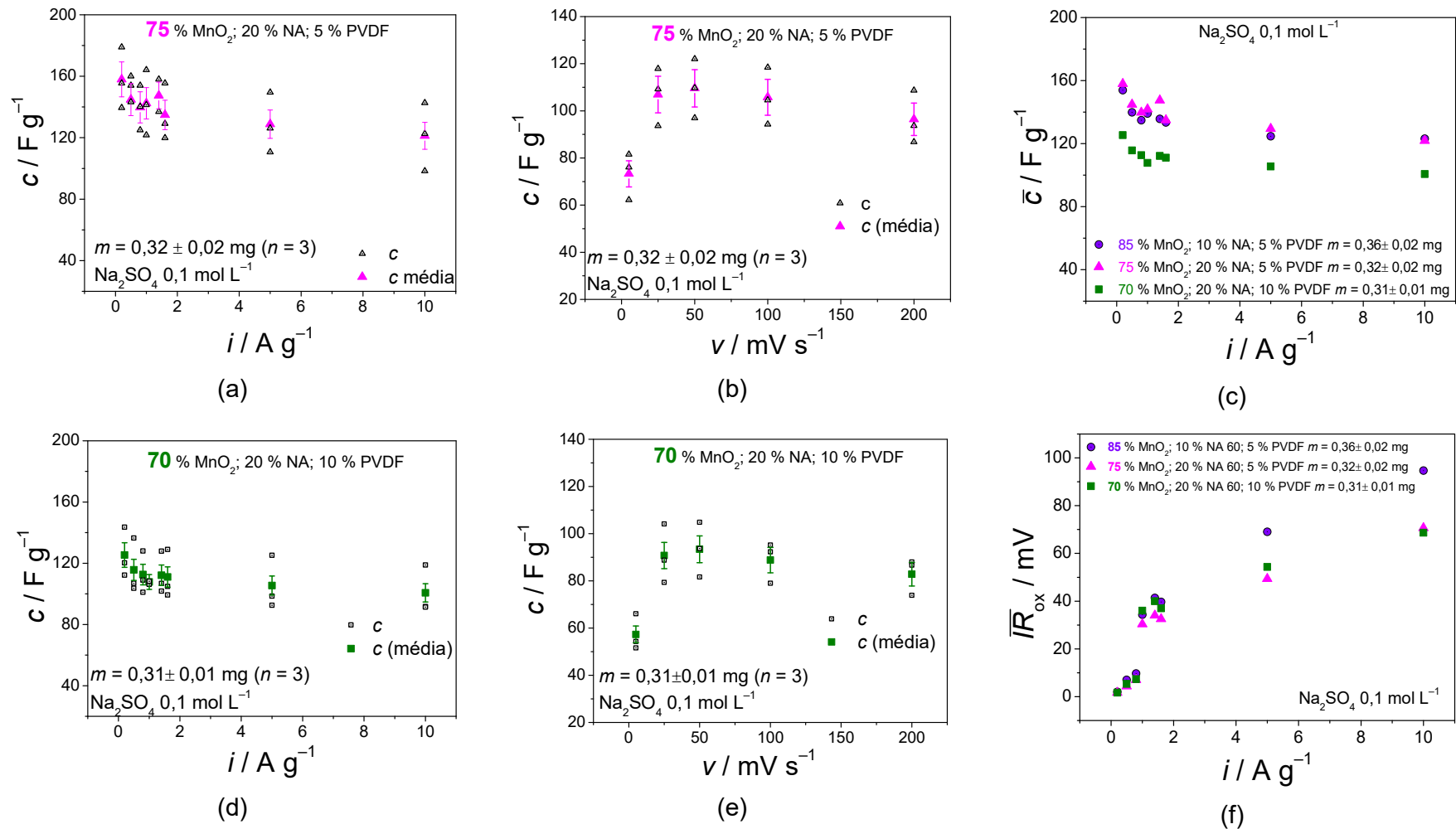


**FIGURA 4.17** – Valores de  $c$  versus  $v$  e  $i$  calculados a partir de medidas de: (a) VC e; (b) CD, respectivamente, para um eletrodo de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S17) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrodo confeccionado na proporção de 85% de  $\text{MnO}_2$ , 10% de NA e 5% de PVDF.

(i) Proporções de material ativo no eletrodo

As diferentes proporções estudadas foram todas baseadas em diversos outros trabalhos que estudaram o  $\text{MnO}_2$  como material de eletrodo de supercapacitores. Constatou-se primeiramente que a proporção utilizada nesse trabalho de 85 % de  $\text{MnO}_2$  é pouco utilizada por outros autores no caso de supercapacitores. Optou-se então em diminuir a porcentagem de  $\text{MnO}_2$  nos eletrodos e verificar sua influência na reprodutibilidade dos valores calculados de  $c$ . Nas FIGURA 4.18a-e apresentam-se os dados obtidos em triplicata com proporções de 70% e 75% de  $\text{MnO}_2$  nos eletrodos, de onde se percebe que a reprodutibilidade nos valores de  $c$  ainda não é satisfatória, pois alguns valores não estão incluídos na barra de erro.

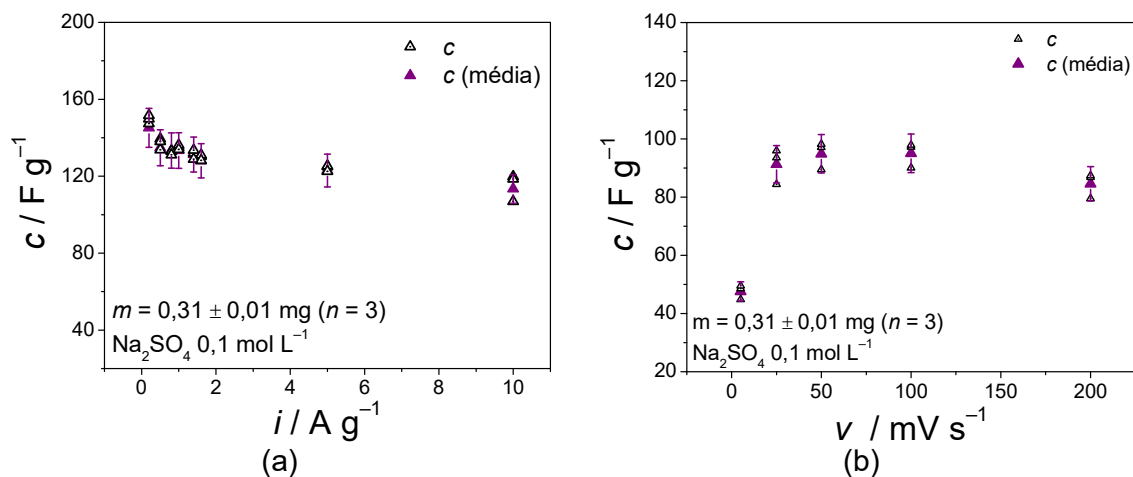
Porém, algumas condições experimentais foram definidas a partir dos resultados da FIGURA 4.18. Nesta figura, os melhores valores médios de  $c$  foram obtidos para os eletrodos confeccionados com 75% e 85% de  $\text{MnO}_2$  (FIGURA 4.18c). Entre esses, o eletrodo com 75% de  $\text{MnO}_2$  apresentou os menores valores médios de  $IR_{\text{ox}}$  (FIGURA 4.18f), sendo portanto escolhido para a medidas eletroquímicas posteriores. Os baixos valores médios de  $c$  obtidos para o eletrodo com 70% de  $\text{MnO}_2$  deve-se possivelmente ao maior teor de PVDF empregado.



**FIGURA 4.18** – Valores de  $c$  versus  $i$  e  $v$  calculados a partir de medidas de CD e VC, respectivamente, para eletrodos de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S17) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, confeccionados com: (a) e (b) 75% de MnO<sub>2</sub> e; (d) e (e) 70% de MnO<sub>2</sub>. Em (c) (d) estão apresentados os valores médios de  $c$  e  $\overline{IR}_{\text{ox}}$  versus  $i$  para as três proporções investigadas, respectivamente.

## (i) Metodologia de preparação dos eletrodos

Como descrito na seção experimental (seção 3.3.1), a metodologia de preparação de eletrodos por pincelamento (usada até aqui) foi substituída pela metodologia de gotejamento seguido de rotação. A FIGURA 4.19 ilustra os valores de  $c$  calculados a partir de medidas de VC e CD para um eletrodo de  $\text{MnO}_2$  confeccionado na proporção de 75% de  $\text{MnO}_2$ , 20% de NA e 5% de PVDF, usando a metodologia de gotejamento seguido de rotação. É nítida a melhora na reprodutibilidade dos valores de  $c$ , uma vez que todos os seus valores estão dentro do intervalo de erro. Essa melhora ocorreu provavelmente devido a uma melhor uniformidade do filme de material compósito formado sobre o substrato de platina. Quando a metodologia de pincelamento era utilizada, as cerdas do pincel deixavam marcas (irregularidades) no filme, levando a uma má uniformidade do filme e uma variação na sua espessura e, por consequência, a uma maior variação nos valores de  $c$ . Dessa maneira, a metodologia de gotejamento seguido de rotação foi adotada, a partir daqui, para a confecção dos eletrodos de  $\text{MnO}_2$ .



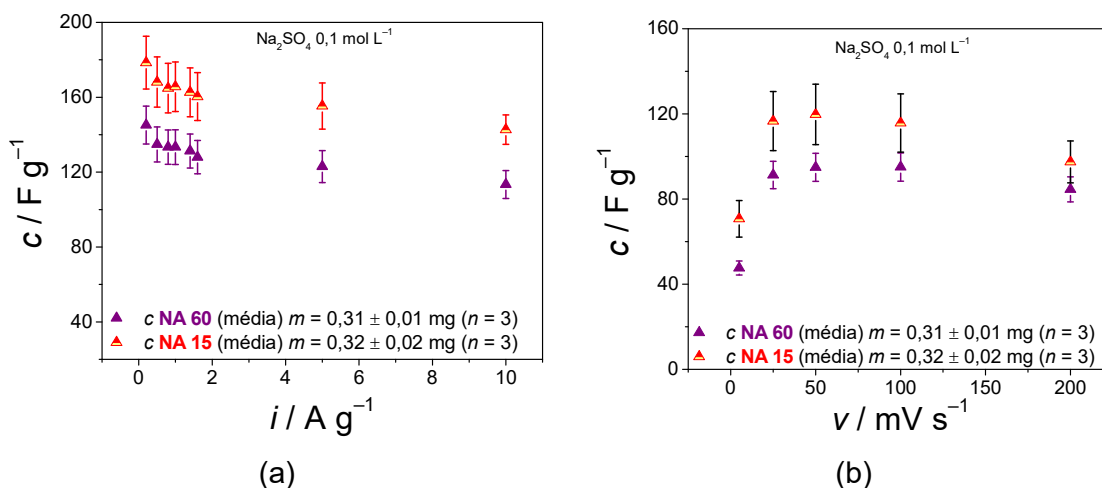
**FIGURA 4.19** – Valores de  $c$  versus  $i$  e  $v$  calculados a partir de medidas de: (a) CD e; (b) VC, respectivamente, para eletrodos de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S17) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrodos confeccionados na proporção de 75% de  $\text{MnO}_2$ , 20% de NA e 5% de PVDF, usando a metodologia de gotejamento seguido de rotação.

## (ii) Tipos de negro de acetileno

Apesar da reprodutibilidade já ter sido melhorada com a mudança da metodologia de preparação dos eletrodos, ainda assim um segundo tipo de negro de acetileno (NA) foi avaliado, porém agora com o intuito de aumentar os valores de  $c$ .



Como mostra a FIGURA 4.20, com a mudança do NA 60 para o NA 15 ocorre um aumento nos valores de  $c$  em cerca de 20%, tanto nas medidas de VC quanto nas de CD. Esse aumento pode estar relacionado à melhor eficiência na coleta de elétrons, uma vez que quanto menor as partículas NA, maior é a região (ou regiões) de interação entre o NA e o  $\text{MnO}_2$ . Além disso, pode ter ocorrido também uma maior contribuição DCE, já que o NA 15 possui uma área superficial maior que o NA 60 ( $1401 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e  $233 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente) (LI *et al.*, 2011). Porém, como estão presentes no material compósito com apenas 20% ( $\text{m}/\text{m}$ ) e a carga elétrica acumulada em um eletrodo preparado com NA 15 foi cerca de 10% maior (em média) do que o preparado com NA 60 (vide resultados no Apêndice G2, Figura G2), isso indica que o aumento observado nos valores de  $c$  estão mais relacionados à coleta de elétrons.



**FIGURA 4.20** – Valores de  $c$  versus  $i$  e  $v$  calculados a partir de medidas de: (a) CD e; (b) VC, respectivamente, para eletrodos de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S17) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrodos confeccionados na proporção de 75% de  $\text{MnO}_2$ , 20% de NA 60 ou NA 15 e 5% de PVDF, usando a metodologia de gotejamento seguido de rotação.

#### 4.3.4 Avaliação eletroquímica dos materiais de eletrodos sintetizados

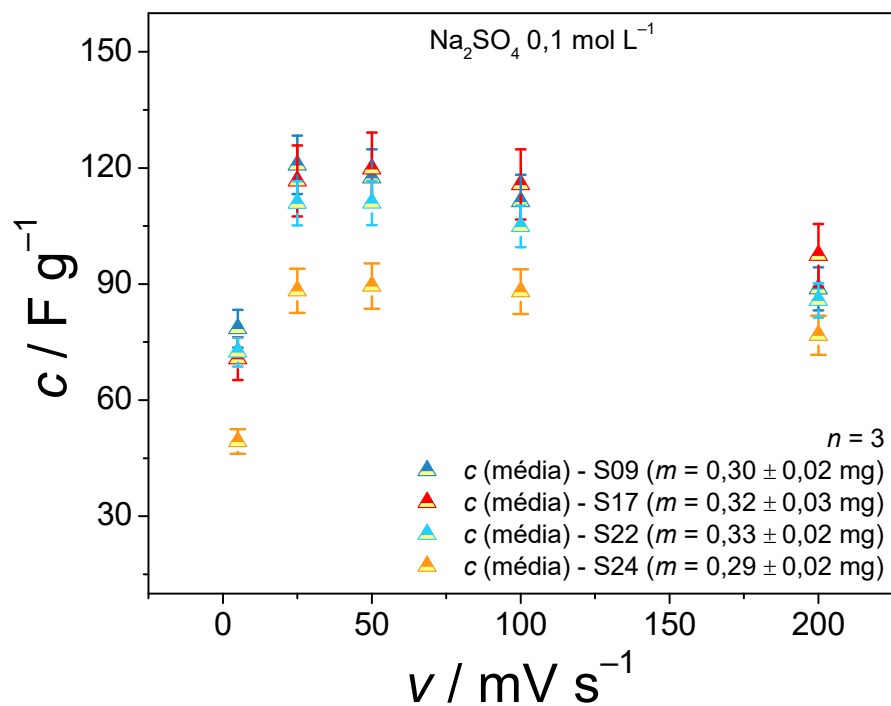
Tendo-se definido a proporção dos componentes do material compósito (75% de  $\text{MnO}_2$ , 20% de NA e 5% de PVDF), a metodologia de preparação dos eletrodos (gotejamento seguido de rotação) e o tipo de NA (NA 15), todos os materiais sintetizados neste trabalho foram avaliados, por medidas de VC e CD, nessas condições experimentais. Os materiais produzidos nas sínteses S9, S17, S22, e S24

apresentaram, todos, respostas eletroquímicas características de eletrodos de supercapacitores, ou seja, aquelas já mencionadas no início da seção 4.3. Os valores de  $c$  calculados a partir de medidas de VC e CD são apresentados na FIGURA 4.21a e b, respectivamente. Em ambos os casos, os eletrodos preparados com os materiais provenientes das sínteses S17 ( $\theta = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$  e  $V_{\%} = 60\%$ ) e S24 ( $\theta = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$  e  $V_{\%} = 80\%$ ) apresentaram, em média, os maiores e menores valores de  $c$ , respectivamente.

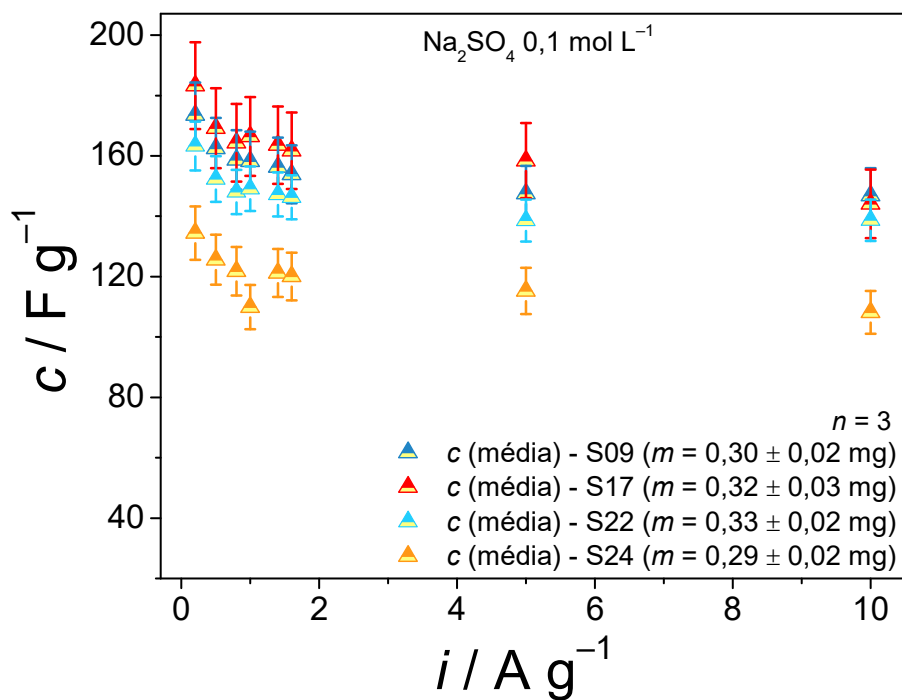
Na tentativa de compreender estes resultados, a TABELA 4.3 apresenta, além dos valores de  $c$ , alguns parâmetros experimentais determinados anteriormente para os materiais sintetizados que podem possivelmente estar associados aos valores obtidos de  $c$ . Os valores de porcentagem de água presentes nos materiais sintetizados (TABELA 4.2) não foram reapresentados, pois tais valores são muito similares. Como se observa, os teores de íons  $\text{Mn}^{3+}$  nos materiais sintetizados não apresentam correlação com os respectivos valores obtidos de capacitância específica. O parâmetro que parece ter uma relação com os valores de  $c$  acaba sendo o tamanho médio de partículas (com estrutura hierárquica), ou ainda, a faixa de tamanhos de partículas máximo e mínimo. Observando a TABELA 4.3, percebe-se que os materiais sintetizados que apresentam os maiores valores de tamanho médio de partículas apresentam os menores valores de  $c$ . Dentre os que apresentam dimensões similares de partículas (ou iguais), mas que exibem valores diferentes de  $c$ , o fator mais importante parece ter sido o intervalo de tamanhos de partículas. Por exemplo, os materiais das sínteses S9 e S22 possuem o mesmo tamanho médio de partículas, porém o material S22 apresenta um valor de tamanho de partículas máximo maior que o do material S9 e, portanto, o valor médio de  $c$  obtido para o material S22 é menor do que o do material S9. Devido a essa constatação e dado que os materiais das sínteses S13 e S23 apresentam características intermediárias ou parecidas com as de outras sínteses, os valores de  $c$  para tais materiais não foram avaliados.

**TABELA 4.3** – Valores médio de  $c$  (obtidos a  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ ), tamanho médio de partículas, intervalo de tamanhos de partículas máximo e mínimo e porcentual de íons  $\text{Mn(III)}$  para os materiais produzidos em algumas sínteses.

Síntese	$\bar{c} / \text{F g}^{-1}$	$\bar{d} / \text{nm}$	$d_{\text{max}}-d_{\text{min}} / \text{nm}$	$\text{Mn}^{3+} / \%$
S09	$(17 \pm 1) \times 10^1$	58	140 – 20	8,86
S13	***	63	130 – 20	6,59
S17	$(18 \pm 1) \times 10^1$	60	120 – 20	3,09
S22	$(16 \pm 1) \times 10^1$	58	300 – 20	10,1
S23	***	79	180 – 20	6,8
S24	$(13 \pm 1) \times 10^1$	92	240 – 20	1,34



(a)



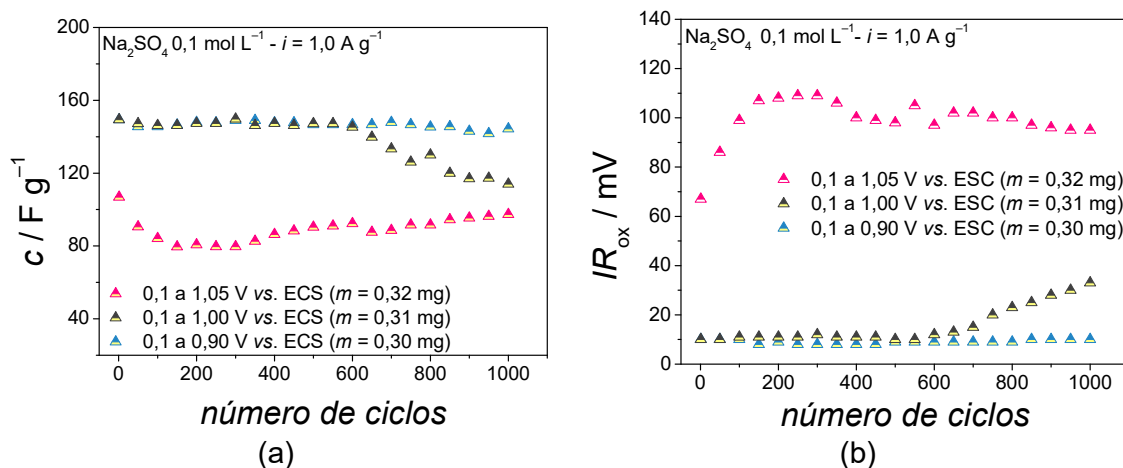
(b)

**FIGURA 4.21** – Valores de  $c$  versus  $v$  e  $i$  calculados a partir de medidas de: (a) VC e; (b) CD, respectivamente, para eletrodos de  $\text{MnO}_2$  (produzidos nas sínteses S9, S17, S22 e S24) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>.

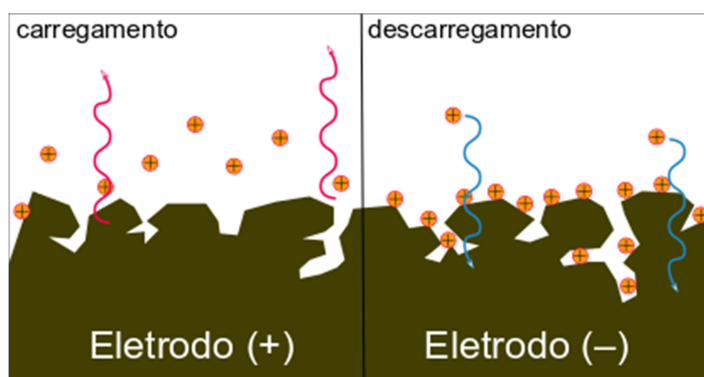
Comparando-se os valores médios de  $c$ , o material da síntese S17 apresentou um valor 5%, 12% e 27% maior do que aqueles dos materiais S9, S23 e S24, respectivamente. Analisando-se as condições experimentais de síntese dos materiais que apresentaram os melhores valores de  $c$ , enquanto o material S17 foi obtido a uma temperatura de 160 °C o material S9 foi sintetizado a uma temperatura de apenas 100 °C. Estimando-se o gasto energético destas duas sínteses (cálculo estimativo apresentado no Apêndice H), a obtenção do material S17 requer 57% mais energia que o material S9 para um ganho de apenas 5% no valor médio de  $c$ . Portanto, o material obtido na síntese S9 foi considerado o melhor para ser estudado em testes prolongados, por apresentar menor gasto energético na sua obtenção e, também, um bom valor de capacitância específica.

O material obtido na síntese S9 foi avaliado então em testes de CD a 1 A g<sup>-1</sup> e com diferentes valores de  $E_f$  (0,9; 1,0 e 1,05 V), pois em trabalhos da literatura (DEVARAJ e MUNICHANDRAIAH, 2008; ZHAO *et al.*, 2015) há a utilização de valores diferentes deste parâmetro. Como relatado por GHODBANE *et al.* (2009), isto ocorre porque há regiões em que as reações de oxirredução do MnO<sub>2</sub> ocorrem de maneira mais efetiva e ficam registradas apenas como “ombros” nos perfis voltamétricos. Em relação aos valores de  $E_i$ , observou-se em testes de VC (Apêndice F) que valores menores que 0,1 V não seriam interessantes, pois a corrente referente à redução de H<sup>+</sup> aumenta muito.

Na FIGURA 4.22a apresenta-se a variação dos valores de  $c$  ao longo de 1000 ciclos de CD para diferentes valores do potencial  $E_f$ , obtendo-se valores de retenção de carga (RC) de 97%, 76% e 92% para valores de  $E_f$  de 0,9 V, 1,0 V e 1,05 V, respectivamente; para este último valor de potencial, foi obtido o menor valor de  $c$ . Os menores valores de  $c$  e RC para um  $E_f$  de 1,0 V podem ser atribuídos ao maior valor de  $IR_{ox}$  (FIGURA 4.22b). Como já descrito no parágrafo anterior (e observado nas figuras do Apêndice H), o “ombro” de corrente, que é registrado em potenciais mais positivos (~0,9 V), caracteriza a reação de oxidação do Mn<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup> com consequente saída de Na<sup>+</sup> e H<sup>+</sup> (lembrando que o pH da solução é 5,5) do material de eletrodo. Tal processo ocorre com resistência, devido à passagem dos cátions pelos poros do material (FIGURA 4.23). E por isso, maiores valores de  $IR_{ox}$  são registrados nas medidas de CD quando os valores de  $E_f$  são 1,0 V ou 1,05 V.



**FIGURA 4.22** – Variação dos valores de  $c$  (a) e  $IR_{ox}$  (b) ao longo de ciclos de CD obtidos, a  $1,0$  A g<sup>-1</sup> e diferentes valores de potencial  $E_f$  para eletrodos de MnO<sub>2</sub> (produzido na síntese S9) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



**FIGURA 4.23** – Representação esquemática dos processos extração e inserção de cátions que ocorrem durante o carregamento (oxidação) e descarregamento (redução) de um material de eletrodo.

Uma retenção de carga (RC) de 97% após 1000 ciclos de CD é um valor excelente e relativamente recorrente na literatura (ZHAO *et al.*, 2015). Quando as medidas foram feitas em triplicata para eletrodos confeccionados com materiais da síntese S9, encontrou-se um valor RC de ~100 % (vide Apêndice I), Porém, após um número de bem maior de ciclos (5 mil) o valor de RC foi de 81 %, como mostra a FIGURA 4.24 e que é um excelente valor quando comparados com outros na literatura (TABELA 4.4). Mas ainda na FIGURA 4.4, observa-se uma diminuição significativa dos valores médio de  $c$  entre 1500 e 3000 ciclos. Já entre os 3200 e 5000 ciclos, os valores médios de  $c$  são praticamente constantes, apresentando

então uma região de estabilidade. Já os valores de  $IR_{ox}$ , também presentes na FIGURA 4.24, apresentam um aumento a partir do 2200° ciclo; duas regiões de estabilidade também são observadas para esses valores, sendo a primeira entre o 1° e 2200° ciclo e a segunda entre o 3400° e o 4400° ciclo de CD.

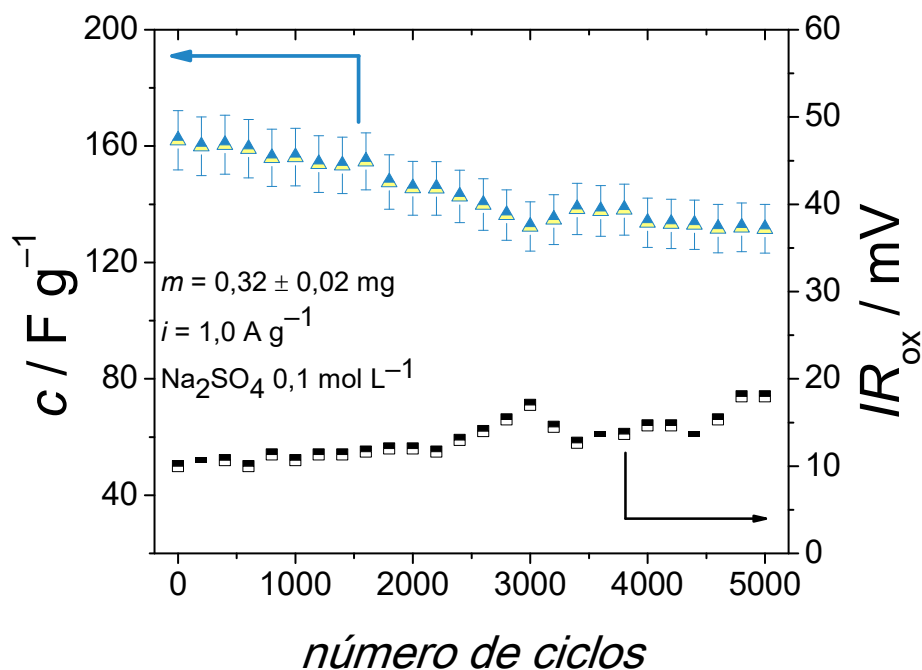
**TABELA 4.4** – Comparação de dados obtidos nesse trabalho com outros presentes na literatura e que utilizam MnO<sub>2</sub> fase birnessita.

Fonte	c / F g <sup>-1</sup>	v ou i	Eletrólito	CD		Condições de síntese		
				RC / %	n° ciclo	v ou i	θ / °C	t / min
(PAN <i>et al.</i> , 2015)	160	5 mV s <sup>-1</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	30	5000	50 mV s <sup>-1</sup>	13	1440
<b>Este trabalho (S09)</b>	(17 ± 1) x 10 <sup>1</sup>	0,2 A g <sup>-1</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	81	5000	1 A g <sup>-1</sup>	100	10
(SARI <i>et al.</i> , 2017)	202	5 mV s <sup>-1</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	95	1000	1 A g <sup>-1</sup>	140	28
(MING <i>et al.</i> , 2012)	210	0,2 A g <sup>-1</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	100	300	1,6 A g <sup>-1</sup>	75	30
(ZHAO <i>et al.</i> , 2015)	214	0,5 A g <sup>-1</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	95	1000	200 mV s <sup>-1</sup>	160	720
(GHODBANE <i>et al.</i> , 2009)	228	5 mV s <sup>-1</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	100	500	5 mV s <sup>-1</sup>	25	1440
(DEVARAJ; MUNICHANDRAIAH, 2008)	236	0,5 mA cm <sup>-2</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	65	500	0,5 mA cm <sup>-2</sup>	25	360
(ZHANG, X. <i>et al.</i> , 2015)	329	0,2 A g <sup>-1</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 mol L <sup>-1</sup>	92	1000	2 A g <sup>-1</sup>	90 <sup>1</sup>	5

1 Metodologia hidrotermal assistida por micro-ondas equipado com um condensador de refluxo.



A diminuição dos valores de  $c$  e aumento dos valores de  $IR_{ox}$  para eletrodos de  $MnO_2$  também são relatados por outros autores, possivelmente o que ocorre é a lenta dissolução do óxido por uma reação de desproporcionamento (reação 4.6), principalmente durante o processo de descarregamento do eletrodo (LI *et al.*, 2015). A dissolução do  $MnO_2$  implica em perda de material ativo do eletrodo, diminuindo a carga elétrica proveniente das reações de oxirredução. Por consequência dessa dissolução, há também uma possível mudança na área superficial do eletrodo, o que pode contribuir de forma negativa para os valores capacitância específica. O aumento nos valores de queda ôhmica implica em uma maior resistência do material ativo do eletrodo. Como já apontado, a presença de manganês trivalente no  $MnO_2$  melhora a condutividade da fase birnessita; portanto, quando esses íons são perdidos por dissolução, os valores de  $IR_{ox}$  podem possivelmente aumentar. Outra possível variação que poder ocorrer é a troca dos íons potássio, presente na estrutura lamelar do  $MnO_2$ , pelos íons sódio oriundos do eletrólito, gerando estresse no material com conseqüente diminuição dos valores de  $c$ .



**FIGURA 4.24** – Variação dos valores de  $c$  e  $IR_{ox}$  ao longo de ciclos de CD obtidos, a  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  para eletrodos de  $MnO_2$  (produzido na síntese S9) em  $Na_2SO_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Em relação ao valor médio de  $c$  obtido, a  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ , para o material da síntese S9, que é de  $(17 \pm 1) \times 10^1 \text{ F g}^{-1}$ , pode-se afirmar que é comparável aos outros valores encontrados na literatura para o  $\text{MnO}_2$  na fase birnessita, como se observa na TABELA 4.4. Nessa tabela são apresentados somente os resultados relatados em trabalhos que utilizam o  $\text{MnO}_2$  na fase birnessita como material ativo de eletrodos de supercapacitores (excluído os sistemas híbridos ou assimétricos) e cujos processos de síntese não envolvem modificações do solvente (utilização de surfactantes, *templates* para o  $\text{MnO}_2$  ou emulsões). Dentre os diversos dados da TABELA 4.4, destaca-se o tempo de síntese usado na metodologia do presente trabalho, já que é o segundo menor valor.

Fica também evidente na TABELA 4.4, que a maioria dos trabalhos utiliza como eletrólito solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , o que ocorre possivelmente devido ao fato desse sal ter um custo menor que o do sal  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (34% menor). Percebe-se também que não foi encontrada a utilização de eletrólitos contendo cloretos (seja com sódio ou potássio); esse fator provavelmente é devido à corrosão por pite causada pelos íons cloreto nas conexões elétricas das células eletroquímicas ou dos dispositivos dos supercapacitores (ZHONG *et al.*, 2015).

Dentre os trabalhos citados na TABELA 4.4, somente três utilizam a metodologia hidrotermal assistida por micro-ondas. Além do presente trabalho, MING *et al.* (2012) e ZHANG, X. *et al.* (2015) utilizam tal metodologia, sendo que MING *et al.* (2012), apesar de relatarem um valor de capacitância específica maior que o obtido no presente trabalho, fizeram uso de um tempo de síntese três vezes maior que o usado no material da síntese S9 ( $t = 10 \text{ min}$ ). ZHANG *et al.* (2015) apresentaram em seu trabalho um excelente valor de  $c$  (o maior valor da TABELA 4.4) com temperatura de síntese comparável ao presente trabalho e com a metade do tempo de síntese usado aqui. Ressalta-se, porém, que ZHANG *et al.* (2015) utilizaram uma quantidade maior de reagentes (etanol,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaOH}$ ), que passaram previamente por um processo de homogeneização e solubilização por 30 min; além disso, o sistema hidrotermal assistido por micro-ondas era equipado com um condensador de refluxo. Não fica claro neste trabalho a razão para a utilização de tal condensador e se isso causou alguma mudança no material sintetizado. Porém, esses três fatores associados à utilização de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol L}^{-1}$

(concentração maior que aquela utilizada neste trabalho) podem ter contribuído para a obtenção de um maior valor de capacitância específica.

Por fim, vale lembrar que algumas condições experimentais não foram exibidas na TABELA 4.4 para cada um dos trabalhos, sendo que tais condições podem também ter influenciado nos valores de  $c$  ou na RC obtidos. Os principais parâmetros que podem causar variações nas medidas eletroquímicas são: i) composição do material compósito (mistura de material eletroativo, negro de acetileno e agente aglutinante); ii) natureza do agente aglutinante; iii) valores de  $E_i$  e  $E_f$  utilizados; e iv) natureza do substrato ou coletor de corrente. Estes não foram apresentados, mas são pontos importantes e que podem ser estudados futuramente, uma vez que há controvérsias na literatura no modo como cada um desses parâmetros é utilizado.

## 5 Conclusões

Por meio de uma metodologia de síntese alternativa e inédita, foi possível sintetizar o dióxido de manganês,  $\text{MnO}_2$  de fase birnessita com partículas (formadas por outras estruturas – estruturas hierárquicas) de dimensões nanométricas. A utilização de  $\text{KMnO}_4$  e acetona como reagentes de partida foi bem sucedida na produção de tal óxido com baixos valores de gasto energético e tempo de síntese (o menor dentre todos os trabalhos que também sintetizaram  $\text{MnO}_2$  na fase birnessita). O  $\text{MnO}_2$  sintetizado (birnessita de potássio) também apresentou características eletroquímicas apropriadas para ser utilizado como material ativo de eletrodos de supercapacitores.

O aprimoramento das condições experimentais de síntese foi avaliado de forma qualitativa, observando-se a coloração da mistura reacional, ou seja, as condições para as quais os íons permanganato não estavam mais presentes na mistura reacional. Dessa forma, foi possível averiguar diferentes parâmetros de síntese, tais como: temperatura, porcentagem do volume total do frasco reacional ocupado pela mistura reacional e pressão interna do frasco reacional durante as sínteses.

As diferentes condições de síntese investigadas não tiveram implicações no óxido formado nem na sua fase, uma vez que todos os produtos obtidos apresentaram difratogramas de raios X característicos do  $\text{MnO}_2$  de fase birnessita de potássio, com carácter amorfo-cristalino e estrutura lamelar, considerada umas das melhores para ser usada como material de eletrodo de supercapacitores.

Por outro lado, as condições de síntese estudadas influenciaram a morfologia das partículas dos materiais obtidos, não na forma (globulares em todas as condições), mas sim no tamanho dessas partículas. Assim, efeitos como pressão interna, homogeneização e porcentagem do volume total do frasco reacional ocupado interferiram no tamanho das partículas e na distribuição de seus tamanhos. Constatou-se por imagens de MET que as partículas globulares são na verdade estruturas hierárquicas. Essas imagens também evidenciaram, em menor quantidade, partículas de morfologia não globular, isto é, partículas cilíndricas.

Inferiu-se ainda que o  $\text{MnO}_2$  sintetizado apresentou outras características importantes para um material usado como eletrodo de supercapacitores como, por exemplo, a presença de água adsorvida e cristalina e a quantidade estimada de

manganês no estado de valência 3+. Porém, tais características não apresentaram uma relação com os valores de capacitância específica, calculados a partir de medidas voltamétricas e de carregamento e descarregamento dos eletrodos de MnO<sub>2</sub>. A área superficial específica determinada para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100$  °C,  $t = 10$  min,  $V_{\%} = 60$  %) apresentou um valor de  $108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

O material obtido na síntese S9 (MnO<sub>2</sub> de fase birnessita) apresentou então respostas eletroquímicas características de eletrodos de supercapacitores. O valor de capacitância específica obtido, a  $1,0 \text{ A g}^{-1}$ , foi de  $(17 \pm 1) \times 10^1 \text{ F g}^{-1}$ , um valor comparável com outros relatados na literatura para esse mesmo óxido e na mesma fase. Além disso, apresentou um valor de retenção de carga de 81%, a  $1 \text{ A g}^{-1}$ , após 5000 ciclos de carregamento e descarregamento.

## 6 Trabalhos futuros

Esse trabalho deixa ainda alguns aspectos relacionados ao material sintetizado a serem estudados, ou ainda, outros aspectos relacionados à metodologia de confecção dos eletrodos como:

- Medidas de EIE para o eletrodo preparado com material da síntese S9 visando determinar parâmetros do material compósito como sua resistência à transferência de carga e resistência interna.
- Funcionalização do negro de acetileno através de um procedimento apropriado e que melhore a condutividade do material compósito e, por consequência, os valores de  $c$ .
- Utilização de outros materiais usados como substrato (coletor de corrente) que não a platina visando diminuir o custo associado à confecção dos eletrodos; dentre os mais citados na literatura encontram-se os substratos de alumínio e fibras/folhas de grafite ou materiais carbonáceos.
- Mudança de alguns parâmetros reacionais, tais como a concentração de íons sódio ou potássio na mistura reacional, para a obtenção de outras fases de  $\text{MnO}_2$  como, por exemplo, a fase  $\alpha$ .

## Referências bibliográficas

- AMARAL, F. A. Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para uso em baterias de lítio. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar (Tese de doutorado), 2005.
- AUGUSTYN, V.; SIMON, P.; DUNN, B. "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage". *Energy & Environmental Science*, 7, (5), p. 1597, 2014.
- BI, Y.; NAUTIYAL, A.; ZHANG, H.; YAN, H.; LUO, J.; ZHANG, X. "Facile and ultrafast solid-state microwave approach to MnO<sub>2</sub>-NW@Graphite nanocomposites for supercapacitors". *Ceramics International*, 44, (5), p. 5402–5410, 1 abr. 2018.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis.". *Nanoscale*, 2, (8), p. 1358–1374, 2010.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. "Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental". *Química Nova na Escola*, 11, p. 3–9, 2000.
- BROCK, S. L.; DUAN, N.; TIAN, Z. R.; GIRALDO, O.; ZHOU, H.; SUIB, S. L. "A Review of porous manganese oxide materials". *Chemistry of Materials*, 10, (10), p. 2619–2628, 1998.
- BROUSSE, T.; BÉLANGER, D.; LONG, J. W. "To be or not to be pseudocapacitive?". *Journal of The Electrochemical Society*, 162, (5), p. 5185–5189, 2015.
- BROUSSE, T.; TOUPIN, M.; DUGAS, R.; ATHOUËL, L.; CROSNIER, O.; BÉLANGER, D. "Crystalline MnO<sub>2</sub> as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors". *Journal of The Electrochemical Society*, 153, (12), p. A2171, 2006.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society*, 60, (2), p. 309–319, 1938.
- CAO, J.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; OUYANG, J. H.; JIA, D.; GUO, L. "High voltage asymmetric supercapacitor based on MnO<sub>2</sub> and graphene electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 689, p. 201–206, 2013.
- CHAE, J. H.; ZHOU, X.; CHEN, G. Z. "From electrochemical capacitors to supercapatteries". *Green*, 2, (1), p. 41–54, 2012.
- CHEN, G. Z. "Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation". *Progress in Natural Science: Materials International*, 23, (3), p. 245–255, 2013.
- CHEN, G. Z. "Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores". *International Materials Reviews*, 62, (4), p. 173–202, 2017.
- CHEN, K.; DONG NOH, Y.; LI, K.; KOMARNENI, S.; XUE, D. "Microwave-hydrothermal crystallization of polymorphic MnO<sub>2</sub> for electrochemical energy storage". *Journal of Physical Chemistry C*, 117, (20), p. 10770–10779, 2013.
- CONWAY, B. E. *Electrochemical capacitors: scientific fundamentals and*

technological applications. 2<sup>a</sup> ed. Nova Iorque, Kluwer Academics, 1999.

DAVOGLIO, R. A.; CABELLO, G.; MARCO, J. F.; BIAGGIO, S. R. "Synthesis and characterization of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoneedles for electrochemical supercapacitors". *Electrochimica Acta*, 261, p. 428–435, 2018.

DEVARAJ, S.; MUNICHANDRAIAH, N. "Effect of crystallographic structure of MnO<sub>2</sub> on its electrochemical capacitance properties". *Journal of Physical Chemistry C*, 112, (11), p. 4406–4417, 2008.

DUBAL, D. P.; AYYAD, O.; RUIZ, V.; GÓMEZ-ROMERO, P. "Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries". *Chemical Society Review*, 44, (44), p. 1777–1790, 2015.

DUPONT, M. F.; DONNE, S. W. "Faradaic and non-faradaic contributions to the power and energy characteristics of electrolytic manganese dioxide for electrochemical capacitors". *Journal of The Electrochemical Society*, 163, (6), p. A888–A897, 2016a.

DUPONT, M. F.; DONNE, S. W. "Charge storage mechanisms in electrochemical capacitors: Effects of electrode properties on performance". *Journal of Power Sources*, 326, p. 613–623, 2016b.

EREN, E.; GUMUS, H.; SARIHAN, A. "Synthesis, structural characterization and Pb(II) adsorption behavior of K- and H-birnessite samples". *Desalination*, 279, p. 75–85, 2011.

FAN, Z.; YAN, J.; WEI, T.; ZHI, L.; NING, G.; LI, T.; WEI, F. "Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO<sub>2</sub> and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density". *Advanced Functional Materials*, 21, (12), p. 2366–2375, 2011.

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

FARAJI, S.; ANI, F. N. "The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating - A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, p. 823–834, 2015.

FENG, L.; XUAN, Z.; ZHAO, H.; BAI, Y.; GUO, J.; SU, C.; CHEN, X. "MnO<sub>2</sub> prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery". *Nanoscale Research Letters*, 9, (1), p. 290, 2014.

FENG, Q.; YANAGISAWA, K.; YAMASAKI, N. "Synthesis of birnessite-type potassium manganese oxide". *Journal of Materials Science Letters*, 6, (3), p. 5–7, 1997.

FORSE, A. C.; MERLET, C.; GRIFFIN, J. M.; GREY, C. P. "New perspectives on the charging mechanisms of supercapacitors". *Journal of the American Chemical Society*, 138, (18), p. 5731–5744, 2016.

GHAEMI, M.; ATAHERICAN, F.; ZOLFAGHARI, A.; JAFARI, S. M. "Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO<sub>2</sub> as supercapacitor electrode: Effects of physisorbed water and proton conduction". *Electrochimica Acta*, 53, (14), p. 4607–



4614, 2008.

GHODBANE, O.; ATAHERIAN, F.; WU, N. L.; FAVIER, F. "In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO<sub>2</sub>-based electrochemical capacitors". *Journal of Power Sources*, 206, p. 454–462, 2012.

GHODBANE, O.; PASCAL, J. L.; FAVIER, F. "Microstructural effects on charge-storage properties in MnO<sub>2</sub> based electrochemical supercapacitors". *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1, (5), p. 1130–1139, 2009.

GUILLEMET, P.; BROUSSE, T.; CROSNIER, O.; DANDEVILLE, Y.; ATHOUËL, L.; SCUDELLER, Y. "Modeling pseudo capacitance of manganese dioxide". *Electrochimica Acta*, 67, p. 41–49, 2012.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. *Fundamentos de Física. Eletromagnetismo - Volume 3*. São Paulo, LTC, 2016.

HALPER, M.; ELLENBOGEN, J. "Supercapacitors: A brief overview". Disponível em: <[http://www.srv1.mit.edu/work/tech\\_papers/tech\\_papers\\_06/06\\_0667/06\\_0667.pdf](http://www.srv1.mit.edu/work/tech_papers/tech_papers_06/06_0667/06_0667.pdf)>. Acesso em 23 out.2018.

HUANG, M.; LI, F.; DONG, F.; ZHANG, Y. X.; ZHANG, L. L. "MnO<sub>2</sub>-based nanostructures for high-performance supercapacitors". *Journal of Materials Chemistry A*, 3, (43), p. 21380–21423, 2015.

JEONG, Y. U.; MANTHIRAM, A. "Nanocrystalline manganese oxides for electrochemical capacitors with neutral electrolytes". *Journal of The Electrochemical Society*, 149, (11), p. A1419, 2002.

KIM, I.-H.; KIM, K.-B. "Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors". *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4, (5), p. A62–A64, 2001.

KÖTZ, R.; CARLEN, M. "Principles and applications of electrochemical capacitors". *Electrochimica Acta*, 45, (15), p. 2483–2498, 2000.

LEE, E.; LEE, T.; KIM, B. S. "Electrospun nanofiber of hybrid manganese oxides for supercapacitor: relevance to mixed inorganic interfaces". *Journal of Power Sources*, 255, p. 335–340, 2014.

LI, Q.; XU, Y.; ZHENG, S.; GUO, X.; XUE, H.; PANG, H. "Recent progress in some amorphous materials for supercapacitors". *Nano Micro Small*, 201800426, p. 1, 2018.

LI, Y.; HUANG, D.; SHEN, W. "Preparation of supercapacitors based on nanocomposites films of MnO<sub>2</sub>/CB/C from sodium alginate and MnO<sub>2</sub> nanoparticles by direct electrophoretic deposition and carbonization". *Electrochimica Acta*, 182, p. 104–112, 2015.

LI, Y.; WANG, J.; LI, X.; GENG, D.; LI, R.; SUN, X. "Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery". *Chemical Communications*, 47, (33), p. 9438, 9 ago. 2011.

LI, Y.; WANG, J.; ZHANG, Y.; BANIS, M. N.; LIU, J.; GENG, D.; LI, R.; SUN, X. "Facile controlled synthesis and growth mechanisms of flower-like and tubular MnO<sub>2</sub> nanostructures by microwave-assisted hydrothermal method". *Journal of Colloid and Interface Science*, 369, (1), p. 123–128, 2012.

LIDDLE, B. J.; COLLINS, S. M.; BARTLETT, B. M. "A new one-pot hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  spinel structured compounds". *Energy & Environmental Science*, 3, (9), p. 1339, 2010.

LIU, X.; CHEN, C.; ZHAO, Y.; JIA, B. "A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries". *Journal of Nanomaterials*, **2013**, p. 1–7, 2013.

MCKENZIE, R. M. "The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese". *Mineralogical Magazine*, 38, (296), p. 493–502, 1971.

MENG, L.-Y.; WANG, B.; MA, M.-G.; LIN, K.-L. "The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials". *Materials Today Chemistry*, 1–2, p. 63–83, 2016.

MILLER, J. R.; BURKE, A. F.; MILLER, J. R.; BURKE, A. F.; BURKE, A. F. "Electrochemical capacitors: challenges and opportunities for real-world applications". *Interface*, 17, (1), p. 53–57, 2008.

MING, B.; LI, J.; KANG, F.; PANG, G.; ZHANG, Y.; CHEN, L.; XU, J.; WANG, X. "Microwave-hydrothermal synthesis of birnessite-type  $\text{MnO}_2$  nanospheres as supercapacitor electrode materials". *Journal of Power Sources*, 198, p. 428–431, 2012.

OHZUKU, T.; TARI, I.; HIRAI, T. "Thermal gravimetric studies of manganese dioxide". *Electrochimica Acta*, 27, (8), p. 1049–1053, 1982.

OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C.; BOND, A. M. *Electrochemical science and technology: fundamentals and applications*. 3<sup>rd</sup> ed. Londres, Wiley, 2013.

PAN, H.-A.; GHODBANE, O.; WENG, Y.-T.; SHEU, H.-S.; LEE, J.-F.; FAVIER, F.; WU, N.-L. "Investigating mechanisms underlying elevated-temperature-induced capacity fading of aqueous  $\text{MnO}_2$  polymorph supercapacitors: cryptomelane and birnessite". *Journal of the Electrochemical Society*, 162, (5), p. A5106–A5114, 2015.

PANZARELLA, B.; TOMPSETT, G. A.; YNGVESSON, K. S.; CONNER, W. C. "Microwave synthesis of zeolites. 2. Effect of vessel size, precursor volume, and irradiation method". *Journal of Physical Chemistry B*, 111, (44), p. 12657–12667, 2007.

PELL, W. G.; CONWAY, B. E. "Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500, (1–2), p. 121–133, 2001.

PRADO-GONJAL, J.; SCHMIDT, R.; MORÁN, E. "Microwave-assisted routes for the synthesis of complex functional oxides". *Inorganics*, 3, (2), p. 101–117, 2015.

PRIETO, O.; DEL ARCO, M.; RIVES, V. "Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites". *Thermochimica Acta*, 401, (2), p. 95–109, 2003.

SAID, M. I.; HARBRECHT, B. "Controlled synthesis of  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  and  $\beta\text{-MnO}_2$  nanorods via thermal decomposition of  $\gamma\text{-MnOOH}$  precursor: Characterization and magnetic properties of  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ". *Journal of Alloys and Compounds*, 710, p. 635–643, 2017.

- SARI, F. N. I.; SO, P. R.; TING, J. M. "MnO<sub>2</sub> with controlled phase for use in supercapacitors". *Journal of the American Ceramic Society*, 100, (4), p. 1642–1652, 2017.
- SCHÜTZ, M. B.; XIAO, L.; LEHNEN, T.; FISCHER, T.; MATHUR, S. "Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides". *International Materials Reviews*, 6608, p. 1–34, 2017.
- SILVA, D. P. B. Síntese e caracterização de espinélios de Lítio e Manganês obtidos via hidrotermal assistida por micro-ondas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar (Tese de doutorado), 2014.
- SILVA, R. R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C.; MACHADO, P. F. L. M. *Introdução à Química eExperimental*. 2a. ed. São Carlos, EdUFSCar, 2014.
- SIMON, P.; GOGOTSI, Y. "Materials for electrochemical capacitors". *Nature Materials*, 7, (11), p. 845–854, 2008.
- SIMON, P.; GOGOTSI, Y.; DUNN, B. "Where do batteries end and supercapacitors begin?". *Science*, 343, p. 1210–1211, 2014.
- SUBRAMANIAN, V.; ZHU, H.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M.; WEI, B. "Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO<sub>2</sub> nanostructures". *Journal of Physical Chemistry B*, 109, (43), p. 20207–20214, 2005.
- SUN, Y.; WANG, L.; LIU, Y.; REN, Y. "Birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanosheets with layered structures under high pressure: elimination of crystalline stacking faults and oriented laminar assembly". *Small*, 11, (3), p. 300–305, 2015.
- TOUPIN, M.; BROUSSE, T.; BÉLANGER, D. "Charge storage mechanism of MnO<sub>2</sub> electrode used in aqueous electrochemical capacitor". *Chemistry of Materials*, 16, (16), p. 3184–3190, 2004.
- VANGARI, M.; PRYOR, T.; JIANG, L. "Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods". *Journal of Energy Engineering*, 139, (2), p. 72–79, 2012.
- WALANDA, D. K.; LAWRENCE, G. A.; DONNE, S. W. "Hydrothermal MnO<sub>2</sub>: synthesis, structure, morphology and discharge performance". *Journal of Power Sources*, 139, (1–2), p. 325–341, 2005.
- WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, J. "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors". *Chemical Society Review*, 41, (2), p. 797–828, 2012.
- WANG, J.; DONG, S.; DING, B.; WANG, Y.; HAO, X.; DOU, H.; XIA, Y.; ZHANG, X. "Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: From rational synthesis to capacitance optimization". *National Science Review*, 2017a.
- WANG, L.; MA, W.; LI, Y.; CUI, H. "Synthesis of delta-MnO<sub>2</sub> with nanoflower-like architecture by a microwave-assisted hydrothermal method". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 82, (1), p. 85–91, 2017b.
- WANG, P.; ZHAO, Y.-J.; WEN, L.-X.; CHEN, J.-F.; LEI, Z.-G. "Ultrasound-Microwave-Assisted Synthesis of MnO<sub>2</sub> Supercapacitor Electrode Materials". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, p. 20116–20123, 2014.

WANG, X.; YAN, C.; YAN, J.; SUMBOJA, A.; LEE, P. S. "Orthorhombic niobium oxide nanowires for next generation hybrid supercapacitor device". *Nano Energy*, 11, p. 765–772, 2015.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. "Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications". *Chemical Society Review*, 45, (45), p. 5925–5950, 2016.

WEI, F.; CUI, X.; CHEN, W.; IVEY, D. G. "Phase-controlled synthesis of MnO<sub>2</sub> nanocrystals by anodic electrodeposition: Implications for high-rate capability electrochemical supercapacitors". *Journal of Physical Chemistry C*, 112, (38), p. 15075–15083, 2008.

WU, Z.; LI, L.; YAN, J. M.; ZHANG, X. B. "Materials design and system construction for conventional and new-concept supercapacitors". *Advanced Science*, 4, (6), p. 1–48, 2017.

XU, K.; LI, S.; YANG, J.; HU, J. "Hierarchical hollow MnO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced supercapacitor performance". *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, p. 448–454, 2018.

YANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, W.; WANG, X.; QIAN, Y.; WEN, X.; YANG, S. "Nanorods of manganese oxides: Synthesis, characterization and catalytic application". *Journal of Solid State Chemistry*, 179, (3), p. 679–684, 2006.

ZHANG, S.; PAN, N. "Supercapacitors performance evaluation". *Advanced Energy Materials*, 5, (6), p. 1–19, 2015.

ZHANG, X.; MIAO, W.; LI, C.; SUN, X.; WANG, K.; MA, Y. "Microwave-assisted rapid synthesis of birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanoparticles for high performance supercapacitor applications". *Materials Research Bulletin*, 71, p. 111–115, 1 nov. 2015.

ZHANG, Y.; SUN, C.; LU, P.; LI, K.; SONG, S.; XUE, D. "Crystallization design of MnO<sub>2</sub> towards better supercapacitance". *CrystEngComm*, 14, p. 5892–5897, 2012.

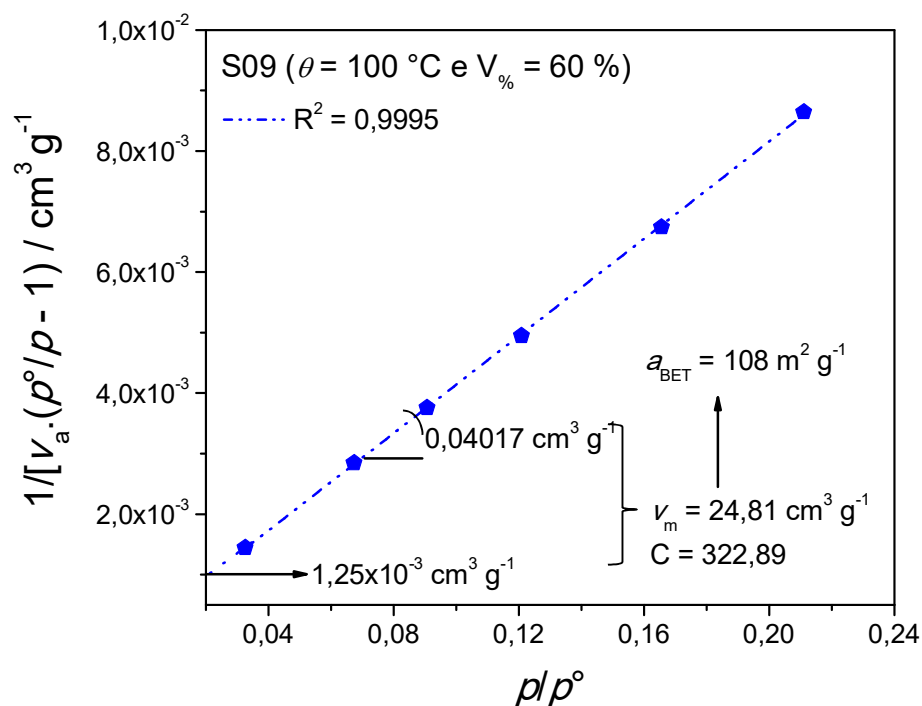
ZHAO, S.; LIU, T.; HOU, D.; ZENG, W.; MIAO, B.; HUSSAIN, S.; PENG, X.; JAVED, M. S. "Controlled synthesis of hierarchical birnessite-type MnO<sub>2</sub> nanostructures for supercapacitor applications". *Applied Surface Science*, 356, p. 259–265, 2015.

ZHONG, C.; DENG, Y.; HU, W.; QIAO, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J. "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors". *Chemical Society Reviews*, 44, (21), p. 7484–7539, 2015.

ZHU, S.; LI, L.; LIU, J.; WANG, H.; WANG, T.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; RUOFF, R. S.; DONG, F. "Structural Directed Growth of Ultrathin Parallel Birnessite on  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> for High-Performance Asymmetric Supercapacitors". *ACS Nano*, 12, (2), p. 1033–1042, 2018.

## Apêndice A

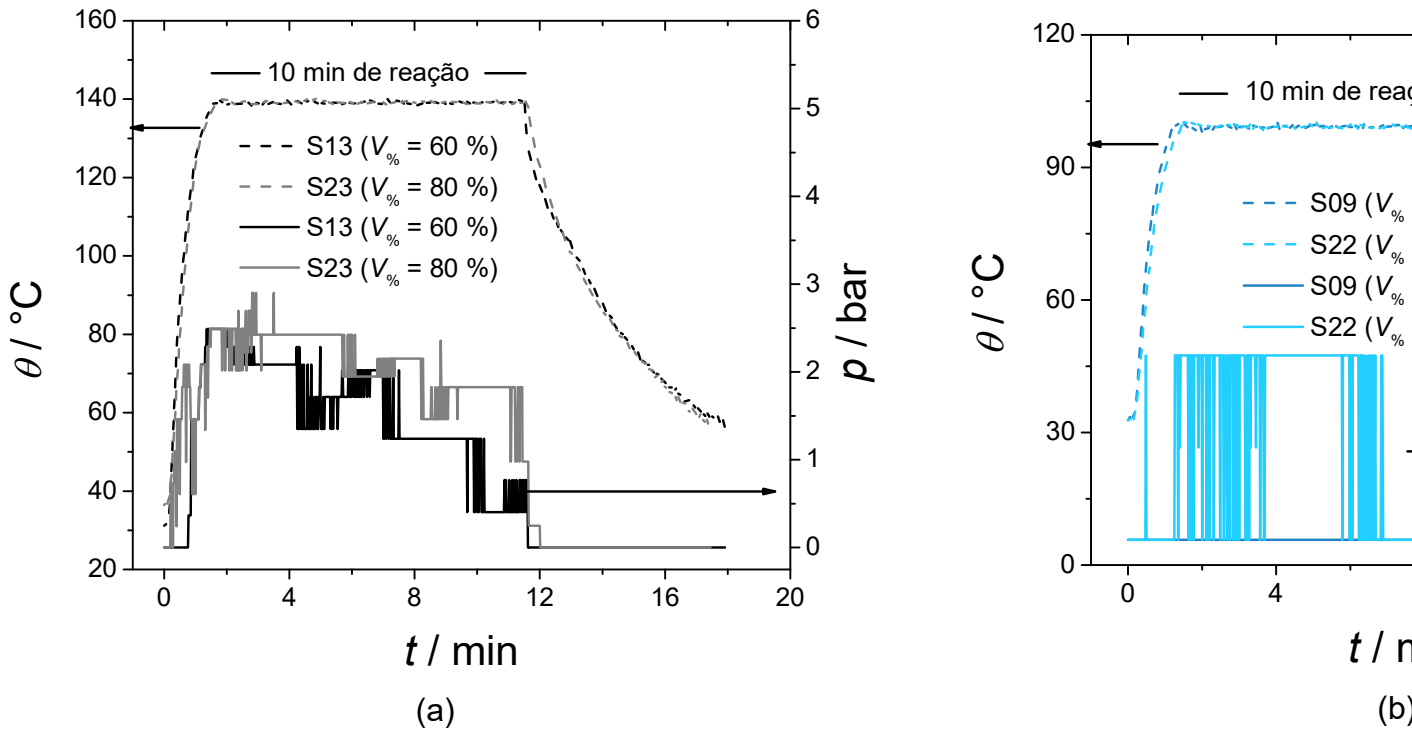
Apresentam-se aqui os dados utilizados para o cálculo da área específica da síntese S09 ( $\theta = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$  e  $V\% = 60\%$ ) bem como o próprio cálculo de  $a$ . As equações que descrevem o processo de adsorção são dadas por BRUNAUER *et al.* (1938), elas já foram apresentadas na secção 3.2.5 e para tais autores é considerado nesse modelo que: (i) a adsorção ocorre em monocamadas e então, multicamadas acima dessa vão se formando; (ii) essas multicamadas podem ocorrer de forma infinita e (iii) as moléculas que compõe as multicamadas no adsorbato não interagem entre si. Pela Figura A1 obtêm-se  $v_m$  e  $C$  que estão presentes na equação (3.2), sendo que somente  $v_m$  é utilizado na equação (3.3) onde a massa ( $m$ ) da amostra da síntese S09 utilizada neste experimento foi de 0,0803 g, sendo possível o cálculo de  $a$ . Foi possível essa medida considerando que a isoterma de tal medida é do tipo II ou IV, sendo que o mais usual para o  $\text{MnO}_2$  é o do tipo IV.



**FIGURA A1:** Gráfico que demonstra a linearidade diretamente proporcional existente entre os dados do eixo “y” e a pressão relativa e que segue o que é previsto pela equação (3.2).

## Apêndice B

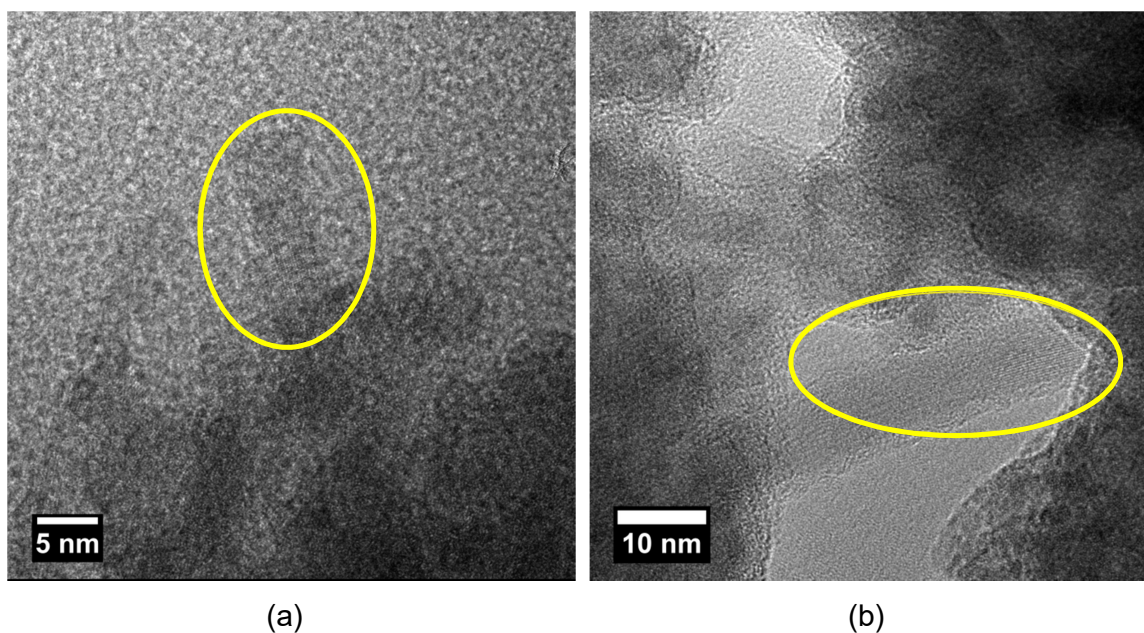
Sínteses realizadas na mesma temperatura ( $\theta$ ), mas com diferentes quantidades de volume ocupado. Experimentos foram realizados para verificar se ocorreria o aumento da pressão ao longo das sínteses. São apresentadas essas comparações, onde em todos os casos a pressão é maior quando  $V_{\%} = 80\%$ .



**FIGURA B1** – Variação da temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) e pressão (bar) durante o tempo de aquecimento, síntese (a) S13 ( $\theta = 140^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min e  $V_{\%} = 60\%$ ) e S23 ( $\theta = 140^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min e  $V_{\%} = 80\%$ ) e (b) S09 ( $\theta = 100^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min e  $V_{\%} = 60\%$ ) e S22 ( $\theta = 100^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  min e  $V_{\%} = 80\%$ ).

### Apêndice C

Apresentam-se aqui as outras micrografias de MET e que foram utilizadas para avaliar os planos das partículas com morfologia de agulha e também as bordas das partículas globulares. Além das figuras apresenta-se na Tabela B1 os valores das distâncias inter planares averiguadas nas quatro imagens apresentadas ao longo deste trabalho.



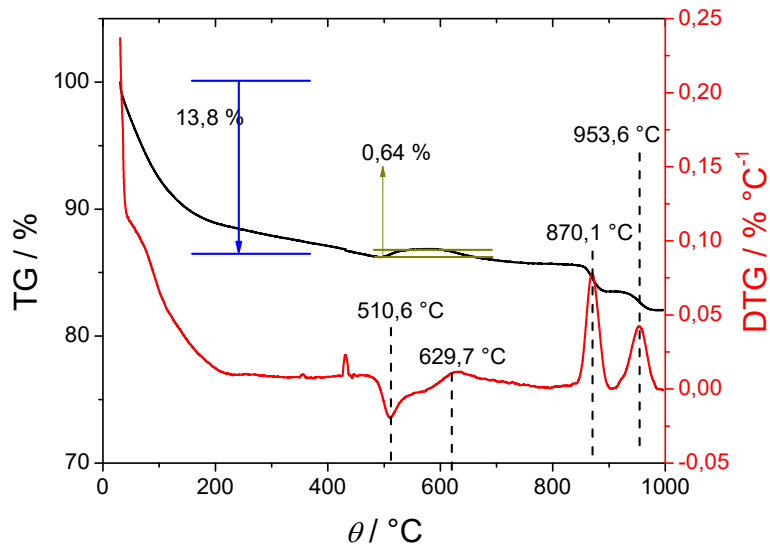
**FIGURA C1** – Micrografias de MET obtidas para o produto da síntese S9 ( $\theta = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$  e  $V\% = 60\%$ ) de partículas com morfologia cilíndrica em diferentes regiões da amostra.

**TABELA C1:** Distâncias inter planares mensuradas nas figuras de alta resolução das partículas com morfologia cilíndrica.

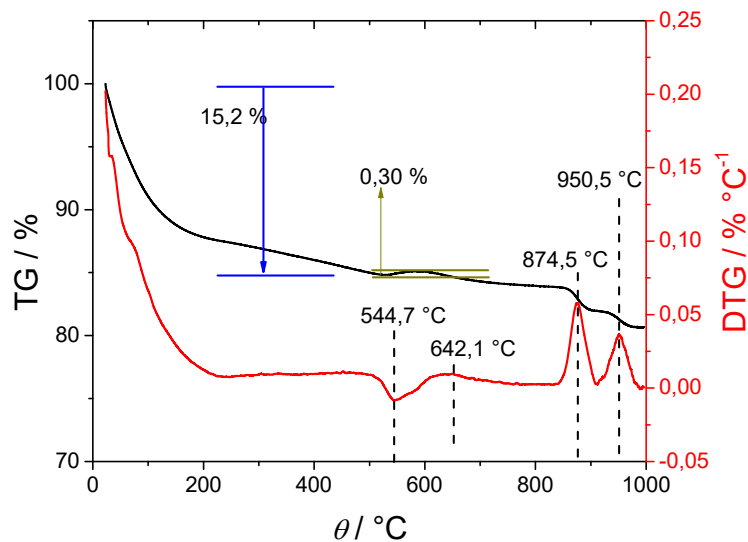
Figura	Número de planos	$\bar{d} / \text{Å}$
FIGURA 4.9 (a)	5	3,3
FIGURA B1 (a)	6	2,6
FIGURA B1 (b)	15	3,0
Média dos valores de $\bar{d}$		3,0

## Apêndice D

Apresenta-se aqui as medidas de TG e DTG para as amostras S13, S17, S29, S23, S24 em atmosfera de ar e um resumo dos dados coletados.

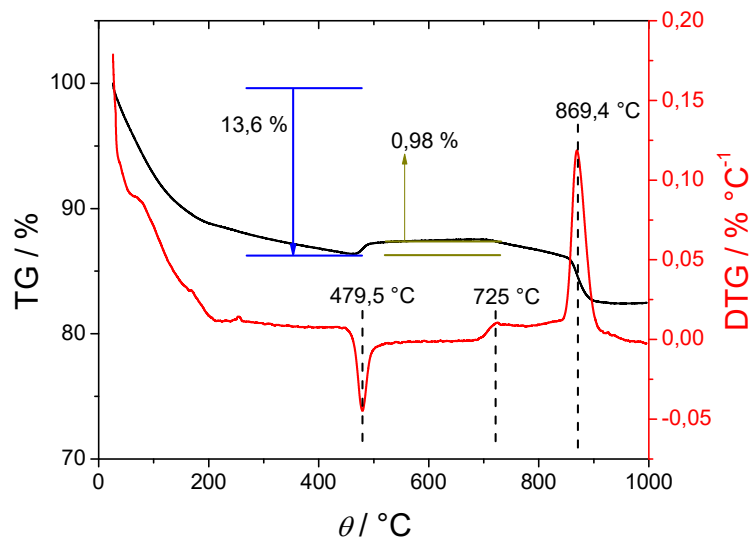


**FIGURA D1** – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) obtida, a uma taxa de  $10\text{ °C min}^{-1}$  e em atmosfera de ar para o produto da síntese S13 ( $\theta = 140\text{ °C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ ,  $V_{\%} = 60\%$ ).

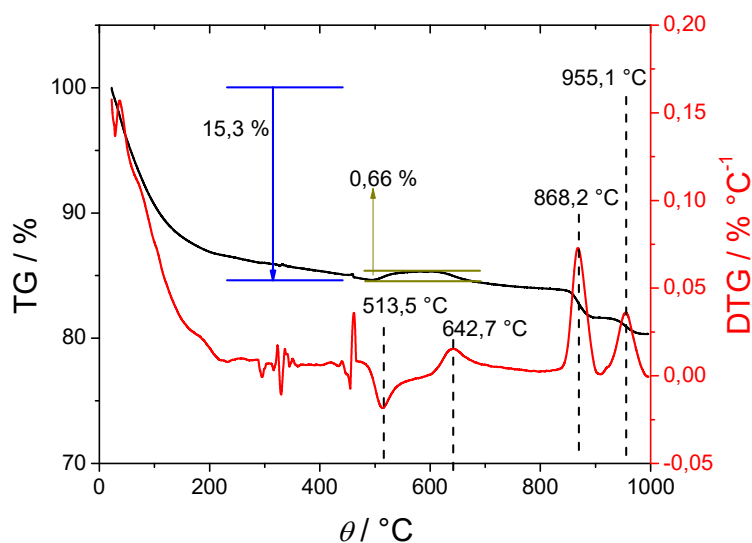


**FIGURA D2** – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) obtida, a uma taxa de  $10\text{ °C min}^{-1}$  e em atmosfera de ar para o produto da síntese S17 ( $\theta = 160\text{ °C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ ,  $V_{\%} = 60\%$ ).

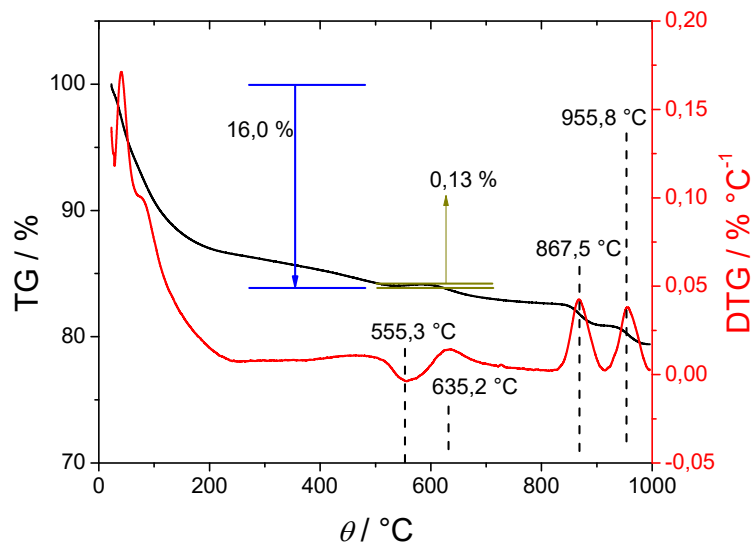




**FIGURA D3** – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) obtida, a uma taxa de  $10\text{ °C min}^{-1}$  e em atmosfera de ar para o produto da síntese S22 ( $\theta = 100\text{ °C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ ,  $V\% = 80\%$ ).



**FIGURA D4** – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) obtida, a uma taxa de  $10\text{ °C min}^{-1}$  e em atmosfera de ar para o produto da síntese S23 ( $\theta = 140\text{ °C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ ,  $V\% = 80\%$ ).



**FIGURA D5** – Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) obtida, a uma taxa de  $10\text{ °C min}^{-1}$  e em atmosfera de ar para o produto da síntese S24 ( $\theta = 160\text{ °C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ ,  $V\% = 80\%$ ).

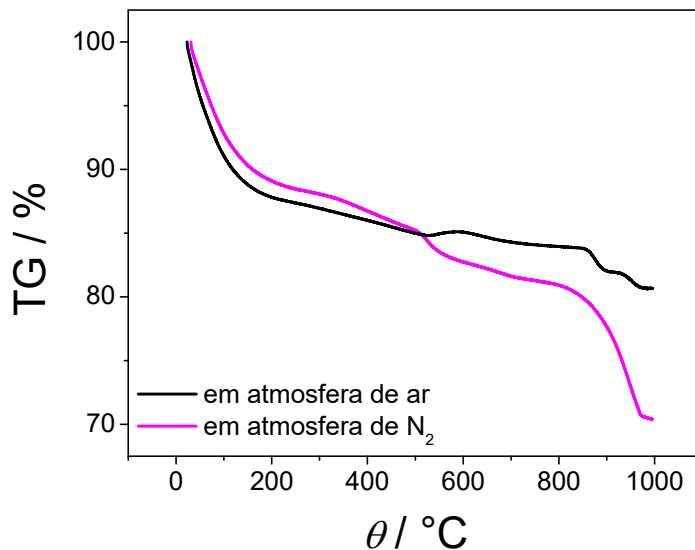
**TABELA D1** – Massa de cada síntese utilizada nas medidas de TG e resumo dos dados coletados, como temperatura de decomposição do  $\text{MnO}_2$  a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e porcentagem de massa ganha oriunda da oxidação.

Síntese	$m / \text{mg}$	$\theta^* / \text{°C}$	$\theta^{**} / \text{°C}$	$\% \text{O}_2$
S09	5,944	863,4	927,8	0,86
S13	4,807	870,1	953,6	0,64
S17	6,024	874,5	950,5	0,30
S29	4,709	725,0	869,4	0,98
S23	6,079	868,2	955,1	0,66
S24	8,847	867,5	955,8	0,13

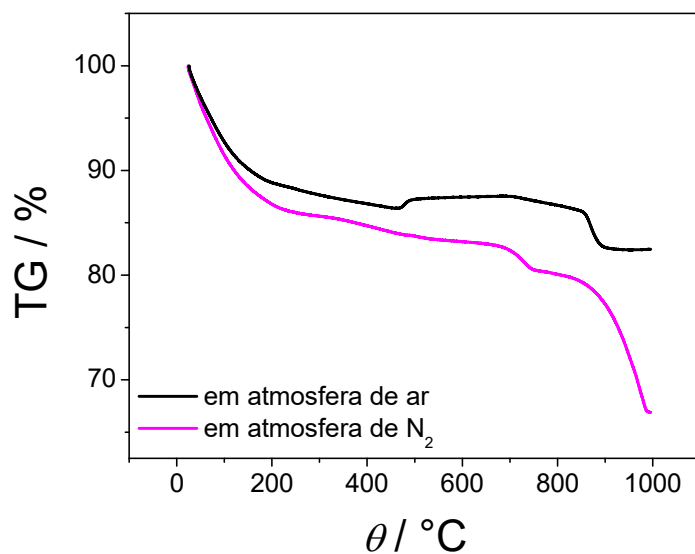
\*  $\text{MnO}_2$  a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; \*\*  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$

## Apêndice E

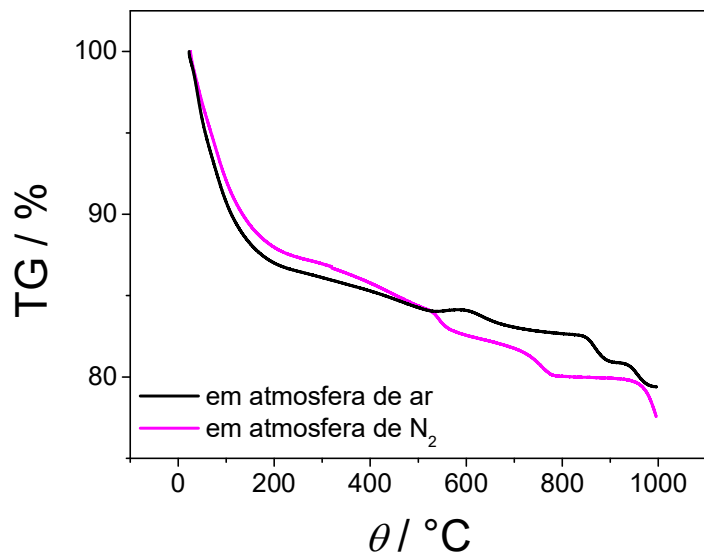
Apresentam-se aqui comparações entre as medidas de TG realizadas em diferentes atmosferas (ar e de N<sub>2</sub>).



**FIGURA E1** – Análise termogravimétrica (TG) obtida, a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e em atmosfera de ar e de N<sub>2</sub> para o produto da síntese S17 ( $\theta = 160$  °C,  $t = 10$  min,  $V_{\%} = 60$  %).



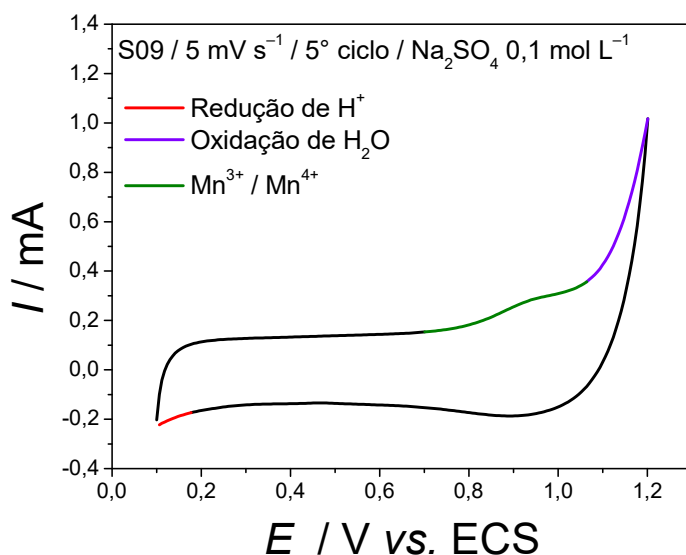
**FIGURA E2** – Análise termogravimétrica (TG) obtida, a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e em atmosfera de ar e de N<sub>2</sub> para o produto da síntese S22 ( $\theta = 100$  °C,  $t = 10$  min,  $V_{\%} = 80$  %).



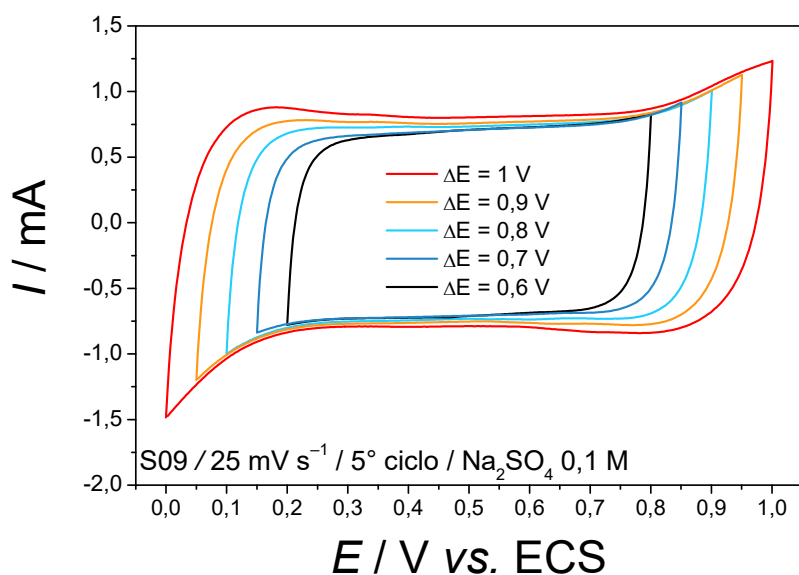
**FIGURA E3** – Análise termogravimétrica (TG) obtida, a uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e em atmosfera de ar e de  $N_2$  para o produto da síntese S24 ( $\theta = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$ ,  $V_{\%} = 80\text{ }\%$ ).

## Apêndice F

Com alguns testes de VC foi possível verificar melhor as regiões onde ocorre o processo de oxidação da água e a reação de oxi-redução do  $\text{MnO}_2$  (FIGURA H1), bem como o aumento da corrente na região catódica com  $E_i$  menores que 0,1 V (FIGURA H2), sendo que a partir destes testes é que a avaliação na secção 4.3.4 foi realizada.



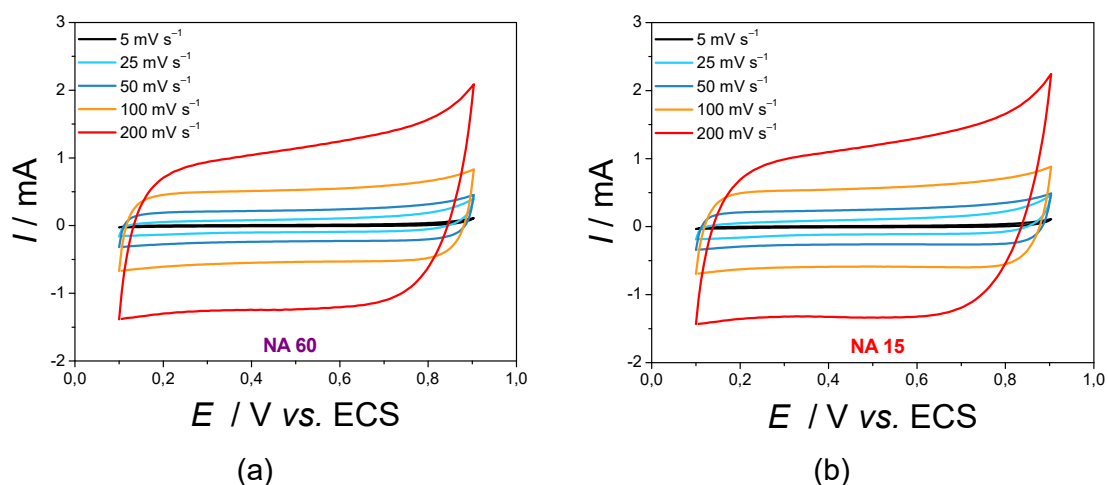
**FIGURA F1:** Voltametria cíclica (5° ciclo) obtida, a 5 mV s<sup>-1</sup>, para um eletrodo de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S9) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> com  $E_f = 1,2$  V.



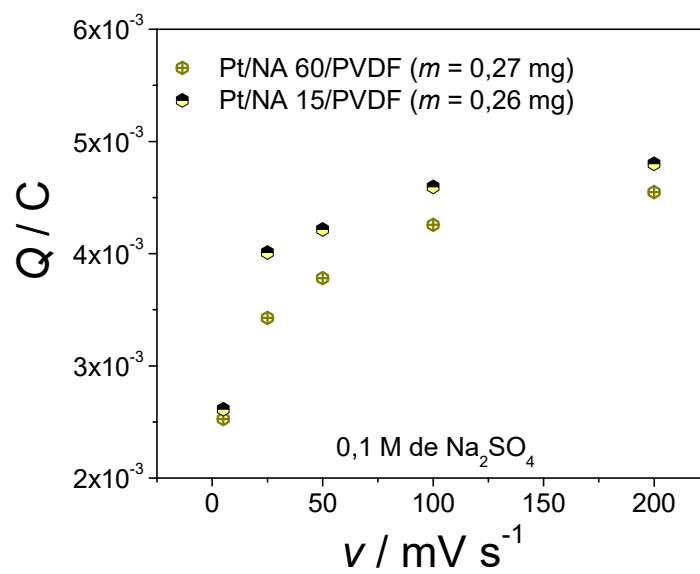
**FIGURA F2:** Perfis de VC para um eletrodo de  $\text{MnO}_2$  (produzido na síntese S9) com diferentes valores de  $E_i$  e  $E_f$ .

## Apêndice G

Medidas de VC foram realizadas com eletrodos preparados com os dois tipos de NA (15 e 60) com PVDF sobre platina. Os eletrodos foram confeccionados pela metodologia de gotejamento e rotação e a configuração da célula eletroquímica foi a mesma utilizada para as outras medidas eletroquímicas relatadas nessa dissertação. Dessas medidas constatou-se o perfil retangular indicando um comportamento capacitivo, provavelmente oriundo da formação da DCE, dessas análises foi possível também verificar que a  $Q$  acumulada pelo NA 15 é, na média, **10 %** maior do que aquela acumulada pelo NA 60.



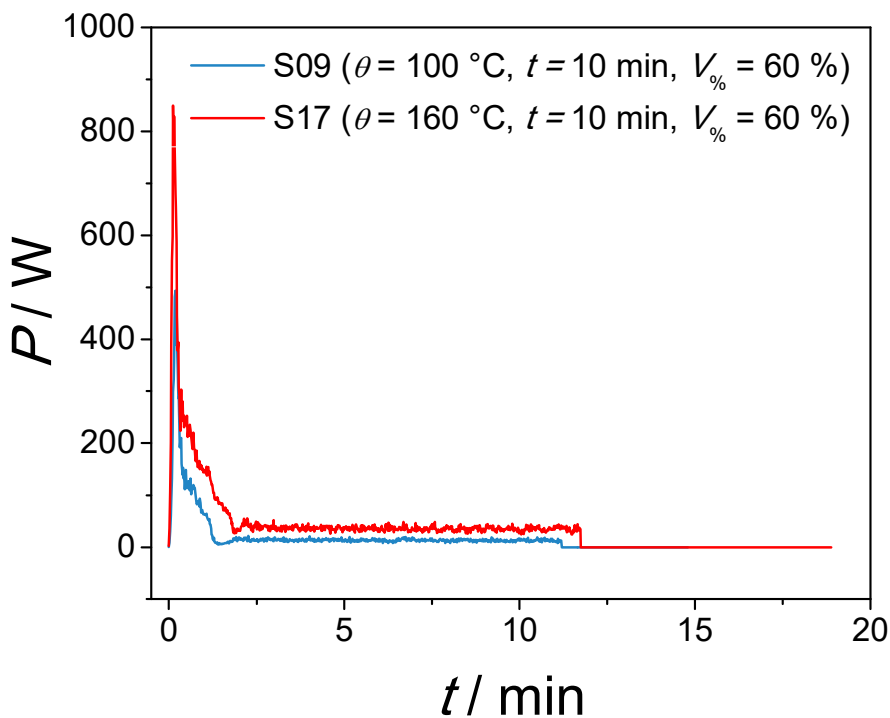
**FIGURA G1** – Voltametrias cíclicas (10<sup>o</sup> ciclo) obtidas em diferentes velocidades de varredura de potenciais para um eletrodo de (a) NA 60 e (b) N15 ambos em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.



**FIGURA G2** – Carga ( $Q$ ) acumulada durante as VC realizadas em diferentes velocidades de potenciais para dois eletrodos contendo NA 60 e NA 15.

## Apêndice H

Durante o processo de síntese, utilizando o equipamento que aquece o frasco reacional com micro-ondas, tal equipamento registra (além da temperatura e pressão) a potência ao longo do tempo (FIGURA G1) e é por meio desses dados que as energias (áreas sob as curvas), em cada caso, podem ser estimadas e comparadas uma com a outra.

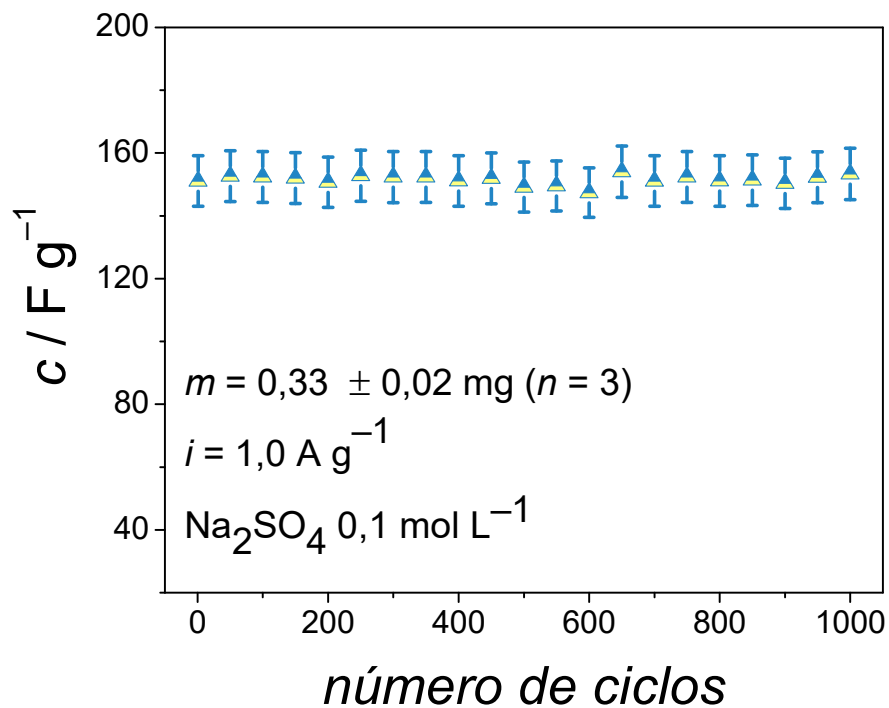


**FIGURA H1:** Potência registrada ao longo do tempo de reação e resfriamento para as sínteses S17 ( $\theta = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$  e  $V_{\%} = 60\%$ ) e S09 ( $\theta = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{ min}$  e  $V_{\%} = 60\%$ ).



**Apêndice I**

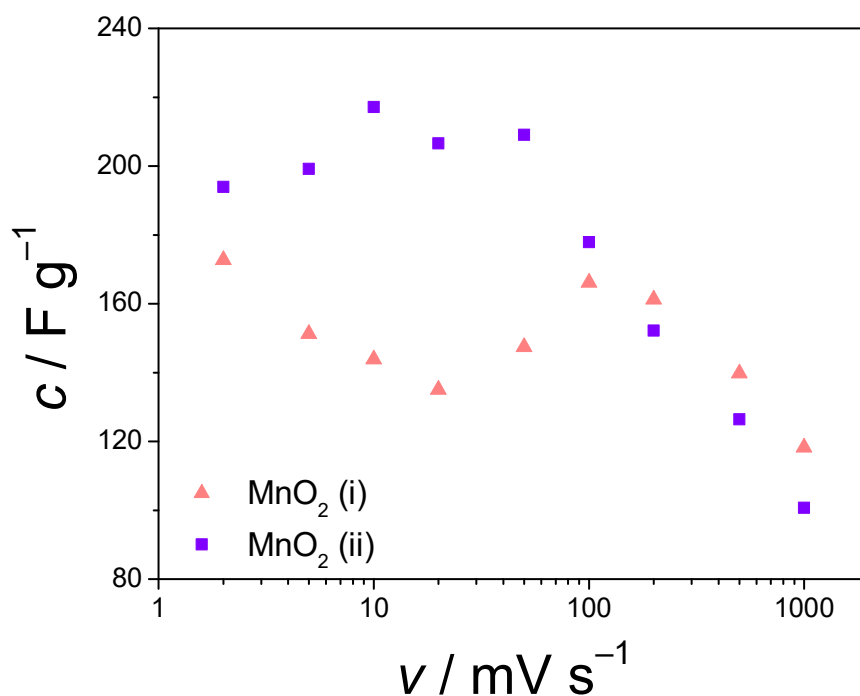
Nos testes de CD a  $1 \text{ A g}^{-1}$  testes em triplicatas foram realizados, onde na média os valores de  $c$  apresentaram valores praticamente constante ao longo dos 1000 ciclos.



**FIGURA I1:** Estudo em triplicata da variação da  $c$  ao longo de 1000 ciclos utilizando  $E_i = 0,1 \text{ V}$  e  $E_f = 0,9 \text{ V}$  para eletrodos confeccionados com o material as síntese S9.

## Anexo A

Como mencionado, no trabalho de WEI *et al.* (2008) é registrado uma variação de  $c$  com  $v$  (FIGURA A1) não usual como em outros trabalhos, mas que é muito similar ao que foi também verificado para os eletrodos nesse trabalho. Além de apresentar os dados de tais autores, descreve-se aqui que tais  $\text{MnO}_2$  foram sintetizados via deposição eletroquímica, sendo apresentado aqui dois casos: (i) síntese em solução de  $\text{MnSO}_4$  ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e EDTA ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ), (ii)  $\text{MnSO}_4$  ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e citrato de sódio ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ). Em ambos os casos as soluções eram agitadas com barras magnéticas (300 rpm) e tinham as mesmas condições de síntese  $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$  (sobre eletrodo de platina),  $\text{pH} = 7,0$  e  $\theta = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ . No caso, o  $\text{MnO}_2$  obtido pela solução (ii) é que apresenta um comportamento mais similar com o que foi verificado neste presente trabalho.



**FIGURA A1:** Variação da capacitância específica com a velocidade de varredura para os dióxidos de manganês obtidos por WEI *et al.* (2008), sendo que as soluções utilizadas durante as sínteses foram (i)  $\text{MnSO}_4$  ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e EDTA ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) e (ii)  $\text{MnSO}_4$  ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e citrato de sódio ( $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ).