

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

**“SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E  
CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE MANGANÊS PARA  
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO  
DE ENERGIA”**

**João Pedro da Silva\***

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA

**Orientadora: Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586s Silva, João Pedro da  
Síntese assistida por micro-ondas e caracterização de óxidos de manganês para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia / João Pedro da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
233 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Síntese assistida por micro-ondas. 2. Baterias de íons lítio. 3. Supercapacitores. 4. LiMn2O4. 5. Mn3O4. I. Título.



---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato João Pedro da Silva, realizada em 15/12/2015:

---

Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha  
UFSCar

---

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas  
UFES

---

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral  
UFU

---

Prof. Dr. Neriso Bocchi  
UFSCar

---

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta  
UFSCar

*Com amor e carinho, dedico este trabalho a  
minha esposa Natália.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente expresso minha gratidão a Deus por me dar paciência, sabedoria e discernimento, para poder concluir este trabalho.

Agradeço de maneira especial à minha orientadora Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio, que me acolheu no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) e me acompanha desde de a minha iniciação na ciência. Agradeço-a pela amizade, incentivos, críticas e ensinamentos, que contribuíram e continuam contribuindo para o meu amadurecimento pessoal e profissional.

Agradeço ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi e ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho, pela amizade, pelas conversas na hora do cafezinho e pela prontidão e disponibilidade em sanar eventuais dúvidas de química.

Agradeço a todos os colegas de laboratório pela disposição em ajudar e pela troca de conhecimento durante discussões dos mais variados temas.

Em particular agradeço os meus amigos Rogério e Kallyni, que me ajudaram em diversas situações, sempre com grande disposição.

Agradeço de maneira muito especial aos meus pais João Roberto e Luzia e aos meus irmãos Arthur, Sabrina e Mariane, pelo amor, carinho e apoio em todos os momentos da minha vida.

Agradeço à minha esposa Natália por todo amor, carinho e compreensão.

Agradeço a todos os funcionários e técnicos do DQ e de outros departamentos pela a ajuda concedida. Agradeço também ao pessoal da secretaria do PPGQ pela prontidão e disposição em ajudar.

Deixo aqui também meu agradecimento aos meus colegas de trabalho, docentes e amigos do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, agradeço pelo apoio e pelas facilidades concedidas durante o período em que realizei este trabalho.

Por fim, expresso meu agradecimento a todos os meus familiares e amigos que não foram citados, mas que também são pessoas de grande importância em minha vida.

Agradeço ao CNPq o apoio financeiro.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1** – Materiais propostos para serem produzidos por síntese de estado sólido assistida por micro-ondas. .... 42
- Tabela 4.1** – Informações cristalográficas obtidas para os diferentes óxidos de manganês, utilizando o método de refinamento de Rietveld, e parâmetros de rede dos padrões cristalográficos do  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ . .... 76
- Tabela 4.2** – Informações cristalográficas obtidas para o  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados, e para  $LiMn_2O_4$  comercial, todos obtidos através de análises de DRX utilizando o método de refinamento de Rietveld. .... 116
- Tabela 4.3** – Raio iônico no cristal ( $r_c$ ) e efetivo ( $r_{ef}$ ) de  $Mn^{3+}$ ,  $O^{2-}$  e dos íons dopantes do manganato de lítio. .... 118
- Tabela 4.4** – Estimativa do comprimento de possíveis ligações entre cátions e ânions, presentes na estrutura cristalina do manganato de lítio e seus derivados dopados. .... 119
- Tabela 4.5** – Valores de  $w$  obtidos em duplicata para  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ . .... 126
- Tabela 4.6** – Valores de  $w$  obtidos em duplicata para  $LiMn_2O_4$  e para todos os derivados dopados. .... 127
- Tabela 4.7** – Valores de  $N_{ox}$  (Mn) calculados para o  $LiMn_2O_4$  e para todos os derivados dopados. .... 128

<b>Tabela 4.8</b> – Resultados obtidos para a análise da quantidade de manganês no material de eletrodo. ....	175
<b>Tabela 4.9</b> – Resultados de massa eletroativa e capacidades específicas corrigidas após a análise química do material de eletrodo. ....	176
<b>Tabela 4.10</b> – Fração em massa da fase espinélio, obtida pela análise de DRX, para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ comercial e para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ produzido pela síntese assistida por micro-ondas. ....	177
<b>Tabela 4.11</b> – Fração em massa da fase espinélio, obtida pela análise de DRX, para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e para os demais materiais produzidos pela síntese assistida por micro-ondas. ....	182
<b>Tabela 4.12</b> – Valores do número de oxidação médio do Mn e da capacidade específica de eletrodos confeccionados com os diferentes materiais sintetizados por radiação de micro-ondas, utilizando densidade de corrente de $30 \text{ mA g}^{-1}$ ( $C / 5$ ) nos testes de carga e descarga. ....	182

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** – Comparação entre a potencia específica e a energia específica para os supercapacitores e outros sistemas secundários de armazenamento de energia (adaptado de DAVOGLIO, 2009). ..... 02
- Figura 1.2** – Arranjo esquemático dos três tipos de supercapacitores. **A**: material de eletrodos, **B**: eletrólito, e **C**: coletor de corrente. .... 03
- Figura 1.3** – Comparação entre as densidade gravimétrica de energia e a densidade volumétrica de energia para diferentes sistemas secundários de armazenamento de energia (adaptado de MANTHIRAM, 2009). ..... 11
- Figura 1.4** – Intervalo de potencial elétrico *vs.*  $\text{Li} / \text{Li}^+$  de alguns compostos de intercalação de lítio (adaptado de MANTHIRAM, 2009). ..... 13
- Figura 1.5** – Estrutura espacial do espinélio de manganês e lítio (adaptado de XIA & YOSHIO, 2009). ..... 15
- Figura 1.6** – Perfil voltamétrico característico do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , em solução de  $\text{LiClO}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em EC/DMC 50 % *V/V* (adaptada de SILVA, 2011). ..... 16
- Figura 1.7** – Mudança de arranjo cúbico para tetragonal ocasionado pelo efeito Jahn-Teller e inserção de lítio na região de 3 V (adaptado de MANTHIRAM, 2009). ..... 18
- Figura 1.8** – Espectro eletromagnético da luz e a perturbação gerada na matéria, de acordo com a absorção de energia em diferentes intervalos de frequência e comprimento de onda (adaptado de HAYES, 2002). ..... 23

<b>Figura 1.9</b> – Propagação de uma onda eletromagnética no espaço (HAYES, 2002). .....	24
<b>Figura 1.10</b> – Propagação das micro-ondas em diferentes tipos de materiais, caracterizados pelas suas interações com as mesmas (adaptado de KATZ, 1992). .....	29
<b>Figura 3.1</b> – (a) Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado na síntese eletroquímica do MnO <sub>2</sub> ; (b) detalhamento da célula eletroquímica utilizada. ....	38
<b>Figura 3.2</b> – Esquema ilustrando a montagem da cavidade de aquecimento, composta de: (A) placa de SiC, como susceptor de micro-ondas; (B) cadinho constituído de 98% zircônia - 2% ítria, usado como suporte reacional; (C) bastões de alumina, responsáveis por fixar as paredes da cavidade de aquecimento; (D) base, (E) paredes e (F) tampa, todos constituídos de 80% alumina - 20% zircônia (SILVA et al., 2014). ....	40
<b>Figura 3.3</b> – Aparato experimental utilizado no tratamento mecânico do Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e seus derivados dopados, produzidos por síntese assistida por micro-ondas: (1) conjunto de suporte e garra; (2) tubo de vidro contendo as esferas de porcelana e o material a ser desagregado; (3) agitador de tubos; (4) plataforma elevatória. ....	44
<b>Figura 3.4</b> – Aspecto visual de um eletrodo preparado com LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , negro de acetileno e PDVF (área do depósito ≈ 0,25 cm <sup>2</sup> ). ....	51

**Figura 3.5** – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos estudos voltamétricos e de carga e descarga do  $Mn_3O_4$ : (1) eletrodo de referência de Ag / AgCl /  $Cl^-$  (3 mol  $L^{-1}$ ); (2) placas de cobre, utilizadas como contato elétrico; (3) haste de Teflon®; (4) contra eletrodo de grafite; (5) eletrodo de trabalho contendo o material eletroativo; (6) recipiente de vidro (capacidade de 10 mL) contendo solução aquosa 0,1 mol  $L^{-1}$  de  $Na_2SO_4$ . ..... 52

**Figura 3.6** – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos estudos voltamétricos e de carga e descarga do  $LiMn_2O_4$  ou de seus derivados dopados; (1) hastes de aço, utilizadas como contatos; (2) tampa, feita de Teflon®; (3) eletrodo de trabalho contendo o material eletroativo; (4) contra eletrodo e eletrodo de referência de Li metálico; (5) recipiente de vidro (capacidade de 50 mL) contendo eletrólito orgânico. .... 54

**Figura 4.1** – Difratoograma de raios X obtido para o dióxido de manganês produzido eletroquimicamente. .... 60

**Figura 4.2** – Micrografias de MEV obtidas para o dióxido de manganês produzido eletroquimicamente, em aumentos de 10000x (a), 50000x (b) e 100000 (c) (Adaptado de SILVA, 2011). .... 61

**Figura 4.3** – Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial, obtida para o DME em atmosfera de ar estática, utilizando razão de aquecimento de 10  $^{\circ}C\ min^{-1}$ ..... 63

**Figura 4.4** – Termograma (em termos da função mássica  $f_m$ ) obtido para o  $MnO_2$  em atmosfera de ar estática, utilizando razão de aquecimento de 10  $^{\circ}C\ min^{-1}$ . .... 65

<b>Figura 4.5</b> – Aspecto visual de diferentes amostras de óxidos de Mn, obtidas a diferentes tempos de aquecimento em forno de microondas. ....	69
<b>Figura 4.6</b> – Difractogramas obtidos para os materiais a diferentes tempos de aquecimento por irradiação de micro-ondas. ....	70
<b>Figura 4.7</b> – Relação entre a temperatura e o tempo de irradiação por micro-ondas, obtido para duas diferentes configurações da cavidade de aquecimento: uma com apenas SiC e outra com SiC, cadinho e MnO <sub>2</sub> ; <b>(a)</b> diferença entre as temperaturas dos dois diferentes sistemas em função do tempo de irradiação por micro-ondas. ....	72
<b>Figura 4.8</b> – Refinamento de dados de difratometria de raios X, utilizando o método de Rietveld, obtidos para o Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>(a)</b> e para o Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <b>(b)</b> . ....	75
<b>Figura 4.9</b> – Micrografias de MEV obtidas para o Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <b>(a)</b> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <b>(b)</b> , ambos com aumento de 50000x. ....	77
<b>Figura 4.10</b> – Caracterização termogravimétrica obtida para o Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em atmosfera estática, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> ; <b>(a)</b> termograma do Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com a perda de massa expressa em forma de fração. ....	79
<b>Figura 4.11</b> – Caracterização termogravimétrica obtida para o Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em atmosfera estática, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	80
<b>Figura 4.12</b> – Arranjos experimentais utilizados em trabalhos anteriores <b>(a)</b> e atualmente <b>(b)</b> ; a numeração crescente representa a ordem da montagem dos mesmos. ....	83

<b>Figura 4.13</b> – Cadinho utilizado como suporte reacional em trabalhos anteriores (a), e cadinho utilizado no trabalho atual (b). .....	85
<b>Figura 4.14</b> – Difratomogramas obtidos para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizado a 3 e 5 min de irradiação de micro-ondas, utilizando o DME como precursor com massa de 50 mg.; ampliações dos difratogramas dos materiais obtidos a 5 min (a) e 3 min (b). .....	87
<b>Figura 4.15</b> – Difrátograma obtido para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizado a 5 min por irradiação de micro-ondas, utilizando DME como precursor e 150 mg de mistura reacional; ampliação do difratograma do material sintetizado a 5 min (a). ....	89
<b>Figura 4.16</b> – Difrátograma obtido a $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ , para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizado a 5 min por irradiação de micro-ondas, utilizando o DME como precursor e 150 mg de mistura reacional; ampliação do difratograma do material sintetizado a 5 min (a). .....	90
<b>Figura 4.17</b> – Difrátograma obtido para o material resultante da síntese assistida por micro-ondas empregando o DME como material de partida e duas etapas de aquecimento de 2,5 min. ....	92
<b>Figura 4.18</b> – Termogramas obtidos para misturas reacionais contendo: (a) $\text{DME} + \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (b) e $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; ambas as medidas foram realizadas a taxa de $10^\circ \text{ min}^{-1}$ e atmosfera estática de ar. ....	95
<b>Figura 4.19</b> – Termograma e curva de DTA obtidas para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizado por radiação de micro-ondas, registradas utilizando taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ min}^{-1}$ e atmosfera estática de ar. ....	97

<b>Figura 4.20</b> – Difratoograma obtido para material resultante da síntese assistida por micro-ondas empregando o $Mn_3O_4$ como material de partida e tempo de aquecimento de 2,5 min. ....	100
<b>Figura 4.21</b> – Difratoograma obtido a baixa velocidade de varredura ( $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ ), para $LiMn_2O_4$ sintetizado a 2,5 min por irradiação de micro-ondas, utilizando $Mn_3O_4$ como precursor e 150 mg de mistura; ampliação do difratograma do material sintetizado a 2,5 min <b>(a)</b> . ....	101
<b>Figura 4.22</b> – Difratoograma obtido a baixa velocidade de varredura ( $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ ) para o $LiMn_2O_4$ obtido comercialmente; ampliação do difratograma do manganato de lítio comercial <b>(a)</b> . ....	102
<b>Figura 4.23</b> – Resultados das análises espectroscópicas por FTIR <b>(a)</b> e Raman <b>(b)</b> para o $Mn_3O_4$ , sintetizado por irradiação de micro-ondas. ....	105
<b>Figura 4.24</b> – Comparação dos difratogramas obtidos para o $Mn_3O_4$ antes e depois de 30 min de tratamento mecânico (TM = tratamento mecânico). ....	107
<b>Figura 4.25</b> – Micrografias de MEV obtidas para o $Mn_3O_4$ , antes do tratamento mecânico: <b>(a)</b> 1000 x e <b>(b)</b> 10000 x, e após tratamento mecânico: <b>(c)</b> 1000 x e <b>(d)</b> 10000 x. ....	108
<b>Figura 4.26</b> – Estimativa do tamanho de partícula obtida para o $Mn_3O_4$ após tratamento mecânico, utilizando micrografias de 3 diferentes regiões da amostra, denominadas como região <b>a</b> , <b>b</b> e <b>c</b> .; em cada região foram contadas aleatoriamente 50 partículas. ....	110

<b>Figura 4.27</b> – Difractogramas obtidos a $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ para os materiais produzidos utilizando radiação de micro-ondas. ....	112
<b>Figura 4.28</b> – Ampliação dos difratogramas da <b>Fig. 4.27</b> , obtidos para os materiais produzidos utilizando radiação de micro-ondas. ....	114
<b>Figura 4.29</b> – Representação esquemática da estrutura molecular do complexo $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$ . ....	124
<b>Figura 4.30</b> – Espectro de absorção na região do visível, obtido para o complexo $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$ em solução aquosa a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH} \approx 5$ . ....	124
<b>Figura 4.31</b> – Caracterizações espectroscópicas por FTIR <b>(a)</b> e Raman <b>(b)</b> , obtidas para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e seus derivados dopados sintetizados usando 2,5 min de irradiação de micro-ondas e o $\text{Mn}_3\text{O}_4$ como precursor: <b>(1)</b> $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , <b>(2)</b> $\text{LiMn}_{1,98} \text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , <b>(3)</b> $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , <b>(4)</b> $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ , <b>(5)</b> $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90} \text{S}_{0,10}$ . ....	134
<b>Figura 4.32</b> –Micrografias de MEV obtidas para $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , produzido a 2,5 min por irradiação de micro-ondas, sem tratamento mecânico: 5000 x <b>(a)</b> e 10000 x <b>(b)</b> , e após 30 min de tratamento mecânico: 5000 x <b>(c)</b> e 10000 x <b>(d)</b> . ....	137
<b>Figura 4.33</b> – Estimativa do tamanho de partícula obtida para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ após tratamento mecânico, utilizando micrografias de 3 diferentes regiões da amostra, denominadas regiões <b>a</b> , <b>b</b> e <b>c</b> ; em cada região foram contadas aleatoriamente 50 partículas. ....	139
<b>Figura 4.34</b> – Micrografias de MEV obtidas em aumentos de 5000 x <b>(a)</b> e 10000 x <b>(b)</b> , para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ de procedência comercial. ....	140

<b>Figura 4.35</b> – Micrografias de MEV obtidas para $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ e $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , em aumentos de 1000 x, acompanhadas das imagens de mapeamento de seus respectivos elementos dopantes. ....	141
<b>Figura 4.36</b> – Micrografias de MEV obtidas para $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ e $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ , em aumentos de 1000 x, acompanhadas das imagens de mapeamento de seus respectivos elementos dopantes. ....	142
<b>Figura 4.37</b> – Perfis voltamétricos obtidos a $50 \text{ mV s}^{-1}$ em solução aquosa de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para $\text{Mn}_3\text{O}_4$ sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico; o eixo das ordenadas corresponde à densidade de corrente mássica ( $i$ ), dada pela razão entre a corrente elétrica ( $I$ ) e a massa de material eletroativo ( $m = 0,42 \text{ mg}$ ). ....	145
<b>Figura 4.38</b> – Perfis voltamétricos em diferentes ciclos a $50 \text{ mV s}^{-1}$ e em solução aquosa de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidos para $\text{Mn}_3\text{O}_4$ sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico; massa de material eletroativo igual a $0,42 \text{ mg}$ . ....	147
<b>Figura 4.39</b> – Perfis voltamétricos obtidos a $10 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução aquosa de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e diferentes intervalos de potencial, para $\text{Mn}_3\text{O}_4$ sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico; massa de material eletroativo igual a $0,42 \text{ mg}$ . ....	149
<b>Figura 4.40</b> – Voltamograma obtido a $10 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução aquosa de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para $\text{Mn}_3\text{O}_4$ sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico, apresentado em função do tempo ao invés do potencial. ....	150

<b>Figura 4.41</b> – Dependência da capacitância específica com a velocidade de varredura, para o $\text{Mn}_3\text{O}_4$ sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico, em dois intervalos de potencial diferentes; todos os resultados de $C_{\text{esp}}^*$ foram obtidos após 1000° ciclos voltamétricos realizados com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . .....	152
<b>Figura 4.42</b> – Variação da capacitância específica com o número de ciclos voltamétricos, obtida para $\text{Mn}_3\text{O}_4$ sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido ou não a tratamento mecânico. As análises voltamétricas foram realizadas a $50 \text{ mV s}^{-1}$ e em um intervalo de potencial de 0,8 V. TM = tratamento mecânico. ....	153
<b>Figura 4.43</b> – Perfil de carga e descarga obtido para o $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , em condições galvanostáticas; $m = 0,49 \text{ mg}$ e $i_{\text{carga}} = i_{\text{descarga}}$ . ....	156
<b>Figura 4.44</b> – Perfis de descarga obtidos para $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a diferentes densidades de corrente; $i_{\text{carga}} = i_{\text{descarga}}$ . ....	156
<b>Figura 4.45</b> – Capacitâncias específicas obtidas para $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a diferentes densidades de corrente. ....	157
<b>Figura 4.46</b> – Queda ôhmica apresentada pelo $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a diferentes densidades de corrente. ....	158
<b>Figura 4.47</b> – (a) Testes de carga e descarga a $1 \text{ A g}^{-1}$ mostrando a dependência da capacitância específica com a massa de material eletroativo para três diferentes eletrodos constituídos de $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; (b) variação nos valores de capacitância específica obtidos observados no 100° ciclo. ....	160

- Figura 4.48** – Comparação da queda ôhmica do material de eletrodo contendo  $Mn_3O_4$ , determinada para dois diferentes ciclos de carga e descarga, ambos realizados a  $1 A g^{-1}$  ..... 161
- Figura 4.49** – Estudo da estabilidade eletroquímica do  $Mn_3O_4$ , analisando-se a variação da capacitância específica e da queda ôhmica no decorrer de ciclos de carga e descarga, realizados a  $1 A g^{-1}$ ;  $m_{\text{eletrodo}} = 0,31 \text{ mg}$  e  $EC \approx 100 \%$ . ..... 162
- Figura 4.50** – Perfil voltamétrico do  $LiMn_2O_4$  produzido a 2,5 min de irradiação de micro-ondas, a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de  $LiClO_4 1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC/DMC 50 %  $V/V$ ; o eixo das ordenadas corresponde à densidade de corrente, dada pela razão entre a corrente elétrica ( $I$ ) e a massa de material eletroativo ( $m = 0,51 \text{ mg}$ ). ..... 166
- Figura 4.51** – Perfil voltamétrico de um  $LiMn_2O_4$  comercial, a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de  $LiClO_4 1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC/DMC 50 %  $V/V$ ; o eixo das ordenadas corresponde à densidade de corrente, dada pela razão entre a corrente elétrica ( $I$ ) e a massa de material eletroativo ( $m = 1,01 \text{ mg}$ ). .....168
- Figura 4.52** – Perfis de carga e descarga obtidos para **(a)**  $LiMn_2O_4$  sintetizado a 2,5 min por irradiação de micro-ondas, e **(b)**  $LiMn_2O_4$  de procedência comercial. ....169
- Figura 4.53** – Perfis de descarga obtidos para  $LiMn_2O_4$  sintetizado a 2,5 min por irradiação de micro-ondas, a diferentes densidades de corrente. ....172
- Figura 4.54** – Estudo da estabilidade eletroquímica para  $LiMn_2O_4$  de procedência comercial, e para  $LiMn_2O_4$  sintetizado por micro-ondas com e sem tratamento mecânico (TM); em todos os casos  $EC \approx 100 \%$ . ....179

**Figura 4.55** – Perfis cronopotenciométricos de carga e descarga obtidos a  $C / 5$  para os diferentes materiais produzidos por síntese assistida por micro-ondas: **(1)**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , **(2)**  $\text{LiGa}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  **(3)**  $\text{LiAl}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ , **(4)**  $\text{LiGa}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$ , e **(5)**  $\text{LiAl}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$ . .....181

**Figura 4.56** – Estudo da estabilidade eletroquímica no decorrer de ciclos de carga e descarga, obtido para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados sintetizados por micro-ondas: **(1)**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , **(2)**  $\text{LiGa}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  **(3)**  $\text{LiAl}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ , **(4)**  $\text{LiGa}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$ , e **(5)**  $\text{LiAl}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$ . Em todos os casos  $EC \approx 100 \%$ . .....184

**Figura 4.57** – Estabilidade eletroquímica em testes de carga e descarga para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial e o sintetizado neste trabalho; em ambos os casos  $EC \approx 100 \%$ . .....187

## RESUMO

SÍNTESE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE MANGANÊS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA. Os óxidos  $Mn_3O_4$ ,  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados,  $LiMn_{1,98}Ga_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$ ,  $LiMn_{1,90}Ga_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$ ,  $LiMn_{1,98}Al_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$  e  $LiMn_{1,90}Al_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$  foram produzidos por uma rota de síntese diferenciada, a síntese de estado sólido assistida por micro-ondas.  $Mn_3O_4$  foi produzido a partir de  $\epsilon$ - $MnO_2$ , sintetizado eletroliticamente, usando aquecimento por irradiação de micro-ondas durante 5 min. Para  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados, misturas sólidas contendo  $LiOH.H_2O$  e  $\epsilon$ - $MnO_2$ , ou  $LiOH.H_2O$  e  $Mn_3O_4$ , foram irradiadas por micro-ondas por tempos que variaram entre 3 e 5 min. Os precursores de síntese e os produtos finais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG), análise termogravimétrica diferencial (DTA), espectroscopias no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Raman, e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para o  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados, resultados de DRX mostraram que as melhores condições de síntese foram alcançadas ao se utilizar  $Mn_3O_4$  como precursor, 150 mg de mistura reacional e tempo de síntese de 2,5 min. Quantificados por DRX, os materiais apresentaram fases secundárias, resultando em percentuais em massa para a fase  $LiMn_2O_4$  entre 81 e 93% para os materiais dopados, e de 92% para o material não dopado. Para comparação, um material de procedência comercial foi submetido à mesma análise, resultando em 93% para a fase  $LiMn_2O_4$ . Caracterizações eletroquímicas dos produtos  $Mn_3O_4$  e  $LiMn_2O_4$  foram realizadas por voltametria cíclica e testes galvanostáticos de carga e descarga, com eletrodos constituídos de 85% óxido/10% negro de acetileno/5% PVDF. Testado como supercapacitor, o  $Mn_3O_4$ , com partículas de tamanho médio de 350 nm, forneceu capacitância específica de  $206\text{ F g}^{-1}$  e considerável estabilidade eletroquímica, com retenção

de carga de  $\approx 60\%$  ao final de 5000 ciclos de carga e descarga. Testados como catodos de baterias de íons lítio, todos os óxidos litiados apresentaram perfis de carga e descarga característicos do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , com valores de capacidade específica entre 87 e 108  $\text{mA h g}^{-1}$ . Ao contrário do esperado, o material que apresentou melhor estabilidade eletroquímica foi o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  livre de dopantes, com retenção de carga de 76% ao final de 200 ciclos de carga e descarga.

## ABSTRACT

MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MANGANESE OXIDES FOR APPLICATION IN ENERGY STORAGE DEVICES. The oxides  $Mn_3O_4$ ,  $LiMn_2O_4$  and their doped derivatives,  $LiMn_{1,98}Ga_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$ ,  $LiMn_{1,90}Ga_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$ ,  $LiMn_{1,98}Al_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$  and  $LiMn_{1,90}Al_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$  were produced by means of an alternative route: the microwave-assisted solid-state synthesis.  $Mn_3O_4$  was produced from an electrolytically obtained  $\epsilon$ - $MnO_2$ , by using microwave heating for 5 min. For  $LiMn_2O_4$  and doped derivatives, solid mixtures of  $LiOH.H_2O$  and  $\epsilon$ - $MnO_2$ , or  $LiOH.H_2O$  and  $Mn_3O_4$  were microwave heated for varying times (3 to 5 min). The synthesis precursors and the final products were characterized by means of X-rays diffractometry (XRD), thermogravimetry (TG), differential thermogravimetric analysis (DTA), Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopies, and scanning electron microscopy (SEM). XRD results indicated that, for  $LiMn_2O_4$  and doped derivatives, the best synthesis conditions were achieved when using  $Mn_3O_4$  as the precursor, 150 mg of reaction mixture, and synthesis time of 2.5 min. Quantified by XRD analyses, the materials presented secondary phases resulting in 81 – 93% mass percentage of the  $LiMn_2O_4$  phase for the doped materials, and 92% for the non-doped material. For comparison, a commercial material was analyzed, resulting in 93% for the  $LiMn_2O_4$  phase. Electrochemical characterizations were performed for the produced  $Mn_3O_4$  e  $LiMn_2O_4$  by means of cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests, employing electrodes constituted by 85% oxide / 10% acetylene black / 5% PVDF. Tested as supercapacitor, the  $Mn_3O_4$ , having average size particles of 350 nm, furnished specific capacitance of  $206 \text{ F g}^{-1}$  and considerable electrochemical stability with charge retention of  $\approx 60\%$  after 5000 cycles of charge and discharge. Tested as lithium-ion battery cathodes, all the lithium manganese oxides presented charge-discharge profiles characteristic of

the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , furnishing specific capacity values in the range  $87 - 108 \text{ mA h g}^{-1}$ . Contrary to the expectations, the material presenting the best electrochemical stability was the non-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , with charge retention of 76% after 200 cycles of charge and discharge.

# SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>01</b>
1.1 – Supercapacitores .....	02
1.1.1 – $Mn_3O_4$ e sua aplicação como material de eletrodo em pseudocapacitores .....	06
1.2 – Baterias secundárias .....	09
1.2.1 – Baterias de lítio, íons lítio e compostos de intercalação	12
1.2.2 – Particularidades do $LiMn_2O_4$ .....	15
1.3 – Aspectos gerais sobre as micro-ondas e a sua interação com a matéria .....	22
1.4 – Síntese de materiais assistida por micro-ondas .....	29
<b>2 – OBJETIVOS .....</b>	<b>34</b>
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
3.1 – Síntese dos precursores empregados na produção do $LiMn_2O_4$ e seus derivados dopados .....	36
3.1.1 – Síntese do dióxido de manganês eletrolítico (DME) ....	36
3.1.2 – Sínteses de $Mn_2O_3$ e de $Mn_3O_4$ .....	39
3.2 – Síntese do $LiMn_2O_4$ e seus derivados dopados .....	41
3.3 – Estudo da temperatura no interior da cavidade de aquecimento .....	43
3.4 – Tratamento mecânico aplicado aos materiais eletroativos produzidos por radiação de micro-ondas .....	43
3.5 – Caracterização por difratometria de raios X (DRX) .....	45
3.6 – Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento de elementos químicos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) .....	46
3.7 – Caracterização por termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTA) .....	46

3.8 – Determinação do número de oxidação médio do Mn empregando espectrometria de absorção atômica (EAA) e espectrofotometria de absorção molecular (EAM) .....	47
3.9 – Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman .....	49
3.10 – Produção dos catodos de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e de LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e seus derivados dopados .....	50
3.11 – Caracterização eletroquímica dos materiais produzidos por radiação de micro-ondas .....	51
3.11.1 – Caracterização eletroquímica do Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	52
3.11.2 – Caracterização eletroquímica LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e seus derivados dopados .....	53
3.12 – Quantificação do LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> no material de eletrodo .....	55
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
4.1 – Síntese dos precursores empregados na produção do LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e seus derivados dopados .....	57
4.1.1 – Síntese e caracterização do DME .....	57
4.1.1.1 – Caracterização do DME por DRX .....	59
4.1.1.2 – Caracterização do DME por MEV.....	60
4.1.1.3 – Caracterização do DME por TG e DTA .....	62
4.1.2 – Síntese e caracterização de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	67
4.1.2.1 – Acompanhamento da síntese do Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> utilizando DRX .....	69
4.1.2.2 – Estudo da temperatura no interior da cavidade de aquecimento .....	71
4.1.2.3 – Caracterização de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por DRX .....	74
4.1.2.4 – Caracterização de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por MEV .....	77
4.1.2.5 – Caracterização de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> por TG e DTA .....	78

4.2 – Síntese do espinélio de manganês e lítio .....	81
4.2.1 – Otimização de síntese do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : massa da mistura reacional .....	85
4.2.2 – Otimização de síntese do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : tempo de irradiação por micro-ondas .....	91
4.2.3 – Otimização de síntese do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : precursor de síntese .....	93
4.3 – Caracterização física dos materiais produzidos utilizando radiação de micro-ondas .....	104
4.3.1 – Caracterização física do $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .....	104
4.3.1.1 – Caracterização espectroscópica por FTIR e Raman .....	104
4.3.1.2 – Influência do tratamento mecânico sobre a estrutura cristalina e morfologia do $\text{Mn}_3\text{O}_4$ obtido por radiação de micro-ondas .....	106
4.3.2 – Caracterização física de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e seus derivados dopados .....	111
4.3.2.1 – Caracterização cristalográfica por DRX .....	111
4.3.2.2 – Determinação do número de oxidação médio do Mn no $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e em seus derivados dopados .....	122
4.3.2.3 – Caracterização espectroscópica por FTIR e Raman .....	133
4.3.2.4 – Caracterização morfológicas por MEV e mapeamento de elementos químicos por EDX .....	136
4.4 – Caracterização eletroquímica dos materiais produzidos utilizando radiação de micro-ondas .....	144
4.4.1 – Caracterização eletroquímica do $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .....	144
4.4.1.1 – Caracterização voltamétrica do $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .....	144

4.4.1.2 – Testes galvanostáticos de carga e descarga aplicados ao $Mn_3O_4$ .....	154
4.4.2 – Caracterização eletroquímica do $LiMn_2O_4$ e seus derivados dopados .....	165
4.4.2.1 – Análise voltamétrica do $LiMn_2O_4$ .....	166
4.4.2.2 – Caracterização cronopotenciométrica do $LiMn_2O_4$ .....	168
4.4.2.3 – Quantificação da fase $LiMn_2O_4$ no material de eletrodo e correção dos valores de capacidade para o $LiMn_2O_4$ .....	173
4.4.2.4 – Análise da influência do tratamento mecânico sobre as propriedades eletroquímicas do $LiMn_2O_4$ .....	178
4.4.2.5 – Caracterização cronopotenciométrica dos derivados dopados do $LiMn_2O_4$ .....	180
4.4.2.6 – Estudo da estabilidade eletroquímica do $LiMn_2O_4$ e seus derivados dopados .....	183
<b>5 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>189</b>
5.1 – Conclusões sobre a síntese e caracterização do $Mn_3O_4$ .....	189
5.2 – Conclusões sobre a síntese e caracterização do $LiMn_2O_4$ e seus derivados dopados .....	190
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>194</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>211</b>

### 1 – INTRODUÇÃO

O aumento mundial da demanda energética é o maior impulsionador do desenvolvimento de fontes de energia alternativas e não convencionais, que apresentem elevadas potência e densidade energética (CHEN et al., 2014). Junto a isto, existe a necessidade que estas fontes de energia sejam amigáveis do ponto de vista ecológico. Cumprindo estes objetivos, com aplicações em diferentes áreas da sociedade, estão presentes as baterias, as células a combustível e os supercapacitores (WANG et al., 2012). Todos estes dispositivos convertem energia química em energia elétrica por meio de reações eletroquímicas.

As baterias e os supercapacitores são armazenadores de energia amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos, como telefones celulares, computadores portáteis, câmeras digitais, e até mesmo em veículos elétricos (CHEN et al., 2014). Capacitores têm a capacidade de fornecer grandes quantidades de energia em um curto intervalo de tempo, que chega a ser da ordem de poucos segundos. Já as baterias são geralmente carregadas e descarregadas em tempos da ordem de horas.

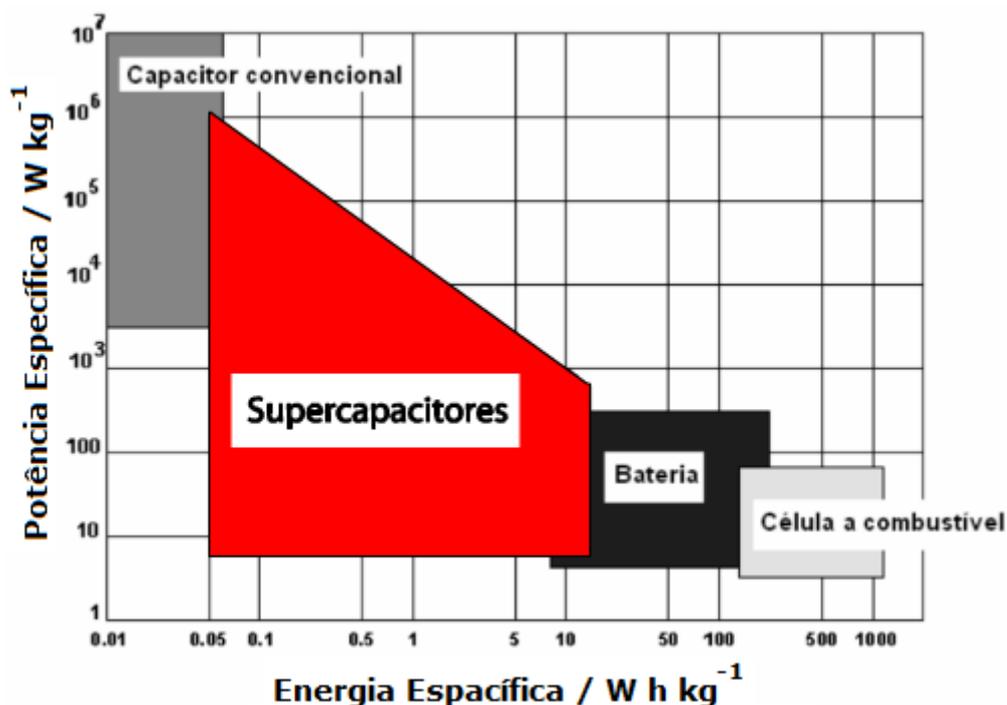
O presente trabalho contempla a síntese e caracterização de materiais com aplicações em eletrodos de baterias e supercapacitores. A metodologia de síntese utilizada na produção destes materiais é diferenciada e envolve a utilização de radiação de micro-ondas.

Sendo assim, o texto que segue traz uma breve introdução sobre os referidos sistemas de armazenamento de energia, contemplando tipos de materiais usualmente aplicados, algumas particularidades e métodos de produção. Também serão introduzidos alguns conceitos sobre radiação de micro-ondas, sua interação com a matéria e sua utilização na síntese de materiais.

## 1.1 – Supercapacitores

Os supercapacitores eletroquímicos vêm sendo amplamente estudados por décadas, devido a sua capacidade de aplicação em uma grande quantidade de dispositivos eletrônicos (WU, T., et al., 2013). O interesse nestes dispositivos vem aumentando ainda mais com a possibilidade da associação com baterias no uso em veículos elétricos (JIANG e KUCERNAK, 2002).

A Fig 1.1 mostra um diagrama comparativo entre potência específica e a energia específica para supercapacitores e outros dispositivos de armazenamento de energia. Para os supercapacitores, o diagrama apresenta uma ampla faixa de potencia específica e energia específica, superior às apresentadas para os demais dispositivos como capacitores convencionais, baterias e células a combustível.

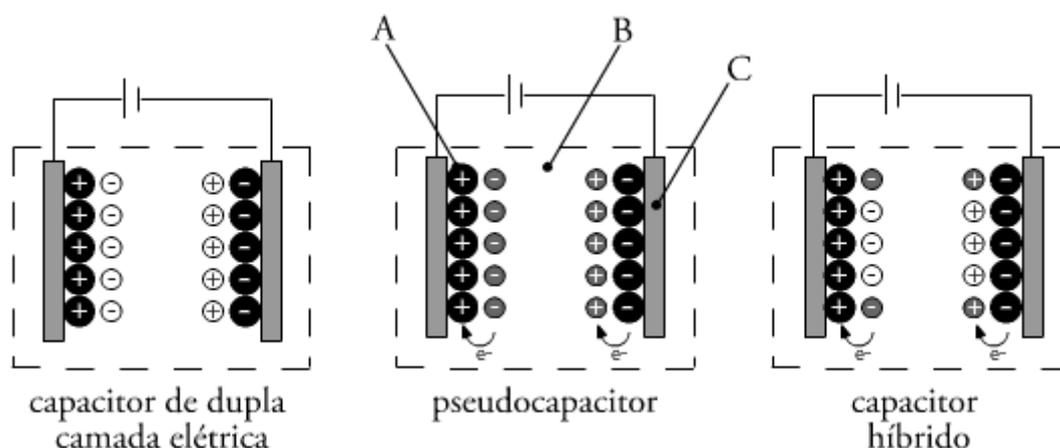


**Figura 1.1** – Comparação entre a potencia específica e a energia específica para os supercapacitores e outros sistemas secundários de armazenamento de energia (adaptado de DAVOGLIO, 2009).

Além disso, os supercapacitores apresentam vantagens sobre alguns sistemas convencionais usados em armazenamento de energia, pois estes dispositivos podem operar por uma infinidade de ciclos de carga e descarga em uma ampla faixa de temperatura (VANGARI et al., 2013).

Os supercapacitores são classificados em três tipos, de acordo com o mecanismo envolvido no processo de armazenamento de energia. Existem os capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, os pseudocapacitores e os dispositivos híbridos, formados pela combinação dos dois tipos citados anteriormente (VANGARI et al., 2013).

O primeiro tipo citado corresponde a capacitores que armazenam energia oriunda do alinhamento de cargas que ocorre na dupla camada elétrica, formada na interface entre a superfície do material de eletrodo e o eletrólito (WU, T., et al., 2013). Já os pseudocapacitores armazenam energia através da transferência de carga entre o material de eletrodo e espécies presentes no eletrólito, associada a reações de oxi-redução (VANGARI et al., 2013). No dispositivo híbrido o que ocorre é uma mescla dos dois processos comentados anteriormente. A **Fig. 1.2** apresenta um arranjo esquemático dos três diferentes tipos de supercapacitores.



**Figura 1.2** – Arranjo esquemático dos três tipos de supercapacitores. **A**: material de eletrodos, **B**: eletrólito, e **C**: coletor de corrente.

Para o arranjo de cargas na dupla camada elétrica a capacitância pode ser determinada pela expressão (WANG et al., 2012):

$$C^* = \frac{A \cdot \varepsilon}{l} \quad (1.1)$$

onde  $A$  corresponde à área do material de eletroativo,  $\varepsilon$  é permissividade elétrica do meio (no caso o eletrólito), e  $l$  a espessura da dupla camada elétrica. Neste tipo de dispositivo a capacitância é diretamente proporcional à área do material de eletrodo, e por este motivo são desejados materiais com elevada área superficial. Em geral, na confecção de capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, são utilizados materiais carbônicos que apresentam área superficial maior que  $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (JIANG e KUCERNAK, 2002). Entre estes materiais estão o carvão ativado, fibras e nanotubos de carbono (VANGARI et al., 2013).

No caso dos pseudocapacitores, a capacitância é dada pela razão entre a carga elétrica envolvida nos processos faradáicos ( $Q_f$ ) e a diferença de potencial ( $\Delta E$ ) aplicado sobre o dispositivo.

$$C^* = \frac{Q_f}{\Delta E} \quad (1.2)$$

Para o sistema híbrido a mesma equação pode ser usada. A única diferença é que a carga total armazenada no sistema tem uma fração oriunda de processos puramente capacitivos ( $Q_c$ ) e a outra fração é relativa aos processos redox. Em geral, todos os sistemas pseudocapacitivos apresentam comportamento híbrido, porém, o que ocorre na maioria dos casos, é que a carga faradáica é muito superior à carga capacitiva, o que faz com que a capacitância dependa praticamente da carga relacionada aos processos redox que ocorrem na superfície dos materiais eletroativos.

$$C^* = \frac{Q_c + Q_f}{\Delta E} \approx \frac{Q_f}{\Delta E} \quad (1.3)$$

Sistemas híbridos que apresentam grande percentual de carga capacitiva são os constituídos por compósitos contendo materiais carbônicos com elevada área superficial, como grafite, grafeno, ou outros, associados a materiais pseudocapacitivos.

O referido comportamento capacitivo está associado a materiais que apresentem reações redox rápidas e reversíveis. Neste tipo de material as reações ocorrem na superfície e na parte interior do material que está próxima à superfície (WANG et al., 2012).

Os materiais mais utilizados em supercapacitores são os óxidos de metais de transição, metais dopados com carbonos e polímeros condutores (VANGARI et al., 2013).

Entre os polímeros condutores os mais utilizados são polipirrol, polianilina e politiofeno (CHEN et al., 2014). Já no caso dos óxidos metais de transição os mais comuns são óxidos de rutênio, níquel, manganês e cobalto (JAGADALE et al., 2013). Entre estes materiais, o  $\text{RuO}_2$  é considerado como o melhor para aplicação em pseudocapacitores, pois apresenta boa capacitância específica, elevada condutividade e excelente estabilidade eletroquímica (HU et al., 2011).

Devido ao elevado custo do  $\text{RuO}_2$ , existe uma tendência a sua substituição por materiais de menor custo, maior abundância e que gerem menor impacto ao meio ambiente. Os óxidos de manganês são materiais promissores para a substituição do óxido de rutênio. Entre as fases de óxido de manganês, a que é alvo de maiores estudos é a fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (DUBAL e HOLZE 2013a).

Diante disso, apresenta-se a seguir algumas particularidades, métodos de síntese e aplicação deste material em pseudocapacitores.

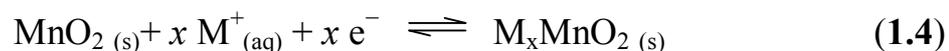
### 1.1.1 – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e sua aplicação como material de eletrodo em pseudocapacitores

Óxidos de manganês são materiais de grande importância para dispositivos de armazenamento de energia, desde sua utilização nas baterias alcalinas até nas baterias de íons Li, e mais recentemente em pseudocapacitores (DAI et al., 2007).

As fases mais comuns encontradas nos óxidos de manganês são Mn<sub>1-x</sub>O, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sendo as duas últimas de estequiometria bem definida (AMANKWAH e PICKLES, 2009). Devido a suas propriedades físicas e químicas, o óxido Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresenta uma ampla potencialidade de aplicação em uma infinidade de áreas (ASHOKA et al., 2010), incluindo o uso em dispositivos eletroquímicos. Além disso, o Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é o óxido de manganês que apresenta maior estabilidade química entre as demais fases (LI et al., 2011).

O Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresenta estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial *I41/amd* (DAI et al., 2007) e o mecanismo que confere comportamento pseudocapacitivo a este material ainda não está bem definido. Acredita-se que a capacitância do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é oriunda de reações redox envolvendo íons Mn de diferentes valências, acompanhadas por inserção e extração de íons e prótons presentes no eletrólito (XIAO et al., 2014).

Segundo KOMOBA et al. (2012), a polarização do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> provoca a formação de uma fina camada de MnO<sub>2</sub>, que apresenta a capacidade de intercalar reversivelmente cátions (M<sup>+</sup>) como Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, de acordo com a reação genérica (XU et al., 2011):



Em geral, o eletrólito mais empregado nos sistemas capacitivos que utilizam o Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são soluções aquosas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sendo assim, vários

trabalhos (DAI et al., 2007; DUBAL et al., 2010a; CAO et al., 2012; DUBAL et al., 2012; RAJ et al., 2015a) relatam a formação da espécie  $\text{Na}_\delta\text{MnO}_x$ , que é responsável pelo comportamento pseudocapacitivo do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  dada a sua capacidade de intercalação reversível de  $\text{Na}^+$ .

O  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é tradicionalmente sintetizado pela decomposição térmica do  $\text{MnO}_2$ . Segundo LI et al. (2011), o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pode ser obtido com alto grau de pureza quando produzido usando este método.

No entanto, para utilização como material em pseudocapacitores, a grande maioria dos trabalhos presentes na literatura científica apresenta outros métodos de sínteses. Entre os principais métodos, o mais utilizado é o de deposição química, pois permite o controle da morfologia do produto, alto rendimento de síntese e produção em larga escala (DUBAL e HOLZE 2013a). Nos trabalhos de WANG et al. (2009), DUBAL et al. (2010a), DUBAL et al. (2010b), CUI et al. (2011), DUBAL e HOLZE (2013a), DUBAL e HOLZE (2013b), ZHU et al. (2013), ZHAO et al. (2014), RAJ et al. (2015a) e RAJ et al. (2015b), o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , ou compósitos contendo o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , são produzidos pelo método de deposição química. Em alguns casos a deposição química é seguida de aquecimento, como mostram os trabalhos de WANG et al. (2009), que calcina o material a 200 °C por 1 h; DUBAL & HOLZE (2013a) e DUBAL & HOLZE (2013b), 200 °C por 2 h; ZHU et al. (2013), 400 °C por 4 h; CUI et al. (2011), 300 °C por 2 h; e ZHAO et al. (2014), 400 °C por 4 h.

Na produção do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  utilizado como material de eletrodo em pseudocapacitores, a síntese hidrotermal também é um método muito empregado (LEE et al., 2012; ZHANG et al., 2012; LI, D., et al., 2013; XIAO et al., 2014). A síntese hidrotermal ainda pode ser assistida por radiação de micro-ondas, como relatam LIU et al. (2012) e LI, L., et al. (2013).

Mesmo sendo usados em menor extensão, há outros métodos de produção como o descrito por YOUSEFI et al. (2012), que sintetizam o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  por eletrodeposição com posterior aquecimento até 200 °C; por deposição

eletrostática por spray (DAI et al., 2007); e por decomposição térmica de um precursor orgânico contendo Mn (YANG et al., 2015). Por outro lado, KOMOBA et al. (2012) obtêm  $Mn_3O_4$  por calcinação direta do  $MnO_2$  eletrolítico, processo que ocorre a uma elevada temperatura (1050 °C) durante um elevado tempo (72 h).

Os valores de capacitância de um pseudocapacitor são influenciados por uma série de parâmetros, como por exemplo, intervalo de potencial utilizado no processo de carga e descarga e a velocidade com que este processo ocorre.

A capacitância teórica de um determinado material, usando um determinado intervalo de potencial, pode ser obtida quando o mesmo é lentamente polarizado, tanto no sentido da carga quanto da descarga. Isto é equivalente a carregar e descarregar o capacitor a baixas velocidades de varredura, em uma voltametria cíclica, ou a pequenas densidades de corrente, quando se utiliza a técnica cronopotenciométrica, utilizando o mesmo intervalo de potencial.

Em seu trabalho, FENG et al. (2014) relatam para o  $Mn_3O_4$  capacitâncias específicas próximas a  $100 \text{ F g}^{-1}$ , quando utilizada densidade de corrente  $0,05 \text{ A g}^{-1}$  e intervalo de potencial de  $0,9 \text{ V}$ ; sendo este valor reduzido para  $\approx 25 \text{ F g}^{-1}$ , quando a densidade de corrente foi aumentada para  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

O método de síntese exerce influência na morfologia do material e, conseqüentemente, sobre a magnitude da capacitância específica. Os valores apresentados por FENG et al. (2014) foram observados para o  $Mn_3O_4$  produzido por deposição química. Utilizando o método de síntese hidrotermal, LEE et al. (2012) apresentam para o  $Mn_3O_4$  capacitância de  $22 \text{ F g}^{-1}$ , obtida também a  $1 \text{ A g}^{-1}$  e usando intervalo de potencial de  $0,9 \text{ V}$ .

Sendo assim, espera-se uma ampla faixa de valores de capacitância para o óxido  $Mn_3O_4$  sintetizado por diferentes métodos. É exatamente isto o que se observa na literatura científica, onde são encontrados valores que variam

desde 20 F g<sup>-1</sup> até próximos a 130 F g<sup>-1</sup>, como o obtido por KOMOBA et al. (2012).

Sabendo-se desta grande variação nos valores de capacitância do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e que alguns valores são bastante baixos, algumas alternativas são propostas para elevar o fornecimento de carga de sistemas contendo este material.

A técnica mais comum é a associação do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a outras substâncias, formando então materiais compósitos. Existem trabalhos onde este material é associado a nanotubos de carbono (CUI et al., 2011), esferas de carbono ativado (WANG et al., 2009), MnO (YANG et al., 2015) e até dopagem com Sn (ZHAO et al., 2014). No entanto, o mais comum é a associação do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com o grafeno (LEE et al., 2012; LIU et al., 2012; ZHANG et al., 2012; LI, D., et al., 2013; ZHU et al., 2013; WU, Y., et al., 2013; FENG et al., 2014; XIAO et al., 2014; RAJ et al., 2015b). Os compósitos de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e grafeno chegam a apresentar capacitância de 300 F g<sup>-1</sup> (RAJ et al., 2015b) e retenção de carga de ≈ 100% (FENG et al., 2014) ao milésimo ciclo de carga e descarga, utilizando densidades de corrente de 1 A g<sup>-1</sup>.

Outro método simples e eficiente para aumentar a capacitância é a ativação da área superficial usando tratamento mecânico. CAO et al. (2012) e KOMOBA et al. (2012) reportam, respectivamente, aumentos de ≈ 30% e ≈ 60% nas capacitâncias específicas do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> submetido a moagem.

## 1.2 – Baterias secundárias

Baterias são sistemas típicos de armazenamento de energia, que mediante transformação química convertem energia em trabalho elétrico (HAMANN et al., 2007).

As baterias são divididas em dois grupos: as que utilizam reações eletroquímicas irreversíveis denominadas de baterias primárias, e aquelas onde o

fornecimento de energia é dado por reações reversíveis ou semi-reversíveis denominadas de baterias secundárias (HAMANN et al., 2007).

Como o funcionamento das baterias secundárias é baseado na utilização de reações reversíveis ou semi-reversíveis, podem ser recarregadas por muitas vezes, o que corresponde a um maior tempo de utilização de um mesmo sistema armazenador de energia.

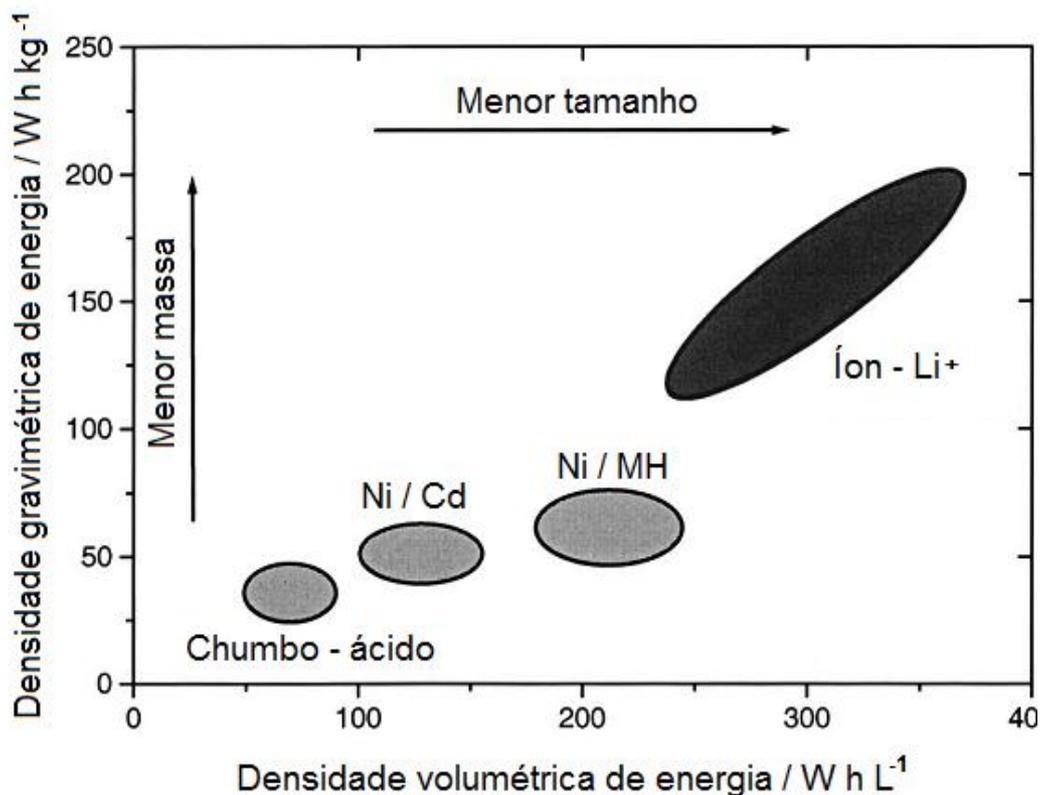
As baterias secundárias datam de mais de 150 anos de existência, sendo o início da sua história marcado com o desenvolvimento da primeira bateria de chumbo-ácido por Planté em 1859 (LINDEN e REDDY, 2002). Este sistema eletroquímico, a partir de então, foi amplamente estudado e aperfeiçoado e nos dias de hoje é muito utilizado em automóveis.

Outro sistema bastante antigo é a bateria de níquel / cádmio, proposta por Waldemar Jungner em 1899. Assim como a bateria de chumbo-ácido, este sistema eletroquímico foi bastante estudado e do seu aperfeiçoamento surgiram as baterias de níquel / hidreto metálico, responsáveis por reduzir em muito o custo de produção e o impacto ambiental quando comparada com a bateria níquel / cádmio (BOCCHI et al., 2000).

O constante aperfeiçoamento e as melhorias tecnológicas permitem que estes sistemas eletroquímicos sejam utilizados até os dias de hoje. No entanto, a maior revolução no campo das baterias secundárias ocorreu no início da década de 1990, quando a empresa SONY CORPORATION deu início à comercialização da bateria de íons Li (XIA e YOSHIO, 2009).

Este tipo de bateria é constituído de materiais que permitem a intercalação de íons Li, propriedade descoberta em meados da década de 1970. Esse sistema permite uma grande quantidade de combinações entre materiais para eletrodos positivos e negativos, o que lhe confere maiores possibilidades de fornecimento de carga e potencial de célula (TARASCON et al., 2010).

A **Fig. 1.3** mostra uma comparação das densidades de energia volumétrica e gravimétrica para os sistemas eletroquímicos citados no texto.



**Figura 1.3** – Comparação entre as densidade gravimétrica de energia e a densidade volumétrica de energia para diferentes sistemas secundários de armazenamento de energia (adaptado de MANTHIRAM, 2009).

Quando comparada com os demais tipos de baterias secundárias, é possível observar que as baterias de íons Li possuem intervalos mais extensos e com valores significativamente mais elevados, tanto para densidade volumétrica de energia quanto para densidade gravimétrica de energia. Os elevados valores de densidade energética estão relacionados com a capacidade de fornecimento de carga e o potencial elétrico que os materiais de intercalação de Li<sup>+</sup> apresentam. Já o extenso intervalo de valores de densidade energética é consequência das muitas combinações possíveis para materiais de catodo e anodo, como comentado anteriormente.

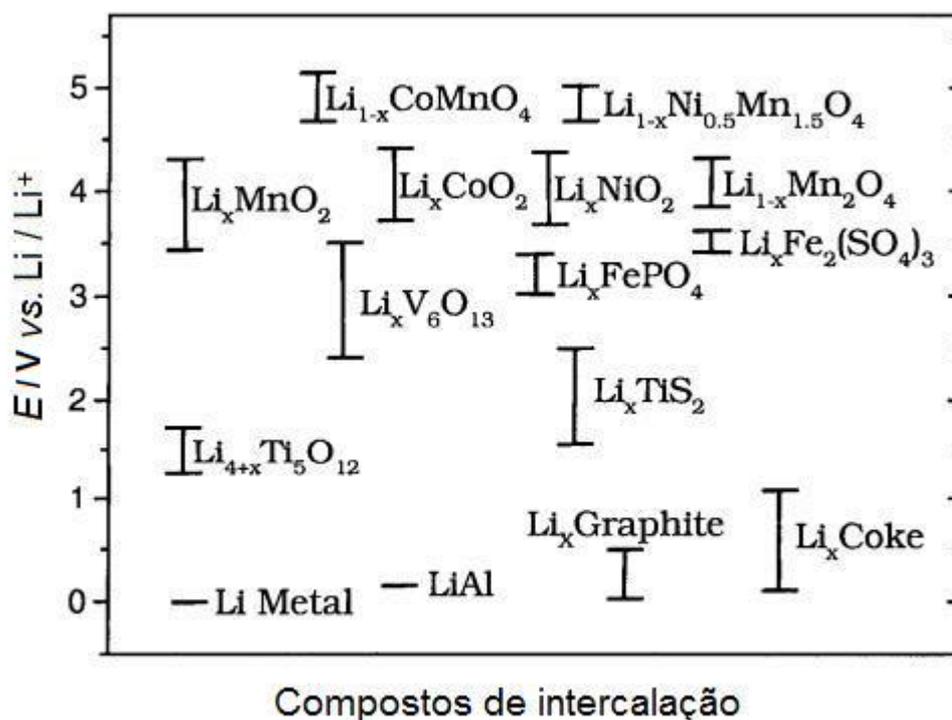
Devido à existência de uma grande quantidade de materiais aplicáveis em baterias de íons Li, e ainda pelo fato destes dispositivos apresentarem desempenho superior em relação a outros tipos de baterias secundárias, muitos trabalhos vêm sendo realizados pela comunidade científica com o intuito de otimizar as baterias de íons Li. Algumas características e propriedades desses materiais, bem como algumas propostas de síntese serão apresentadas no próximo item. Também será apresentado um breve histórico da utilização do lítio e materiais de intercalação de íons Li na produção de sistemas eletroquímicos secundários.

### **1.2.1 – Baterias de lítio, de íons lítio e compostos de intercalação**

O conceito de baterias recarregáveis de lítio foi primeiramente empregado na década de 1970 usando  $\text{TiS}_2$  como catodo, lítio metálico como anodo e um eletrólito não aquoso. O  $\text{TiS}_2$  apresenta estrutura lamelar que pode acomodar íons Li durante os processos de descarga e carga; durante os processos de intercalação e desintercalação, o balanço de carga é feito pelas reações redox envolvendo o par redox  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  (MANTHIRAM, 2009). Além deste tipo de sistema eletroquímico, muitos outros foram propostos durante as décadas de 1970 e 1980. Estes sistemas apresentavam baixo potencial de célula ( $\approx 2,0$  V) e problemas com a redeposição de lítio metálico no anodo durante o processo de carga. Os problemas relacionados com o crescimento dendrítico do lítio foram os fatores preponderantes para a proposição de utilização de materiais com a habilidade de intercalar íons Li tanto no catodo como no anodo.

Os sistemas eletroquímicos que empregam materiais de intercalação de lítio como catodo e anodo são denominados de baterias de íons lítio ou “*rocking-chair*”, devido à semelhança entre a movimentação dos íons lítio durante os processos de carga e descarga e o movimento realizado por uma cadeira de balanço.

Uma infinidade de configurações de células eletroquímicas pode ser obtida usando materiais que intercalam íons Li, isto porque existe uma grande quantidade de substâncias que possuem esta propriedade. A **Fig. 1.4** apresenta alguns desses materiais, juntamente com os seus respectivos intervalos de potencial elétrico *vs.* Li / Li<sup>+</sup>.



**Figura 1.4** – Intervalo de potencial elétrico *vs.* Li / Li<sup>+</sup> de alguns compostos de intercalação de lítio (adaptado de MANTHIRAM, 2009).

Analisando a **Fig. 1.4**, fica nítida a possibilidade de um grande número de combinações de modo a produzir diferentes dispositivos eletroquímicos. Para obter elevados valores de potencial de célula os materiais selecionados para atuar como catodo devem apresentar elevados potenciais *vs.* Li / Li<sup>+</sup>, e de maneira análoga os materiais anódicos devem apresentar os menores potenciais *vs.* Li / Li<sup>+</sup>.

De acordo com esta informação, os melhores candidatos a catodo seriam Li<sub>(1-x)</sub>CoMnO<sub>4</sub> e Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, pois apresentam potencial de

$\approx 5 \text{ V vs. Li / Li}^+$ . Entretanto, este potencial é suficiente para provocar a oxidação dos solventes orgânicos mais comumente utilizados na produção de eletrólitos para este tipo de dispositivo eletroquímico, o carbonato de etileno (EC) e o carbonato de dimetileno (DMC) (GOODENOUGH e KIM, 2010). Com isto, os materiais de maior interesse para aplicação como catodos são  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  e o  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Do mesmo modo, de acordo com a **Fig. 1.4**, os melhores candidatos a anodo são o grafite e o coque, pois ambos apresentam baixos valores de potencial elétrico vs.  $\text{Li / Li}^+$  (0,5 – 1,0 V).

Além de um elevado potencial elétrico, outros critérios devem ser levados em conta para selecionar um material com capacidade de intercalação de íons Li. O composto de intercalação tem de permitir que uma grande quantidade de íons Li seja inserida ou extraída de sua estrutura, maximizando o fornecimento de carga e energia elétrica.

Durante os processos de inserção e extração de lítio, o material não pode apresentar mudanças drásticas em sua estrutura cristalina, ou seja, o material deve apresentar estabilidade estrutural para não comprometer a sua capacidade de fornecimento de carga.

Também é necessário que o material apresente valores de condutividade eletrônica e iônica suficientes para que a intercalação e desintercalação de íons lítio não seja prejudicada. A não ocorrência de reações químicas com o eletrólito também é bastante importante (MANTHIRAM, 2009).

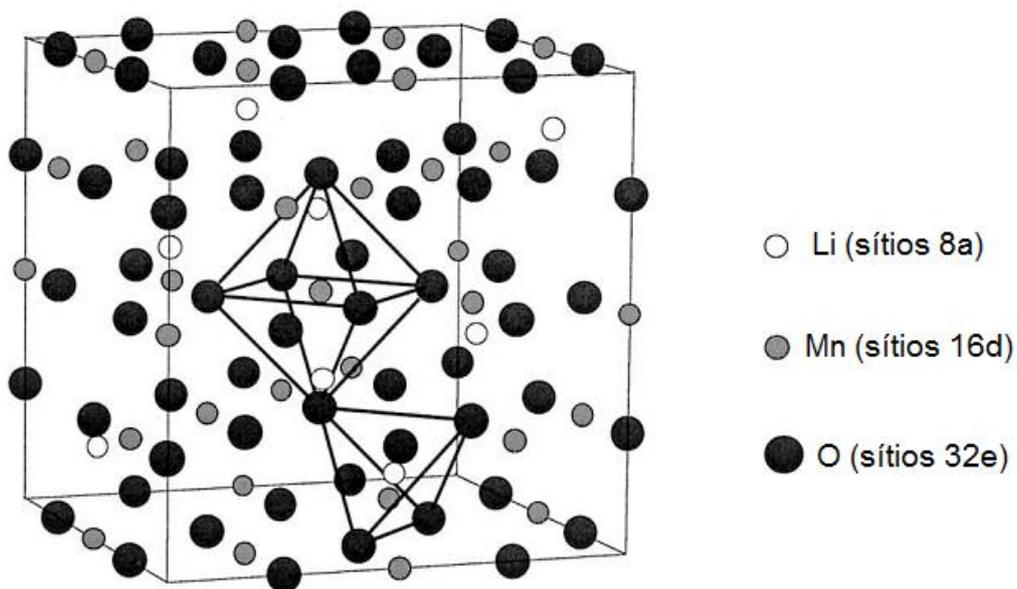
Dos materiais candidatos a catodo,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  é o que preenche de maneira mais completa os requisitos discutidos acima: potencial de  $\approx 4 \text{ V vs. Li / Li}^+$ , elevada capacidade específica prática ( $\approx 140 \text{ mA h g}^{-1}$ ) e ótima reversibilidade para a intercalação de íons lítio (YAN et al., 1999). É devido a todas estas características que o  $\text{LiCoO}_2$  é o material mais usado, juntamente com o grafite atuando como anodo, nas baterias de íons lítio comerciais.

No entanto, devido a questões relacionadas à toxicidade e custos de produção, existe a necessidade da substituição do  $\text{LiCoO}_2$  por algum outro

material. Com isto, o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  surge como um material promissor, devido principalmente a maior abundância do manganês, que o torna 30 vezes mais barato que o cobalto (YAN et al., 1999; HE et al., 2006).

### 1.2.2 – Particularidades do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

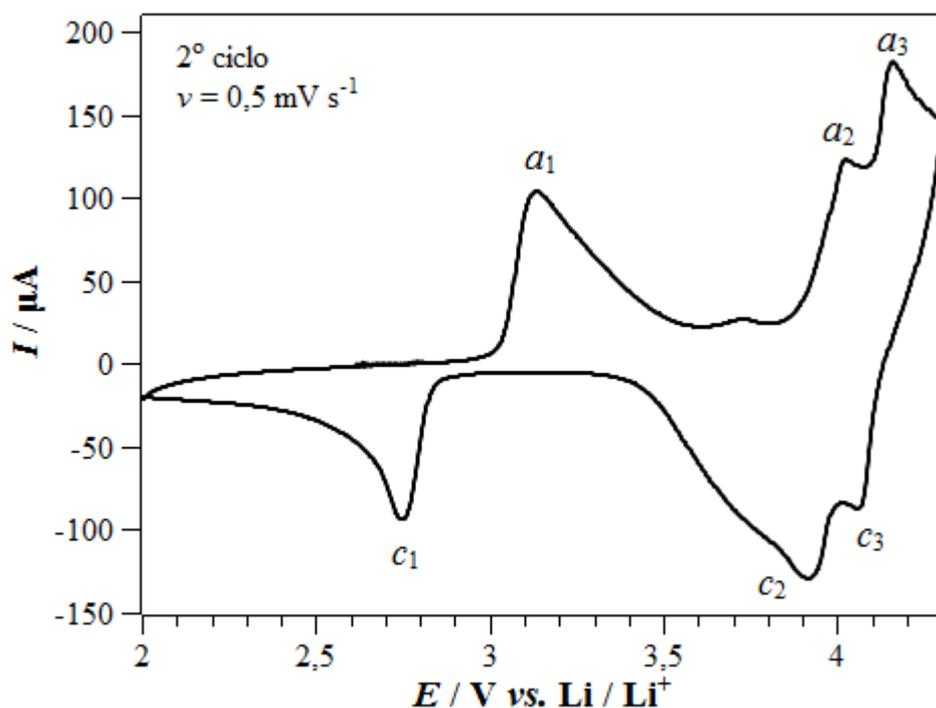
O óxido  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cristaliza-se com estrutura de um espinélio e, por este motivo, também é conhecido como espinélio de manganês e lítio. Este material apresenta em sua estrutura íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , que são os responsáveis pela atividade eletroquímica do mesmo. Na estrutura do espinélio (**Fig. 1.5**), pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$ , os íons  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  ocupam sítios octaédricos (16d) enquanto os íons  $\text{Li}^+$  ocupam os sítios tetraédricos (8a) em uma rede cúbica de oxigênio (MANTHIRAM, 2009).



**Figura 1.5** – Estrutura espacial do espinélio de manganês e lítio (adaptado de XIA & YOSHIO, 2009).

A inserção e a extração de íons Li nos sítios tetraédricos ocorrem a potencial em torno de 4 V *vs.* Li / Li<sup>+</sup>. No entanto, o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possui a capacidade de inserir lítio também nos sítios octédricos (16c) livres, o que ocorre ao redor de 3 V *vs.* Li / Li<sup>+</sup>.

A **Fig 1.6** apresenta um perfil voltamétrico típico para o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, igualmente ao observado por RAJA et al. (2009). O intervalo de potencial estudado compreende todos os processos faradáicos comentados anteriormente. No voltamograma nota-se a presença de 3 pares de picos:  $a_1 / c_1$ , na região próxima a 3 V *vs.* Li / Li<sup>+</sup>,  $a_2 / c_2$  e  $a_3 / c_3$ , ambos na região próxima a 4 V *vs.* Li / Li<sup>+</sup>, e todos referentes aos processos de intercalação e desintercalação de íons Li.



**Figura 1.6** – Perfil voltamétrico característico do LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, em solução de LiClO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> em EC/DMC 50 % *V/V* (adaptada de SILVA, 2011).

Mesmo que a intercalação de lítio possa ocorrer a diferentes potenciais, as reações de oxirredução que ocorrem envolvem o mesmo par redox

( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ), sendo a diferença de 1 V entre os dois processos conseqüência de diferentes valores de energias livres necessárias para acessar os sítios octaédricos e tetraédricos (MANTHIRAM, 2009).

Os picos catódicos ( $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$ ) correspondem à redução de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ , que é acompanhada da intercalação de íons Li na matriz do espinélio. Já os picos anódicos ( $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ ) estão relacionados ao processo inverso, isto é, à oxidação de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  e conseqüentemente à extração de íons Li do material.

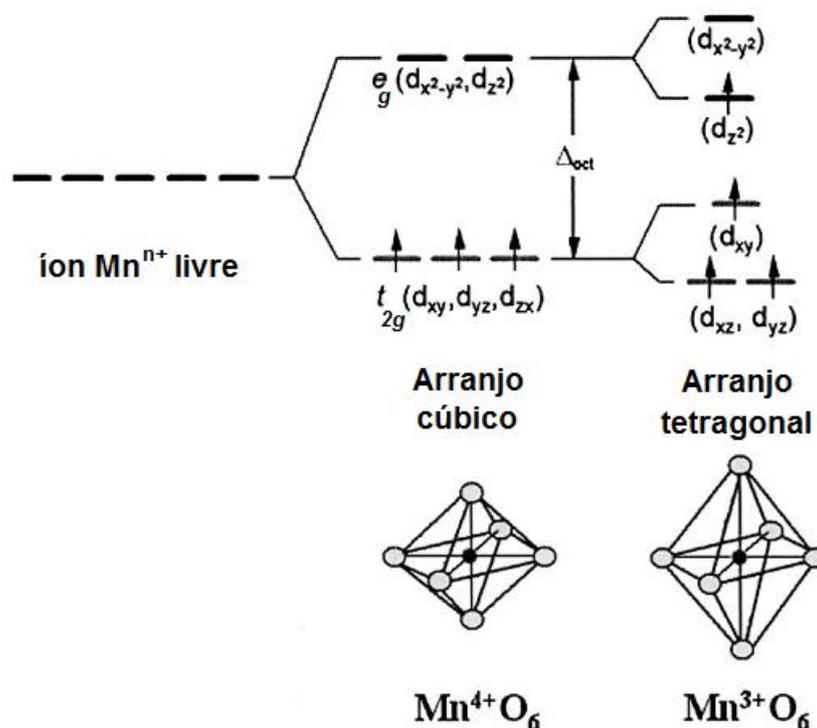
A presença de dois pares de picos na região de 4 V *vs.* Li /  $\text{Li}^+$  está relacionada a outra característica peculiar do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , que é o fato de os processos de intercalação e desintercalação de lítio ocorrerem em duas etapas nesta região, como sugerem FU et al. (2004), HA et al. (2007) e HUANG et al. (2009).

A possibilidade de inserção de mais de um  $\text{Li}^+$  por fórmula unitária, formando o  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , é uma característica única do espinélio de manganês e lítio, que confere a este material uma capacidade específica teórica de 296 mA h  $\text{g}^{-1}$  (WITHFIELD e DAVIDSON, 2000). No entanto, os processos que ocorrem a 3 V apresentam limitações para serem usados em ciclos de carga e descarga. A inserção de lítio nesta região de potencial ocasiona mudança de arranjo cúbico para tetragonal no octaedro formado por  $\text{MnO}_6$ , como mostra a **Fig 1.7**. A distorção estrutural está associada ao efeito Jahn-Teller em que o  $\text{Mn}^{4+}$  sofre quando recebe um elétron e se reduz a  $\text{Mn}^{3+}$ . Com a redução, o manganês tem seu raio iônico aumentado e sua carga líquida diminuída; isto faz com que os átomos de oxigênio nas posições axiais se afastem do manganês aumentando a distância das ligações Mn – O. O afastamento dos oxigênios axiais provoca um novo desdobramento de energia para os orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$ , como também mostra a **Fig 1.7**.

A transição cúbica para tetragonal aumenta em 6,5% o volume da célula unitária; esta mudança estrutural é muito drástica para que o material mantenha a integridade estrutural quando submetido a carga e descarga na

região de 3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (MANTHIRAM, 2009). Portanto, apenas a região de 4 V deve ser usada em sucessivas cargas e descargas, o que representa uma capacidade específica teórica de 148 mA h g<sup>-1</sup>.

Como não ocorre a intercalação e desintercalação de todos os íons Li do material, o valor de capacidade específica encontrado na prática para o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reside em torno de 120 mA h g<sup>-1</sup>. Isto corresponde à inserção e extração de 0,8 lítio por fórmula unitária, ou seja, apenas 80% dos íons Li podem ser extraídos ou inseridos na matriz do espinélio de manganês e lítio.



**Figura 1.7** – Mudança de arranjo cúbico para tetragonal ocasionado pelo efeito Jahn-Teller e inserção de lítio na região de 3 V (adaptado de MANTHIRAM, 2009).

O espinélio de manganês e lítio tende a apresentar diminuição no valor de capacidade específica no decorrer de sucessivos ciclos de carga e descarga. Este fenômeno está associado principalmente à dissolução de

manganês no eletrólito e à perda de cristalinidade gerada pela não manutenção da estrutura cristalina no decorrer dos ciclos.

Na tentativa de minimizar a perda no fornecimento de carga do espinélio, uma série de estratégias podem ser adotadas, tais como a produção do espinélio a partir de diferentes precursores e metodologias de síntese, a mudança da morfologia e do tamanho de partículas, o recobrimento das partículas do espinélio com um material que dificulta a dissolução do Mn, e por fim, a estratégia mais comum e muito presente na literatura científica, a dopagem do material usando diferentes cátions e ânions.

A utilização de diferentes precursores na produção do espinélio é uma estratégia interessante, uma vez que, em geral, o material final mantém as características morfológicas do material de partida. Assim, é possível obter partículas de ordem nanométrica para o espinélio quando se utiliza material de partida com partículas nanométricas.

Ainda com relação à morfologia e tamanho de partícula, o que pode ser feito é utilizar processos mecânicos, como a moagem, para controle do tamanho de partícula. A técnica de moagem pode ser utilizada tanto com os precursores como com o material final. A moagem também é utilizada para sintetizar o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , conhecida como síntese mecanoquímica (KOSOVA et al., 1999; KOSOVA et al., 2000 e SOIRON et al., 2001). Para dificultar a solubilização do manganês no eletrólito, o que vem sendo feito é o recobrimento da superfície das partículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  com outros tipos de óxidos, como  $\text{CeO}_2$  (HA et al., 2007),  $\text{ZnO}$  (LIU et al., 2007),  $\text{SiO}_2$  (ARUMUGAM e KALAINAN, 2008), ou fosfatos, como  $\text{FePO}_4$  (QUING et al., 2011).

Por ser a alternativa mais comum, a literatura científica apresenta uma grande quantidade de trabalhos empregando a dopagem para minimizar a queda no fornecimento de energia do espinélio no decorrer dos sucessivos ciclos de carga e descarga. A substituição do  $\text{Mn}^{3+}$  por outros cátions minimiza as distorções que ocorrem na estrutura cristalina do espinélio durante os processos

redox do Mn. Já a dopagem aniônica tem como função dificultar as reações de desproporcionamento que ocorrem com o Mn no  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  em seu estado deslitiado.

A dopagem com o  $\text{Co}^{3+}$  é bastante comum, como mostram os trabalhos de LIU et al. (1998), ELUMALAI et al. (2004) e ZHENG et al. (2014). Outro íon trivalente amplamente utilizado é o  $\text{Al}^{3+}$  (LEE et al., 2001; JULIEN et al., 2001; SONG et al., 2003; YANG, Y., et al., 2009; YUAN et al., 2010; PRABU et al., 2013). Outros elementos químicos também são utilizados como dopantes para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , como são os casos do Cu (MURALI et al., 2008; HAO et al., 2015), Mg (ZHANG et al., 2014; XIANG et al., 2014), Fe (MATEYSHINA et al., 2008), Ni (RAJA et al., 2009; SONG et al., 2011), e até elementos menos comuns como o Ru (REDDY et al., 2009), La (ARUMUGAM et al., 2008), Y (XU et al., 2006) e Nd (SINGHAL et al., 2007).

Durante a síntese do espinélio é comum adicionar um pequeno excesso de íons Li, uma vez que este excesso pode funcionar como um reservatório de Li que pode contribuir com o fornecimento de carga do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (TARASCON et al., 1995). No entanto, a adição deste pequeno excesso de íons Li também pode ocasionar dopagem. O  $\text{Li}^+$  em excesso pode substituir alguns  $\text{Mn}^{3+}$  na estrutura do material. Em seu trabalho, CHAN et al. (2003) obtêm melhorias significativas no fornecimento de carga e na estabilidade eletroquímica do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , sintetizado com excesso de  $\text{Li}^+$ .

A dopagem catiônica também pode ser realizada usando mais de um tipo de cátion ao mesmo tempo, conforme mostram ZHANG et al. (2014b) para espinélios dopados com Ni e Mg; por FANG et al. (2015) para o material  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Co}_{0,025}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_4$ . A dopagem pode também ser obtida usando um cátion e excesso de  $\text{Li}^+$ , como relatam SHIN e MANTHIRAM. (2004), MYUNG et al. (2011) e PRABU et al. (2013).

A dopagem aniônica pode ser obtida substituindo-se  $\text{O}^{2-}$  por íons como  $\text{F}^-$  (WHITFIELD e DAVIDSON, 2000; SON et al., 2005) e  $\text{S}^{2-}$  (MOLENDÁ et al.,

2006). Cátions e ânions podem ser usados concomitantemente no processo de dopagem. Em seu trabalho, FENG et al. (2010) utilizaram Y e F para produzir o  $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1.90}\text{Y}_{0.02}\text{O}_{4-y}\text{F}_{0.08}$ . AMARAL et al. (2010) relatam a síntese de uma série de espinélios dopados por 3 diferentes cátions,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ , juntamente com 2 distintos ânions,  $\text{F}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ .

Em geral, os trabalhos citados no texto acima apresentam capacidades específicas da ordem de 90 a 130  $\text{mA h g}^{-1}$  e excelente retenção de carga para diferentes quantidades de ciclos de carga e descarga.

O método de síntese empregado na produção de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , bem como o tipo de precursores, também afetam as propriedades eletroquímicas do material. O espinélio de manganês e lítio é geralmente obtido por reação de estado sólido, mediante aquecimento a elevadas temperaturas (650 a 900 °C) usando como precursores óxidos, hidróxidos, carbonatos, nitratos ou sais com ânions de origem orgânica, tanto de lítio como manganês (FERRACIN et al., 2000). Outras metodologias, como a síntese mecanoquímica (KOSOVA et al., 1999; KOSOVA et al., 2000; SOIRON et al., 2001), síntese usando sais fundidos (HELAN et al., 2010), síntese usando micro emulsão (DU et al., 2010), eletrodeposição seguida de sinterização (QUAN et al., 2013), bem como outras, também são empregadas na produção de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Um novo método, que vem recebendo destaque na literatura científica, para a produção de materiais como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  é a síntese assistida por radiação de micro-ondas. A radiação de micro-ondas pode ser usada para promover uma reação de estado sólido, bem como uma reação sol-gel. Além disso, as micro-ondas não são apenas utilizadas para produzir materiais cerâmicos; elas são amplamente utilizadas para aumentar a velocidade e rendimento de reações orgânicas, bem como para promover dissolução de amostras usadas em análises químicas.

No entanto, antes de ser discutido o método de síntese assistida por micro-ondas, faz-se necessário o conhecimento de aspectos gerais sobre as micro-ondas e como ocorre sua interação com a matéria.

### 1.3 – Aspectos gerais sobre micro-ondas e sua interação com a matéria

Os primeiros estudos realizados com micro-ondas datam do início do século 20. No entanto, estes foram mais estimulados no período da segunda guerra mundial, devido ao interesse em sistemas de radares (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994).

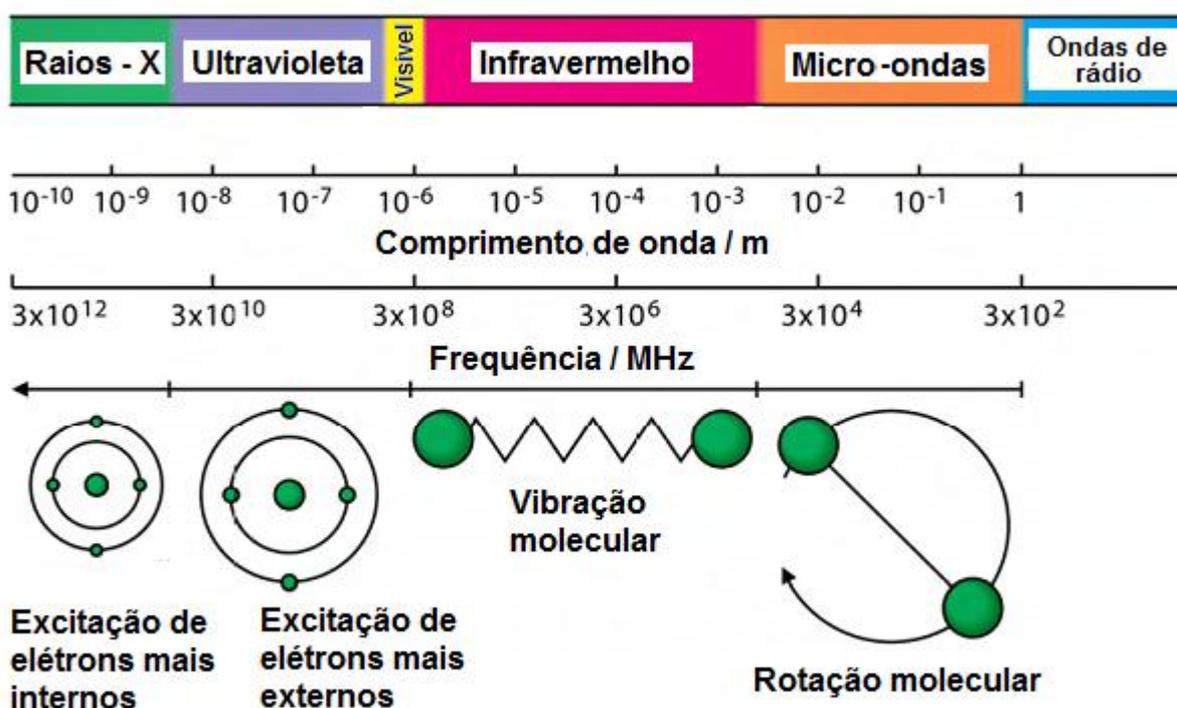
A propriedade de promover aquecimento em diferentes tipos de materiais que as micro-ondas possuem foi descoberta acidentalmente por Percy LeBaron Spencer, que desenvolvia pesquisas com radares na Ryttheon Company durante a segunda guerra mundial. Em um de seus experimentos ele notou que uma barra de chocolate que estava em seu bolso aqueceu e derreteu. Com esta descoberta, o primeiro forno de micro-ondas para uso caseiro chegou ao mercado em 1954 (HAYES, 2002).

As radiações de micro-ondas compreendem uma fração do espectro eletromagnético com comprimentos de onda que variam de 0,01 a 1 m, frequências com intervalo entre 0,3 – 300 GHz (KATZ ,1992; KITCHEN et al., 2013). Ao interagirem com a matéria, ondas com estas frequências são capazes apenas de promover rotações moleculares, como mostra a **Fig. 1.8**. Isto é consequência da baixa energia transportada por fótons de micro-ondas ( $10^{-5}$  eV ou  $\sim 1 \text{ J mol}^{-1}$  para a frequência de 2,45 GHz).

Nota-se que com o aumento da frequência aumenta a energia transportada pela radiação eletromagnética, como mostra a **equação (1.5)**. Nesta equação  $E$  é a energia transportada pela onda eletromagnética,  $h$  é a constante de Planck, de valor igual a  $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ , e  $\nu$  é a frequência da radiação

eletromagnética. Como consequência, a perturbação gerada nos átomos ou moléculas vai se diferenciando com o aumento de energia, partindo das micro-ondas, que só afetam a rotação molecular, e chegando até os raios X, que promovem transições eletrônicas entre as camadas mais internas dos átomos.

$$E = h\nu \quad (1.5)$$

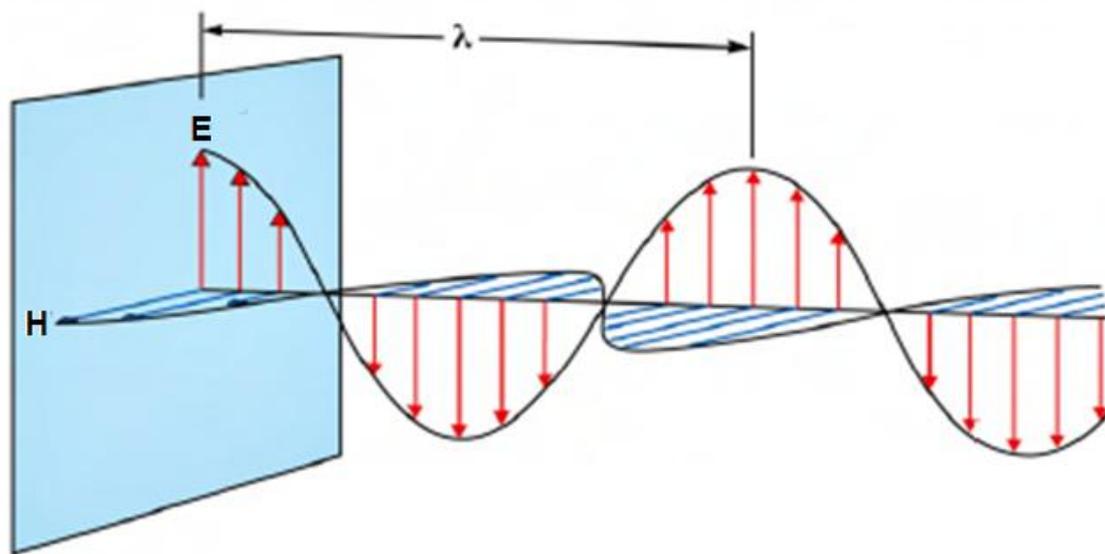


**Figura 1.8** – Espectro eletromagnético da luz e a perturbação gerada na matéria, de acordo com a absorção de energia em diferentes intervalos de frequência e comprimento de onda (adaptado de HAYES, 2002).

Apesar das micro-ondas corresponderem a uma fração significativa do espectro eletromagnético, para evitar interferências com ondas usadas em telecomunicação apenas algumas frequências estão disponíveis para uso em pesquisa, na indústria e em aplicações médicas. As frequências mais comumente utilizadas para estes fins são 0,915; 2,45; 5,85 e o intervalo entre

20,2 – 21,2 GHz (KATZ, 1992). Das quatro frequências disponíveis para uso comum a mais utilizada é a de 2,45 GHz, isto por possuir maior poder de penetração para interagir com a matéria e por existir dispositivos capazes de produzir radiação com esta frequência com elevada potência (HAYES, 2002). Além do mais, esta é a frequência utilizada pelos fornos de micro-ondas domésticos (KITCHEN et al., 2013).

Assim como qualquer tipo de radiação eletromagnética, as micro-ondas se propagam na forma de ondas eletromagnéticas que viajam na velocidade da luz ( $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) e são constituídas por um campo elétrico ( $E$ ) e um campo magnético ( $H$ ) que oscilam em planos perpendiculares entre si, como esquematizado na **Fig. 1.9**. O número de oscilações completas ocorridas em um segundo fornece a frequência ( $\nu$ ) da onda em Hertz (Hz), e a distância que a onda percorre em um ciclo de oscilação completo é denominado de comprimento de onda ( $\lambda$ ).



**Figura 1.9** – Propagação de uma onda eletromagnética no espaço (HAYES, 2002).

A propagação das micro-ondas é dependente das propriedades dielétricas e magnéticas do meio material em questão. Estas propriedades são

refletidas pela permissividade complexa ( $\varepsilon$ ), no caso das propriedades dielétricas, e pela permeabilidade complexa ( $\mu$ ), quando se tratam das propriedades magnéticas. Ambas, permissividade e permeabilidade, são dadas por funções complexas, compostas por uma parte real e uma parte imaginária (YIN, 2004):

$$\varepsilon = \varepsilon_o (\varepsilon' - i\varepsilon'') \quad (1.6)$$

$$\mu = \mu_o (\mu' - i\mu'') \quad (1.7)$$

A permissividade complexa expressa a habilidade de um determinado material em absorver e estocar energia potencial elétrica. A parte real da **equação (1.6)** é conhecida como permissividade elétrica ou, de uma maneira mais comum, como constante dielétrica ( $\varepsilon'$ ). Apesar de denominada como constante dielétrica,  $\varepsilon'$  varia de maneira significativa com a temperatura e a frequência. Deste modo, é mais correto denominar  $\varepsilon'$  como permissividade elétrica.

A permissividade elétrica está relacionada com o poder de penetração da onda eletromagnética em um determinado material ou meio. A grandeza  $\varepsilon'$  também pode ser entendida como uma medida da polarizabilidade de um determinado material na presença de um campo elétrico (KITCHEN et al., 2013).

A parte imaginária para a permissividade complexa é denominada de fator de perda dielétrica ( $\varepsilon''$ ) que, por sua vez, está relacionado com a energia potencial elétrica armazenada pelo material (KITCHEN et al., 2013). Para as propriedades magnéticas tem-se, de maneira análoga, a permeabilidade magnética ( $\mu'$ ), que é a parte real da **equação (1.7)**, e o fator de perda magnética ( $\mu''$ ), que corresponde à componente imaginária da equação da permeabilidade complexa. Os termos  $\varepsilon_o$  e  $\mu_o$  são, respectivamente, a permissividade elétrica do

vácuo ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ) e a permeabilidade magnética do vácuo ( $1,256 \times 10^{-6} \text{ H m}^{-1}$ ) (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994).

O aquecimento por micro-ondas se dá pela interação do campo elétrico, presente na radiação eletromagnética, com a matéria.

Para um material dielétrico o acoplamento com o campo elétrico proporciona distorções ou reorientações eletrônicas, bem como o aparecimento de dipolos permanentes ou induzidos (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994). A movimentação de cargas neste tipo de material produz uma densidade de corrente denominada de corrente de deslocamento, dada por (YIN, 2004):

$$J = i\omega\varepsilon E \quad (1.8)$$

onde  $i$  é o número imaginário;  $\omega$  é a frequência angular;  $\varepsilon$  é a permissividade complexa.

Em um material que apresente condutividade elétrica ( $\sigma$ ), o aquecimento é oriundo da dissipação de calor gerada pela passagem de corrente elétrica. Se  $\sigma$  for elevada, os elétrons podem mover-se livremente com a influência do campo elétrico ( $E$ ), gerando uma densidade de corrente ( $J$ ) dada, predominantemente, pela lei de Ohm (YIN, 2004):

$$J = \sigma E \quad (1.9)$$

Para materiais onde não predominam as características de um condutor e nem as de um dielétrico, o aquecimento em micro-ondas é oriundo de uma densidade de corrente elétrica dada pela soma das **equações (1.8) e (1.9)** (YIN, 2004):

$$J = (\sigma + i\omega\varepsilon)E \quad (1.10)$$

A habilidade de converter a energia, oriunda da absorção das micro-ondas, em calor é dada pelo termo tangente de perda ( $tg \delta$ ). Para materiais com características dielétricas, este termo é dado por (KITCHEN et al., 2013):

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.11)$$

O  $\delta$  é ângulo de fase relacionado com o atraso entre a perturbação do campo elétrico e a polarização do material, sendo  $tg \delta$  um dos termos mais importantes para o processamento de materiais em micro-ondas, pois fornece informações sobre a eficiência na conversão de energia eletromagnética em calor (KITCHEN et al., 2013).

Para materiais que apresentem condutividade elétrica, a permeabilidade complexa é corrigida por um termo que leva em consideração esta grandeza (KITCHEN et al., 2013).

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon' - i \left( \varepsilon_0 \varepsilon'' + \frac{i\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right) \quad (1.12)$$

Como o termo  $tg \delta$  é dado pela razão entre a parte imaginária e a parte real, para materiais que apresentam propriedades condutoras a eficiência de conversão de energia eletromagnética em calor é dada por:

$$tg\delta = \left( \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'} + \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right) \quad (1.14)$$

O conhecimento dos termos dielétricos e do campo elétrico ( $E$ ) que constitui a onda que irradia no material permite calcular a energia absorvida por

unidade de volume do material ( $P$ ) em aquecimento, como mostra a equação abaixo (DAS et al., 2009):

$$P = \sigma |E|^2 = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg} \delta |E|^2 \quad (1.15)$$

Por depender de  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  e  $\sigma$ , que são variáveis dependentes da temperatura,  $\operatorname{tg} \delta$  também é função da temperatura, sendo que seu valor aumenta com o aumento da mesma (KATZ et al., 1992; DAS et al., 2009).

A condutividade elétrica é um fator muito importante para o aquecimento promovido por micro-ondas. Materiais com condutividade elétrica moderada possuem aquecimento mais eficiente do que materiais com baixas e elevadas condutividades. Baixos valores de condutividade afetam negativamente a **equação (1.14)**, o que leva à diminuição de eficiência de aquecimento.

Por outro lado, elevadas condutividades provocam a atenuação do campo elétrico no interior do material. A elevada corrente elétrica, gerada pela interação do campo elétrico com o material, combina-se com o campo magnético e cria uma força que faz com que o fluxo de elétrons ocorra próximo à superfície do material, gerando uma espécie de escudo de elétrons que é responsável por atenuar o campo elétrico no interior do material. Este fenômeno é denominado de “*skin effect*” (efeito pelicular) e a espessura do escudo de elétrons ( $d_s$ ) é denominada de “*skin depth*” (profundidade de pele), variável definida como a distância entre a superfície e o interior da amostra onde a magnitude do campo elétrico é reduzida a  $1/e$ .

O valor de  $d_s$  pode ser obtido usando a **equação (1.16)** e pode variar de micrometros a metros como, por exemplo, em grafite (38  $\mu\text{m}$ ) e em alumina (187 m). Quando  $d_s$  é maior que as dimensões da amostra este efeito pode ser desconsiderado (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994; DAS et al., 2009).

$$d_s = \frac{1}{\sqrt{(0,5\omega\mu_o\mu'\sigma)}} \quad (1.16)$$

Esta grandeza também pode ser calculada utilizando termos dielétricos (KITCHEN et al., 2013).

$$d_s = \frac{\lambda\sqrt{\varepsilon'}}{2\pi\varepsilon''} \quad (1.17)$$

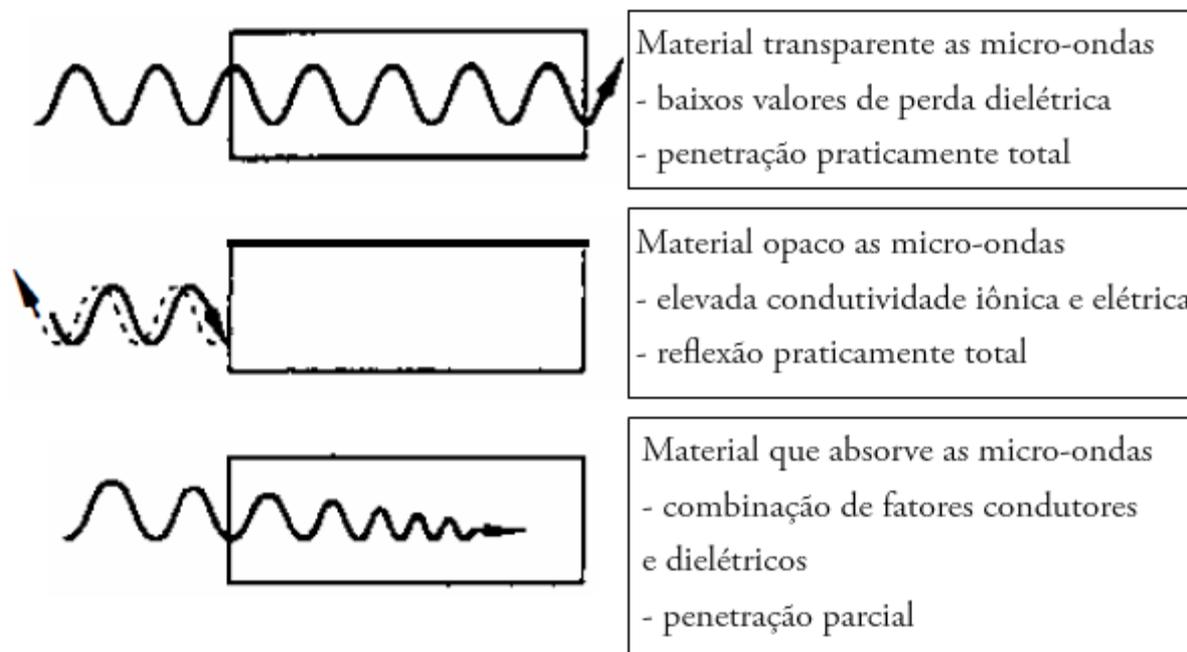
Outro fenômeno que afeta a uniformidade do aquecimento é a perda térmica (“*thermal runaway*”), que ocorre quando a taxa de absorção de energia é maior do que a taxa com que o calor é dissipado no material, ou seja, se  $tg \delta$  e  $\varepsilon''$  forem elevados suficientemente para produzirem calor em quantidades que material não possa dissipar (MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS, 1994). Outro fator que promove o fenômeno de perda térmica, e conseqüentemente aquecimento não-uniforme, é a utilização de campo elétrico não uniforme (DAS et al., 2009).

A partir das informações apresentadas neste texto é possível concluir, de um modo geral, que a ocorrência de aquecimento uniforme por irradiação de micro-ondas é dependente de uma combinação moderada de fatores dielétricos e térmicos.

## 1.4 – Síntese de materiais assistida por micro-ondas

Os materiais podem ser divididos em três classes de acordo com as suas propriedades de interação com as micro-ondas. A **Fig. 1.10** ilustra os efeitos das micro-ondas nos três diferentes tipos de materiais. Materiais com baixos valores de perda dielétrica (baixos valores de  $tg \delta$ ) são caracterizados por serem transparentes às micro-ondas, ou seja, são materiais que permitem a

penetração total deste tipo de radiação. Estes tipos de materiais também apresentam elevados valores de  $d_s$ .



**Figura 1.10** – Propagação das micro-ondas em diferentes tipos de materiais, caracterizados pelas suas interações com as mesmas (adaptado de KATZ, 1992).

Exemplos de materiais transparentes às micro-ondas são a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), que apresentam valores de perdas dielétricas próximas a zero, em uma ampla faixa de temperatura (DAS et al., 2009).

Já materiais com elevada condutividade elétrica, como os metais (KATZ, 1992), são considerados como materiais opacos a micro-ondas, refletindo toda a radiação que chega a sua superfície. Elevadas condutividades elétricas fazem com que o valor de  $d_s \rightarrow 0$  (vide **equação 1.16**).

A combinação moderada entre condutividade elétrica e fatores dielétricos são características de materiais que absorvem as micro-ondas, que permitem apenas uma penetração parcial da radiação pela extensão de seu corpo.

Um exemplo clássico de material absorvedor de micro-ondas é o carbeto de silício (SiC), que apresenta altos valores de perda dielétrica a temperatura ambiente ( $\text{tg}\delta$  (2,45 GHz, 25 °C) = 1,71) e a elevadas temperaturas ( $\text{tg}\delta$  (2,45 GHz, 695 °C) = 27,99) (ZHANG et al., 2002).

Como dito anteriormente, a energia das micro-ondas é transferida diretamente para o material por meio da interação com o campo elétrico da radiação, isto a nível molecular (DAS et al., 2009). Por este motivo as sínteses empregando micro-ondas apresentam grande eficiência frente aos métodos convencionais de síntese. A eficiência deste método está relacionada ao menor gasto energético, que é consequência da utilização de baixos tempos de aquecimento durante o processo de preparação de um dado material, seja orgânico ou inorgânico. Como a radiação de micro-ondas interage diretamente com o material de partida, o aquecimento é mais rápido e uniforme demandando tempos de reação menores.

Em alguns casos, o material, ou os materiais, participantes das reações assistidas por micro-ondas não apresentam características que permitem um acoplamento eficiente com a radiação a temperatura ambiente. Sendo assim, para que o material seja aquecido na presença de micro-ondas ele precisa atingir uma temperatura crítica, onde então, suas propriedades dielétricas e condutoras permitam o acoplamento com as micro-ondas. Nestas condições, o processo é realizado na presença de um susceptor de micro-ondas, que aquece rapidamente com a interação com a radiação e transfere calor para o material a ser aquecido, fazendo-o atingir a referida temperatura crítica. Este tipo de aquecimento é denominado de aquecimento híbrido (BALAJI et al., 2009). Existem alguns materiais que podem ser utilizados como susceptores, mas os mais comumente utilizados são o grafite e o SiC.

A radiação de micro-ondas é empregada em diversos tipos de síntese. Filmes de ZnO com diferentes nanoestruturas foram produzidos por PHURUANGRAT et al. (2009) e KRISHNAKUMAR et al. (2009a) pelo método

hidrotermal utilizando um forno simples de micro-ondas. De maneira semelhante, nanopartículas de SnO<sub>2</sub> foram produzidas por KRISHNAKUMAR et al. (2009b) e KRISHNAKUMAR et al. (2008).

Na produção de materiais usados em dispositivos de armazenamento de energia, a síntese assistida por micro-ondas é muito utilizada. Em seus trabalhos, LIU et al. (2012) e LI et al. (2013) produziram um compósito a base de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para aplicação como materiais de eletrodo para pseudocapacitores. Ambos os trabalhos resultaram em materiais com elevados valores de capacitância específica (150 a 190 F g<sup>-1</sup>). Para o Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilizado como material para pseudocapacitores, poucos trabalhos relatam a utilização das micro-ondas no processo de produção dos mesmos, sendo o método hidrotermal o mais comum, como comentado acima.

Já para o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> uma quantidade maior de métodos são relatados. HE et al. (2007) empregam, na síntese assistida por micro-ondas, uma fase reológica para produzir o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que é obtido pela dispersão dos reagentes de partida em um solvente polimérico. O material obtido por esta metodologia apresentou boa estabilidade eletroquímica no decorrer dos 40 ciclos de carga e descarga realizados, onde a capacidade específica manteve-se entre 120 e 100 mA h g<sup>-1</sup>. CUI et al. (2008) também utilizam uma mistura reológica para obter o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, onde o solvente utilizado para dispersar os reagentes de partida foi água deionizada. A capacidade específica para o material obtido foi de aproximadamente 120 mA h g<sup>-1</sup> durante os 20 ciclos estudados.

Em outro método, denominado de síntese por combustão induzida por micro-ondas, utiliza-se reagentes de partida que, quando aquecidos, reagem formando gases inflamáveis. Estes, em determinada temperatura entram em combustão formando o material de interesse. Eletrodos de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com boa estabilidade foram produzidos por FU et al. (2004) utilizando esta metodologia, tendo como reagentes de partida LiNO<sub>3</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e uréia.

Na grande maioria dos trabalhos científicos relacionados com a síntese de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou de outros tipos de óxidos utilizando micro-ondas, a reação mais empregada é a reação de estado sólido (YAN et al., 1997; YAN et al., 1999; BHAT et al., 2000; MASASHI et al., 2003; NAKAYAMA et al., 2003; LIU et al., 2004; LEE et al., 2008). A reação sol-gel (BAO et al., 2005), bem como o método hidrotermal (RAGUPATHY et al., 2010) também são utilizados em alguns trabalhos. BALAGI et al. (2009) apresentaram uma revisão bibliográfica que traz uma grande quantidade de trabalhos científicos sobre síntese de materiais utilizando micro-ondas para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Em quase todos os trabalhos encontrados na literatura científica as sínteses são realizadas em fornos de micro-ondas desenvolvidos especificamente para este fim ou em sistema adaptados, onde aparelhos de micro-ondas de uso doméstico são alterados de acordo com as necessidades requeridas na síntese. Entretanto, existem alguns trabalhos recentes onde aparelhos de micro-ondas de uso doméstico são utilizados diretamente, sem nenhuma modificação, na síntese de diferentes tipos de materiais com aplicação em diversas áreas. Sínteses de materiais com aplicação em baterias utilizando forno de micro-ondas doméstico também são relatadas na literatura (BHAT et al., 2000; HIGUCHI et al., 2003; ZAHEENA et al., 2009). O emprego de um aparelho de micro-ondas convencional faz com que a síntese de materiais estratégicos fique ainda mais barata, e conseqüentemente mais atrativa.

Assim, sabendo da possibilidade do emprego de uma metodologia simples e de baixo custo, o grande desafio é propor rotas sintéticas que sejam promissoras no desenvolvimento de materiais estratégicos para dispositivos de armazenamento de energia.

### 2 – OBJETIVOS

Analisando as perspectivas relacionadas aos dispositivos eletroquímicos que são tema deste trabalho, nota-se um aumento do interesse científico e comercial nesta área. A explosão de consumo de produtos eletrônicos, aliada ao crescimento da conscientização mundial com relação às causas ambientais, e a busca necessária da utilização racional de recursos energéticos têm induzido laboratórios de pesquisas acadêmicos e industriais em todo o mundo a procurar novas e eficientes fontes de energia.

Nesse escopo, o objetivo central deste trabalho está voltado à investigação de óxidos de manganês com potencial aplicação em dispositivos eletroquímicos de conversão e armazenamento de energia, como os pseudocapacitores e as baterias de íons lítio.

Para isso, investigou-se e otimizou-se rotas de síntese com os precursores em estado sólido empregando radiação de micro-ondas, que levassem à produção de  $Mn_3O_4$  e de  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados:  $LiMn_{1,98}Ga_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$ ,  $LiMn_{1,98}Al_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$ ,  $LiMn_{1,90}Ga_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$  e  $LiMn_{1,90}Al_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$ . Como objetivos secundários, visou-se caracterizar todos os materiais obtidos tanto física como eletroquimicamente. As etapas executadas para a consecução destes objetivos foram:

- investigação e otimização das condições de síntese do  $Mn_3O_4$ ,  $LiMn_2O_4$  e os respectivos derivados dopados, utilizando a reação de estado sólido assistida por micro-ondas, executada em forno convencional de micro-ondas;
- caracterização estrutural dos materiais obtidos, utilizando a difratometria de raios-X (DRX);
- caracterização térmica dos precursores ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ ) e dos materiais obtidos, empregando as técnicas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTA);

## OBJETIVOS

---

- caracterização espectroscópica dos materiais obtidos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman;

- caracterização da morfologia e distribuição de tamanho de partículas para os materiais obtidos, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- avaliação das propriedades eletroquímicas características de cada material, através de medidas de voltametria cíclica e testes galvanostáticos de carga e descarga de um eletrodo constituído dos materiais com maior potencial para utilização em supercapacitores e catodos de baterias de íons lítio.

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Síntese dos precursores empregados na produção do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e seus derivados dopados

De início, apenas o dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) produzido eletroquimicamente foi empregado na síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . No entanto, devido a problemas experimentais que surgiram durante a otimização da síntese do espinélio de manganês e lítio, e que serão relatados e discutidos na seção de resultados e discussão, decidiu-se utilizar outros precursores de síntese como fontes de átomos de Mn. Foram escolhidos outros dois óxidos de manganês, o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , com estruturas cristalinas e valência média para o átomo de Mn diferentes daquelas do  $\text{MnO}_2$ . Estes dois óxidos de Mn foram obtidos a partir de reações químicas, assistidas por micro-ondas, envolvendo o  $\text{MnO}_2$ . Os procedimentos experimentais para a obtenção do dióxido de manganês e os demais óxidos de Mn estão descritos nos **itens 3.1.1 e 3.1.2**, respectivamente.

##### 3.1.1 – Síntese do dióxido de manganês eletrolítico (DME)

O dióxido de manganês, utilizado como reagente de partida nas sínteses do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados, foi produzido eletroliticamente por metodologia desenvolvida previamente em nosso laboratório (LAURINDO et al., 1999). Para isto, foram utilizados uma célula eletroquímica de compartimento único, um termômetro, duas placas de zircônio (área  $\approx 20 \text{ cm}^2$ ) como catodo e uma placa de titânio (procedência EEL – Escola de Engenharia de Lorena, USP; pureza 98,8%; área  $\approx 50 \text{ cm}^2$ ) como anodo.

A solução eletrolítica para a síntese do  $\text{MnO}_2$  continha sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4$ )  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ . Para produzir a solução foram utilizados sulfato de manganês mono-hidratado de

procedência J. T. Baker e pureza 99,9%, e ácido sulfúrico em solução estoque 97,9%, de procedência Mallinckrodt.

A célula eletrolítica (com capacidade de  $\approx 500$  mL) foi aquecida com o auxílio de uma manta térmica (de confecção própria), onde a temperatura era controlada variando a voltagem com um transformador elétrico de marca STP modelo ATV - 215 - M. Durante todo o processo eletrolítico a temperatura foi mantida a  $90$  °C.

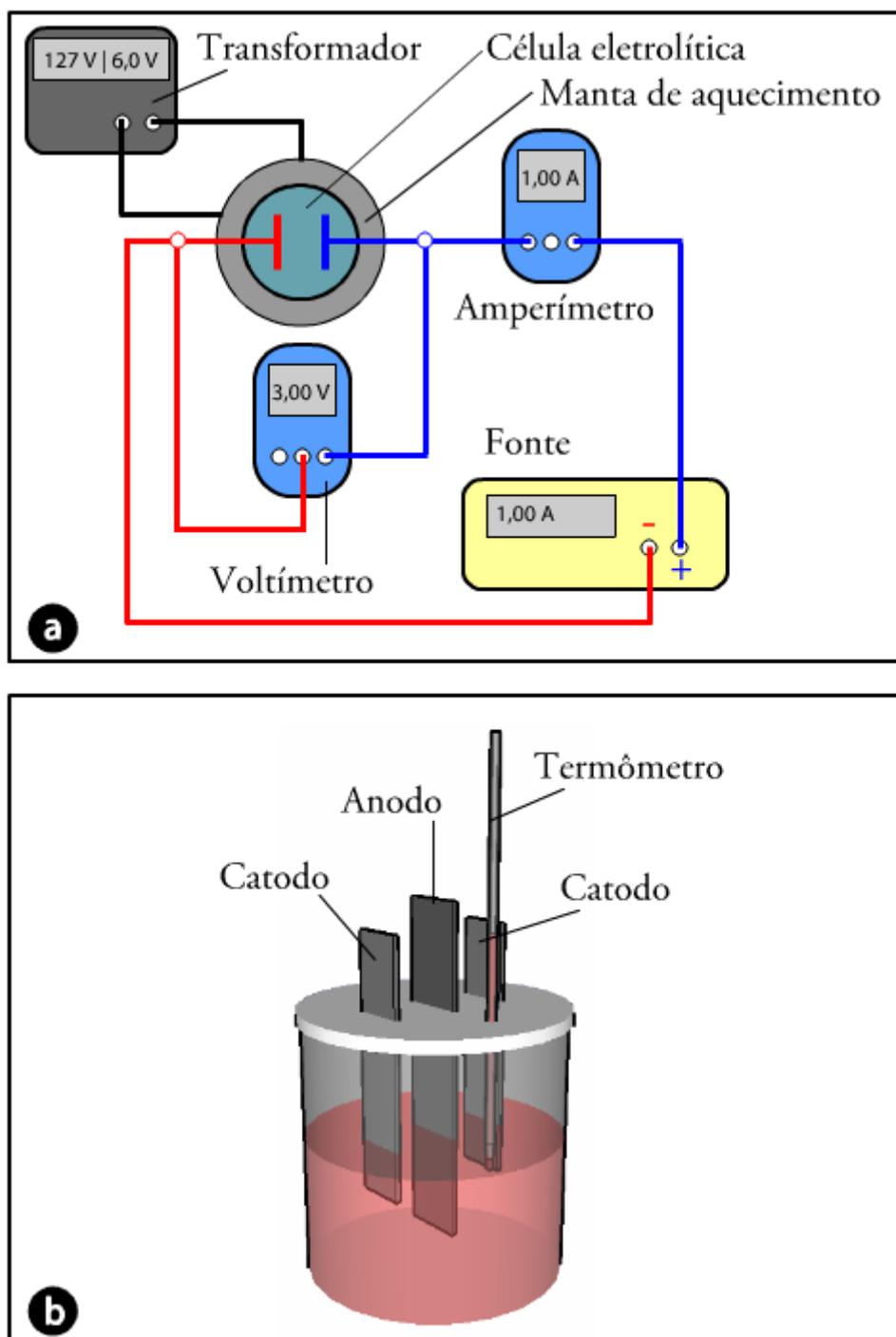
A corrente aplicada foi gerada por uma fonte INPAC DC Power Supply, modelo 3645A. Tanto o potencial de célula como a corrente aplicada foram monitorados por multímetros de marca MINIPA modelo ET - 2082B.

Um esquema do aparato experimental utilizado e o detalhamento da célula eletroquímica são mostrados, respectivamente, nas **Figs. 3.1(a)** e **3.1(b)**

Para produzir o  $\text{MnO}_2$ , uma densidade de corrente inicial de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  foi aplicada por 15 min. Imediatamente após, aplicou-se uma densidade de corrente de  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  até que ocorresse um aumento abrupto do potencial de célula. Este fenômeno, em geral, ocorreu após um tempo que variou de 8 a 10 horas.

Depois de cada eletrólise, o DME era retirado mecanicamente da superfície do anodo com o auxílio de uma espátula de metal e a superfície do eletrodo de titânio era reativada mecanicamente por lixamento (lixa 3M de granulação 320) e por ataque químico, utilizando uma solução aquosa contendo ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 35% (*V/V*) e ácido fluorídrico (HF) 5% (*V/V*) (ambos de procedência J.T. Baker; PA). A solução eletrolítica era renovada após 4 eletrólises sucessivas.

O material obtido ao final de cada processo eletrolítico realizado foi lavado inúmeras vezes com água deionizada, para que o excesso de ácido sulfúrico fosse eliminado. Feito isto, o DME foi seco em estufa a  $100$  °C, pulverizado em um almofariz de ágata e finalmente armazenado para ser utilizado nas sínteses do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados.



**Figura 3.1** – (a) Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado na síntese eletroquímica do  $\text{MnO}_2$ ; (b) detalhamento da célula eletroquímica utilizada.

### 3.1.2 – Sínteses de $Mn_2O_3$ e de $Mn_3O_4$

$Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$  foram obtidos através da decomposição térmica do  $MnO_2$  eletrolítico, que ocorre a elevadas temperaturas. O aquecimento empregado no processo de produção destes óxidos, bem como do  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados, foi realizado pela ação de radiação de micro-ondas.

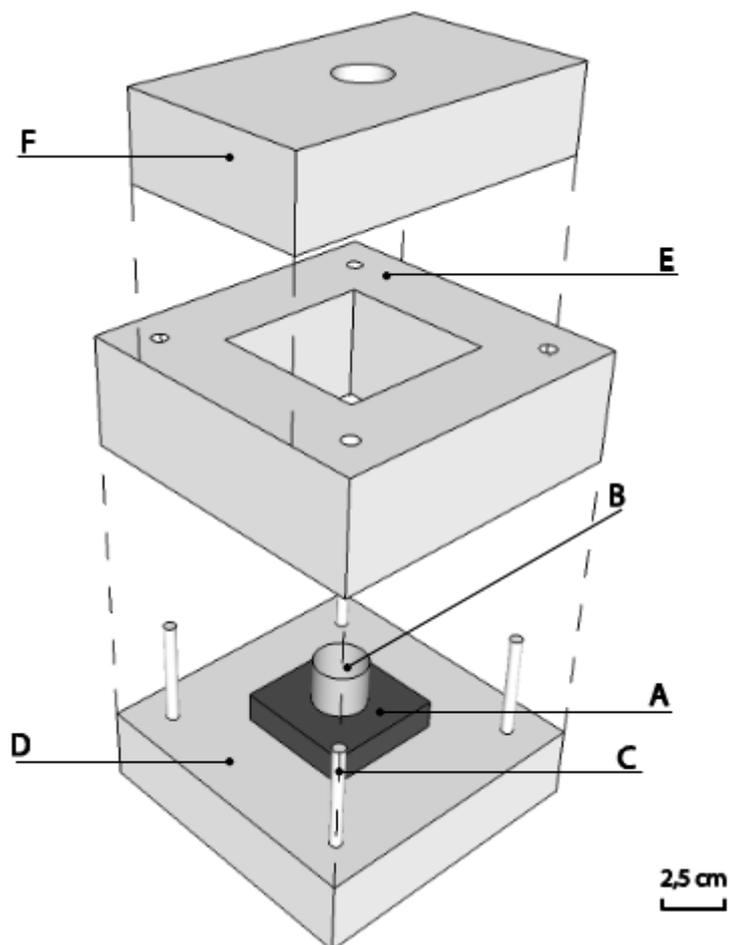
Deste modo, para produzir  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ , pequenas quantidades de  $MnO_2$ , obtido eletroquimicamente como descrito no **item 3.1.1**, previamente pesadas e com massas em torno de 150 mg, eram transferidas para um cadinho com volume de  $\approx 5$  mL e constituído de 98% de zircônia ( $ZrO_2$ ) e 2% de ítria ( $Y_2O_3$ ), e espalhadas homogeneamente no interior do cadinho.

A reação de decomposição térmica do DME foi realizada em um forno de micro-ondas doméstico de marca Panasonic, modelo Piccolo NN-ST359WRU. O aquecimento não foi realizado diretamente no forno de micro-ondas doméstico. Para este fim, foi empregada uma cavidade de aquecimento (ou reator), em forma de uma pequena caixa, construída de material cerâmico (80% de alumina ( $Al_2O_3$ ) e 20% de zircônia de procedência ZIRCAR CERAMICS – EUA) e com volume interno de  $\approx 75$  cm<sup>3</sup>.

Para completar o aparato experimental, uma placa de carbetto de silício (SiC), com dimensões 5,0 x 5,0 x 1,5 cm, foi introduzida no interior do reator. O SiC é um susceptor de radiação micro-ondas, que comumente é utilizado para facilitar o processamento de materiais utilizando este tipo de radiação.

A **Fig. 3.2** apresenta de maneira detalhada a cavidade de aquecimento utilizada nas reações assistidas por radiação de micro-ondas. Após a montagem da cavidade reacional, o cadinho contendo  $MnO_2$  era então colocado no interior da mesma sobre a superfície do carbetto de silício. Feito isto, o reator era colocado no interior do forno de micro-ondas e o material era aquecido por 3 min, para a obtenção do  $Mn_2O_3$ , e por 5 min para a obtenção do

$Mn_3O_4$ . Em ambos os tempos de aquecimento, o forno de micro-ondas doméstico operava utilizando a sua potência máxima (800 W). Passado o tempo de irradiação, o forno de micro-ondas era mantido de porta aberta por 30 a 40 minutos para que o sistema fosse resfriado naturalmente.



**Figura 3.2** – Esquema ilustrando a montagem da cavidade de aquecimento, composta de: (A) placa de SiC, como susceptor de micro-ondas; (B) cadinho constituído de 98% zircônia - 2% ítria, usado como suporte reacional; (C) bastões de alumina, responsáveis por fixar as paredes da cavidade de aquecimento; (D) base, (E) paredes e (F) tampa, todos constituídos de 80% alumina - 20% zircônia (SILVA et al., 2014).

Os materiais obtidos ao final eram armazenados para serem caracterizados e utilizados na produção do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados. O cadinho usado na síntese era limpo com uma solução aquosa 20% (V/V) de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lavado com água deionizada e secado em estufa.

Para garantir a homogeneidade do material durante as caracterizações, quantidades em torno de 1 a 2 g foram produzidas e misturadas para então serem submetidas às tais caracterizações.

### 3.2 – Síntese do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e seus derivados dopados

O  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados também foram obtidos por síntese assistida por radiação de micro-ondas.

Para produzir o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  os reagentes precursores utilizados como fonte de átomos de Mn foram o  $\text{MnO}_2$ , produzido por eletrólise (vide **item 3.1.1**), o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , ambos obtidos pela decomposição térmica do dióxido de manganês (vide **item 3.1.2**). Como fonte de átomos de lítio, foi utilizado o hidróxido de lítio mono-hidratado ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) da marca RIEDEL- DE HAEN, pureza 98%.

Além do espinélio de manganês e lítio puro, alguns óxidos dopados apresentando formula molecular genérica  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-y}\text{Y}_y$  foram sintetizados. A letra **M** representa o dopante catiônico e a letra **Y** o dopante aniônico, sendo  $x$  e  $y$  os índices referentes aos respectivos elementos dopantes.

Foram realizadas dopagens concomitantes de cátions e ânions em diferentes quantidades de dopantes. Como dopantes catiônicos foram empregados  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , e como dopante aniônico apenas  $\text{S}^{2-}$  foi utilizado. Os reagentes utilizados como fonte dos elementos dopantes foram  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Li}_2\text{S}$ , todos de procedência ALDRICH. Os tipos de materiais produzidos, bem como as quantidades de dopantes utilizadas em cada um, são apresentados na **Tabela 3.1**.

**Tabela 3.1** – Materiais propostos para serem produzidos por síntese de estado sólido assistida por micro-ondas.

Tipo de material	M	Y	x	y	Estequiometria
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
LiMn <sub>2-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>4-y</sub> Y <sub>y</sub>	Ga <sup>3+</sup>	S <sup>2-</sup>	0,02	0,02	LiMn <sub>1,98</sub> Ga <sub>0,02</sub> O <sub>3,98</sub> S <sub>0,02</sub>
			0,10	0,10	LiMn <sub>1,90</sub> Ga <sub>0,10</sub> O <sub>3,90</sub> S <sub>0,10</sub>
	Al <sup>3+</sup>	S <sup>2-</sup>	0,02	0,02	LiMn <sub>1,98</sub> Al <sub>0,02</sub> O <sub>3,98</sub> S <sub>0,02</sub>
			0,10	0,10	LiMn <sub>1,90</sub> Al <sub>0,10</sub> O <sub>3,90</sub> S <sub>0,10</sub>

Antes de serem submetidos ao aquecimento por micro-ondas os reagentes eram pesados, totalizando massas que variavam de 50 a 150 mg. A proporção molar entre Li e Mn no espinélio é 1:2. No entanto, o hidróxido de lítio foi adicionado com um pequeno excesso molar, em torno de 4 a 5%, para garantir a total conversão de MnO<sub>2</sub> a LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Após pesados, os reagentes precursores eram misturados em um almofariz de ágata por 10 minutos. Feito isto, a mistura homogeneizada era transferida, com auxílio de um pincel, para cadinhos idênticos aos utilizados na síntese do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (**vide item 3.1.1**). Os cadinhos contendo a mistura reacional eram transferidos para o interior da cavidade de aquecimento e levados ao forno de micro-ondas.

Do mesmo modo que na produção do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, durante as sínteses do espinélio e seus derivados dopados, o forno de micro-ondas operou em sua potência máxima, 800 W, e os tempos de irradiação variaram de 2,5 a 5,0 minutos. Passado o tempo de irradiação, o forno de micro-ondas era mantido de porta aberta por 30 a 40 minutos para que o sistema fosse resfriado naturalmente. O material obtido ao final era armazenado para ser utilizado nas caracterizações físicas e eletroquímicas e o cadinho usado na síntese era limpo

com uma solução aquosa 20% (V/V) de  $H_2O_2$ , lavado com água deionizada e secado em estufa.

Assim como no caso do  $Mn_3O_4$ , para garantir a homogeneidade do espinélio e seus derivados dopados quando caracterizados física e eletroquimicamente, cada material foi sintetizado e acumulado em quantidades suficientes (de 1 a 2 g) para serem utilizados em todas as caracterizações previstas.

### **3.3 – Estudo da temperatura no interior da cavidade de aquecimento**

Durante a otimização de síntese alguns experimentos foram realizados para estudar a variação da temperatura no interior da cavidade reacional. Todas as medidas de temperaturas foram feitas utilizando um termômetro infravermelho (marca Omega, modelo OS425HT - LS) e realizadas imediatamente depois de cessado o aquecimento por micro-ondas. O intervalo de tempo estudado foi de 1 a 5 min, variando de minuto a minuto. Para cada minuto, as medidas de temperatura foram obtidas em quintuplicata, o que permitiu uma estimativa mais precisa da temperatura obtida ao final do aquecimento.

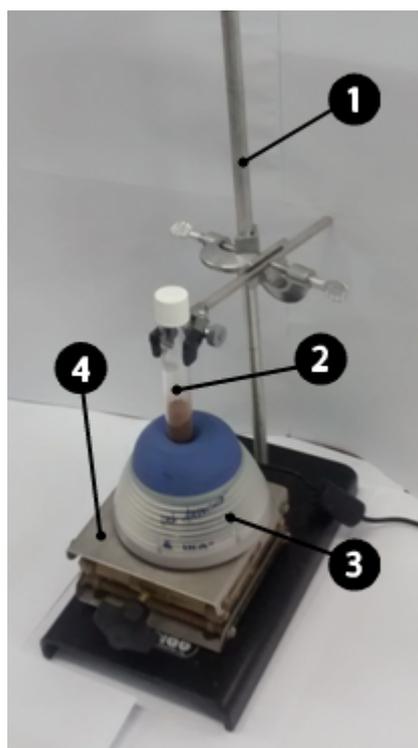
Inicialmente, a temperatura foi estimada para o sistema sem a presença do cadinho e o material a ser processado. Feito isso, o mesmo estudo foi realizado com o cadinho contendo 150 mg do DME.

### **3.4 – Tratamento mecânico aplicado aos materiais eletroativos produzidos por radiação de micro-ondas**

Visando o melhoramento de suas propriedades eletroquímicas, todos os materiais produzidos por intermédio de radiação de micro-ondas ( $Mn_3O_4$ ,

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e seus derivados dopados), foram submetidos a um tratamento mecânico. Em geral, tratamentos mecânicos empregados com o objetivo de desagregar materiais e reduzir o tamanho de suas partículas são realizados em moinhos de bola, que exigem quantidades consideráveis de materiais (da ordem de gramas).

Neste trabalho, devido às pequenas quantidades de materiais obtidas ao final do processo de produção (da ordem de mg), este tratamento teve de ser realizado em um sistema improvisado para funcionar em menor escala. O aparato experimental empregado é bem simples e é apresentado na **Fig. 3.3**. O mesmo é constituído por um suporte universal, uma garra, um tubo de vidro, um agitador mecânico para tubos e uma plataforma elevatória.



**Figura 3.3** – Aparato experimental utilizado no tratamento mecânico do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e seus derivados dopados, produzidos por síntese assistida por micro-ondas: (1) conjunto de suporte e garra; (2) tubo de vidro contendo as esferas de porcelana e o material a ser desagregado; (3) agitador de tubos; (4) plataforma elevatória.

O suporte universal e a garra são os responsáveis por fixar o tubo de vidro, que por sua vez é o recipiente que contém o material a ser submetido ao tratamento mecânico e as esferas de zircônia 95% - ítria 5% (YTZ *grinding media*, TOSOH) de 3 mm de diâmetro, responsáveis por desagregar e reduzir o tamanho de partícula do material. Um agitador mecânico de tubos, marca IKA® e com velocidade de rotação constante de 2800 rpm, foi utilizado como fonte de agitação para o sistema. O agitador é acionado por pressão e o componente que promove o contato entre o tubo de vidro e o agitador é a plataforma elevatória.

Em todos os experimentos, a razão entre a massa do material processado e a massa de esferas foi de 1 / 100, ou seja, para cada 0,1 g de material foi utilizado 10 g de esferas. O tempo de agitação manteve-se em 30 min.

Após o tratamento mecânico, os materiais foram lavados por várias vezes com água deionizada, submetido à filtração em membrana de nitrato de celulose com poros de 0,22  $\mu\text{m}$  (procedência Unifil) e levado à estufa para secar a 100 °C por 24 horas.

### **3.5 – Caracterização por difratometria de raios X (DRX)**

Tanto os precursores de síntese quanto os materiais de interesse foram caracterizados por DRX. Para as análises utilizando velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup>, os difratogramas foram obtidos em um difratômetro da marca SIEMENS, modelo D5000. Já as análises empregando velocidades de varredura de 0,02° min<sup>-1</sup> foram realizadas em um difratômetro RIGAKU GEIGERFLEX ANALIX. Ambos os equipamentos operam com radiação do tipo  $K\alpha$  com comprimento de onda 1,54056 Å emitidas por um tubo de cobre.

Os parâmetros de rede podem fornecer informações de suma importância sobre a dopagem do manganato de lítio. Por este motivo, os difratogramas obtidos a baixa velocidade de varredura foram refinados pelo

método de Rietveld, utilizando o *software* TOPAS-Academic. Com o refinamento de DRX foi possível determinar os parâmetros de rede e realizar a quantificação das fases presentes no material.

### **3.6 – Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento de elementos químicos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)**

A morfologia do dióxido de manganês, do espinélio de manganês e lítio e das misturas produzidas com o espinélio foram analisadas por MEV.

Micrografias em diferentes aumentos foram obtidas para  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e materiais dopados. As micrografias em maiores aumentos (100000 e 50000 x) foram obtidas em um microscópio eletrônico da marca FEI modelo Magellan 400, e as demais imagens foram capturadas por um microscópio FEI Inspect S 50. Ambos os microscópios possuem um módulo para análise por EDX, sendo assim, todos os materiais dopados foram submetidos ao mapeamento de seus respectivos elementos dopantes, o que fornece informações sobre a homogeneidade da distribuição desses elementos químicos sobre os materiais.

Em alguns casos, como no do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , as micrografias também foram utilizadas para estimar a distribuição dos tamanhos de partículas utilizando o *software* IMAGE J.

### **3.7 – Caracterização por termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTA)**

As análises por TG e DTA, aplicadas aos diferentes óxidos de manganês, às misturas reacionais e ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , foram todas realizadas em um módulo TG-DTA simultâneo, modelo SDT 2960 da TA Instruments. Em todos

os experimentos os materiais foram suportados em um cadinho de alumina e o aquecimento realizado a uma razão de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . O cadinho de alumina também foi utilizado como material de referência para as análises de DTA.

De modo a simular as condições da síntese assistida pelas micro-ondas, uma atmosfera estática de ar foi utilizada em todas as análises termogravimétricas.

### **3.8 – Determinação do número de oxidação médio do Mn empregando espectrometria de absorção atômica (EAA) e espectrofotometria de absorção molecular (EAM)**

Assim como os parâmetros de rede, o número de oxidação médio do Mn ( $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$ ) fornece informações importantes sobre a dopagem do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Para realizar a determinação desta grandeza, pequenas quantidades dos materiais a serem analisados ( $\text{DME}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados) foram pesadas em balança analítica, sendo mantido um intervalo de massas entre 10,0 e 25,0 mg, dependendo do composto usado na análise. Para impedir perdas de massas, o material analisado foi pesado diretamente em um copo de béquer de 100 mL.

Após a pesagem, 50,00 mL de uma solução aquosa  $0,01\text{ mol L}^{-1}$  de sulfato ferroso amoniacal, contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,07\text{ mol L}^{-1}$ , foi adicionado ao copo de béquer. A solução produzida com sulfato ferroso amoniacal (procedência Panreac, 99% pureza) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (procedência Synth) foi previamente padronizada com solução padrão  $0,0100\text{ mol L}^{-1}$  de dicromato de potássio (procedência VETEC, pureza 99%). Nas padronizações, 2,00 mL da solução de dicromato eram transferidos para um copo de béquer, enquanto a solução de  $\text{Fe}^{2+}$  era mantida em uma bureta de 25,00 mL. O ponto de equivalência foi obtido potenciométricamente, usando como indicador um pequeno eletrodo de platina

(1,0 x 1,0 cm), um eletrodo de referência de prata / cloreto de prata (Ag / AgCl / Cl<sup>-</sup> (3 mol L<sup>-1</sup>)) e um multímetro (marca MINIPA modelo ET - 2082B).

Feita a adição da solução de Fe<sup>2+</sup>, o béquer foi mantido em agitação magnética por 1 hora, tempo suficiente para os íons Fe<sup>2+</sup> consumirem os materiais, reduzindo todo o manganês contido nos materiais a Mn<sup>2+</sup>. Passado o tempo de 1 hora a agitação era cessada e para cada amostra diferentes volumes da solução resultante eram transferidos para dois diferentes balões volumétricos de 50,00 mL. Um dos balões tinha seu volume completado apenas com água deionizada, sendo este destinado à análise de Mn por EAA. Já ao outro balão, reservado para a análise de Fe<sup>2+</sup> usando EAM, eram adicionados 10 mL de uma solução aquosa 10% (m / m) em acetato de sódio (procedência Synth) e 10 mL de uma solução aquosa 0,1% (m / m) em orto-fenantrolina (o-fen) (procedência Synth). A reação química entre Fe<sup>2+</sup> e a o-fen produz um complexo estável de cor vermelho intensa e com absorção máxima em 510 nm, o que permite a utilização deste complexo na quantificação de Fe<sup>2+</sup> usando EAM na região espectral correspondente ao visível.

Para o uso da técnica de EAA uma curva analítica de cinco pontos, com concentrações variando entre 0,25 e 2,00 ppm de Mn, foi produzida usando um padrão de 1000 ppm em Mn (procedência Merck) e balões volumétricos de 100,00 mL. Devido aos elevados fatores de diluição empregados na análise, apenas água deionizada foi utilizada como branco. Tanto as soluções da curva analítica quanto as das amostras foram analisadas em um espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo spectrAA 50, operando com uma lâmpada de catodo oco de Mn, em comprimento de onda 279,5 nm.

A análise de íons Fe (II) foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800, operando na região espectral do visível. Para esta análise, a curva analítica foi produzida com a mesma solução de sulfato ferroso amoniacal, utilizada na abertura das amostras. Foram produzidas cinco soluções padrões, adicionando diferentes volumes da solução de Fe<sup>2+</sup>, 10 mL da solução

de acetato de sódio e 10 mL da solução de o-fen em balões de 50,00 mL. Como branco foi utilizado a solução de um balão de 50,00 mL contendo apenas o acetato e o-fen. As concentrações das soluções padrões, que compõem a curva analítica do complexo  $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$ , mantiveram-se entre 1,00 e 5,00 ppm.

As análises por EAA realizadas para o DME, o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  foram também usadas para determinar a quantidade total de Mn nos respectivos materiais, cujos dados foram utilizados de maneira complementar e comparativos aos da análise termogravimétrica.

### **3.9 – Caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman**

O  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e os materiais dopados foram caracterizados por FTIR e Raman.

Para as análises por Raman não foi necessário o preparo de amostra; o material na forma de pó foi adicionado ao porta-amostra e analisado de maneira direta. As medidas foram realizadas em um espectrômetro HR800 *Evolution micro-Raman*, produzido pela Horiba-Jobin-Yvon, usando um laser de 532 nm e potência de 1 mW.

Já as análises por FTIR foram realizadas em modo de transmitância e por este motivo as amostras foram misturadas com KBr (Merck) e transformadas em pastilhas, com 5% (m / m) do material alvo de análise. Todas as medidas foram realizadas em um espectrômetro da marca Bruker, modelo VERTEX 70.

### 3.10 – Produção dos catodos de $Mn_3O_4$ e de $LiMn_2O_4$ e seus derivados dopados

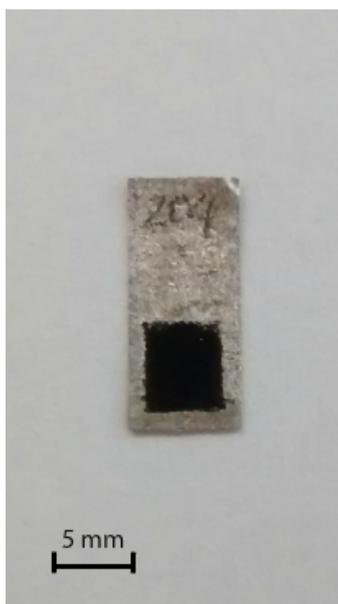
Para a produção dos catodos empregados nos testes eletroquímicos foram utilizados o material eletroativo ( $Mn_3O_4$ , ou  $LiMn_2O_4$  ou os derivados dopados do  $LiMn_2O_4$ ), negro de acetileno (VULCAN XC72, da CABOT) e fluoreto de polivinilideno (PVDF), da ALDRICH. Para comparações, alguns eletrodos foram produzidos usando o  $LiMn_2O_4$  comercial, de procedência ALDRICH. Estes materiais foram pesados e misturados, respeitando as proporções de 85%, 10% e 5%, respectivamente, conforme estabelecido anteriormente (AMARAL, 2001; AMARAL, 2005; BROCCENSCHI, 2009).

Depois de misturados e homogeneizados por 10 minutos em almofariz de ágata, a mistura resultante era dispersa em volumes entre 1 e 2 mL de ciclopentanona (ALDRICH, pureza 99%) e então misturados utilizando uma espátula de metal, formando uma dispersão viscosa.

Como coletor de corrente, foram utilizadas lâminas de platina ( $\approx 1,5 \times 0,5$  cm), previamente pesadas em uma balança analítica.

A dispersão contendo o material eletroativo foi aplicada sobre estas lâminas com o auxílio de uma seringa de 1 mL com agulha de  $0,3 \times 8,0$  mm (BD *ultrafine* II). A **Fig. 3.4** apresenta uma fotografia de um dos eletrodos produzidos com material sintetizado neste trabalho.

As placas de platina, contendo o depósito de  $LiMn_2O_4$ /negro de acetileno/PVDF em uma área delimitada (vide **Fig. 3.4**), eram secas ao ar e depois levadas a estufa a  $130$  °C por 24 horas. A temperatura de  $130$  °C é necessária para garantir a fusão do PVDF, responsável por aglutinar os componentes do compósito e conferir aderência ao filme depositado sobre o substrato de platina. Ao serem retirados da estufa os eletrodos eram pesados, para determinar a massa de material depositada, e por fim transferidos e mantidos em um dessecador até serem utilizados nos testes eletroquímicos.



**Figura 3.4** – Aspecto visual de um eletrodo preparado com  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , negro de acetileno e PDVF (área do depósito  $\approx 0,25 \text{ cm}^2$ ).

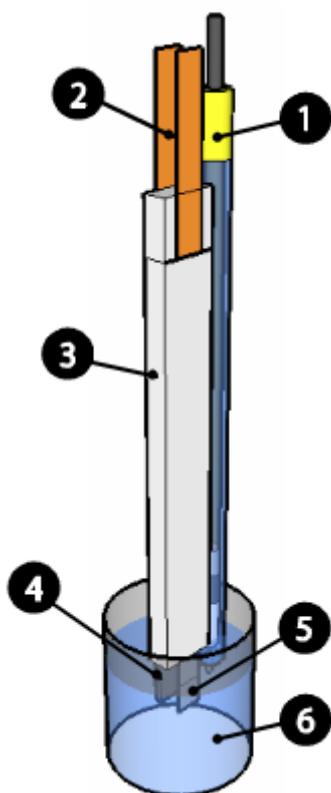
### **3.11 – Caracterização eletroquímica dos materiais produzidos por radiação de micro-ondas**

A caracterização eletroquímica dos materiais produzidos sob radiação de micro-ondas foi realizada por voltametria cíclica e por cronopotenciometria, sempre com o eletrólito a temperatura ambiente ( $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A técnica cronopotenciométrica, além de fornecer as curvas de  $E$  vs.  $t$ , foi utilizada para realizar os testes galvanostáticos de carga e descarga com os eletrodos produzidos de acordo com o apresentado no **item 3.10**.

### 3.11.1 – Caracterização eletroquímica do $Mn_3O_4$

Para os eletrodos produzidos com o  $Mn_3O_4$ , tanto a voltametria cíclica quanto os testes de carga e descarga foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, com montagem esquematizada na **Fig. 3.5**.



**Figura 3.5** – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos estudos voltamétricos e de carga e descarga do  $Mn_3O_4$ : (1) eletrodo de referência de Ag / AgCl /  $Cl^-$  ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ); (2) placas de cobre, utilizadas como contato elétrico; (3) haste de Teflon®; (4) contra eletrodo de grafite; (5) eletrodo de trabalho contendo o material eletroativo; (6) recipiente de vidro (capacidade de 10 mL) contendo solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $Na_2SO_4$ .

Como eletrodo de referência (ER) foi utilizado o eletrodo de prata / cloreto de prata (Ag / AgCl /  $Cl^-$  ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ )), confeccionado no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE). Uma placa de grafite medindo

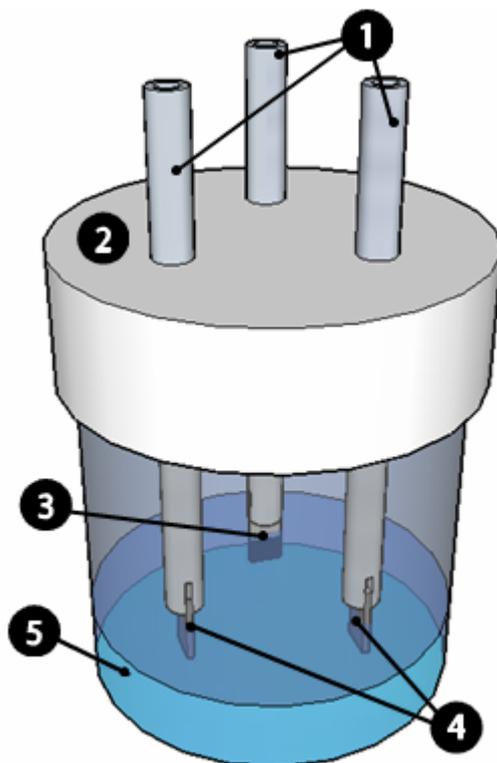
1,0 x 2,5 x 0,2 cm foi empregada como contra eletrodo (CE), e como eletrodo de trabalho (ET) as lâminas de Pt contendo o compósito  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  / negro de acetileno / PVDF, como já mostrado no **item 3.10**.

Com o intuito de garantir sempre a mesma distância entre os eletrodos, ER, CE e ET foram fixados a uma barra de Teflon® usando também fita de Teflon®. O contato elétrico externo com o CE e o ET foram feitos usando fitas de cobre metálico, como mostrado na **Fig. 3.5**. Solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (J.T. Baker) foi empregada como eletrólito em todos os experimentos realizados.

Tanto na voltametria quanto na cronopotenciometria, o intervalo de potencial em estudo foi mantido entre 0 e 1,0 V vs. Ag / AgCl / Cl<sup>-</sup> (3 mol L<sup>-1</sup>). Velocidades de varredura ( $v$ ) entre 5 e 100 mV s<sup>-1</sup> foram utilizadas nos testes voltamétricos, enquanto densidades de corrente ( $i$ ), neste caso corrente normalizada pela massa de material eletroativo, entre 0,2 a 5 A g<sup>-1</sup> foram empregadas nos testes de carga e descarga.

### **3.11.2 – Caracterização eletroquímica $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e seus derivados dopados**

O  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados foram analisados utilizando outro tipo de célula eletroquímica, esquematizada na **Fig. 3.6**. Em todos os experimentos, foi utilizado como eletrólito uma solução 1 mol L<sup>-1</sup> de perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ), procedência ALDRICH e pureza de 98%, dissolvidos em uma mistura de carbonato de etileno (ALDRICH, PA) e carbonato de dimetileno (ALDRICH, PA) 50% *V/V*. Esta mistura de solventes tem sido amplamente utilizada em nosso laboratório (SILVA et al., 2014; SILVA, 2011; AMARAL et al., 2010; AMARAL, 2005; BROCCENSCHI, 2001; AMARAL, 2001 e FERRACIN et al., 2000) e por muitos pesquisadores (GUO et al., 2010; LI et al., 2007; ELUMALAI et al., 2004; YAN et al., 1997).



**Figura 3.6** – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos estudos voltamétricos e de carga e descarga do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou de seus derivados dopados; (1) hastes de aço, utilizadas como contatos; (2) tampa, feita de Teflon®; (3) eletrodo de trabalho contendo o material eletroativo; (4) contra eletrodo e eletrodo de referência de Li metálico; (5) recipiente de vidro (capacidade de 50 mL) contendo eletrólito orgânico.

Placas de platina contendo o composto  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / negro de acetileno / PVDF ou algum composto do tipo  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-y}\text{Y}_y$  / negro de acetileno / PVDF foram utilizadas como ET.

Como lítio metálico (fitas de  $\approx 0,5 \times 1,0$  cm) foi utilizado como CE e ER, a célula eletroquímica teve de ser hermeticamente fechada, impedindo entrada de ar e umidade. Para este fim, foi utilizada uma tampa confeccionada em Teflon®, material resistente ao eletrólito orgânico utilizado no interior da célula. Para garantir uma atmosfera inerte no interior da célula eletroquímica,

devido à grande reatividade química do lítio, o arranjo experimental foi montado em câmara seca da marca LABCONCO modelo 50600, utilizando atmosfera de argônio e livre de umidade.

Os processos de intercalação e desintercalação de íons Li foram analisados por voltametria cíclica. Para obter-se um voltamograma com picos bem definidos, as medidas foram feitas a velocidade de varredura de 0,1 e 0,5 mV s<sup>-1</sup>.

Os testes de carga e descarga também fizeram parte da caracterização eletroquímica do LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e de seus derivados dopados. As curvas cronopotenciométricas foram obtidas para uma quantidade variada de ciclos (10 a 100 ciclos), a diferentes taxas de carga e descarga. Este tipo de medida é muito útil para verificar a estabilidade eletroquímica, a influência da corrente elétrica nos processos de intercalação de íons Li no LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e, principalmente, para obter informações acerca do fornecimento de carga do material.

Todos os perfis voltamétricos e de alguns testes de carga e descarga foram obtidos utilizando-se potenciostatos EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR), modelos 263A e 273A. Os demais testes galvanostáticos de carga e descarga foram realizados com uma fonte da marca FLYEVER.

### **3.12 – Quantificação do LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no material de eletrodo**

A homogeneidade dos materiais de eletrodo depositados sobre a platina foi estudada usando EAA.

Para isto, alguns eletrodos, depois de submetidos a breves testes eletroquímicos, foram colocados em contato com uma solução aquosa 50 % (V/V) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Synth) e 1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A solução de peróxido acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é capaz de reduzir diferentes óxidos de manganês, levando todo manganês para a solução na forma iônica Mn<sup>2+</sup>.

Os eletrodos foram transferidos para copos de béquer contendo 10 mL de solução de peróxido de hidrogênio. Para garantir a total decomposição do material em análise, os eletrodos foram deixados imersos nesta solução por 24 horas.

Passado este tempo, as soluções resultantes foram transferidas para balões volumétricos de diferentes volumes, que variaram de acordo com a massa de material depositada sobre cada eletrodo.

Devido à presença do negro de acetileno nos eletrodos, todas as soluções foram filtradas em membranas de nitrato de celulose com poros de 0,22  $\mu\text{m}$  de diâmetro antes de serem analisadas por EAA.

Para analisar os materiais depositados sobre os eletrodos utilizando EAA, novamente foi necessário utilizar uma curva analítica para o Mn, que foi construída de acordo com o descrito no **item 3.8**. Devido aos altos fatores de diluição, novamente água deionizada foi utilizada como branco. Todas as soluções foram analisadas usando um espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo spectrAA 50, operando com uma lâmpada de cátodo oco de Mn, em comprimento de onda de 279,5 nm.

### 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 – Síntese e caracterização dos precursores empregados na produção do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e seus derivados dopados

A síntese assistida por micro-ondas do óxido de manganês e lítio e seus derivados foi estudada utilizando alguns diferentes materiais precursores. Como fonte de átomos de Mn foram utilizados o dióxido de manganês, produzido eletroquimicamente, e o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , obtido pela decomposição térmica do  $\text{MnO}_2$ , também realizada com assistência da radiação de micro-ondas. Todos estes materiais foram caracterizados por difratometria de raios X, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

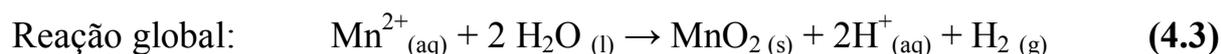
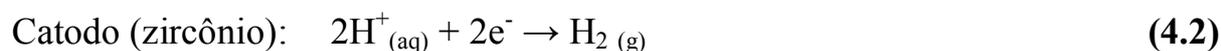
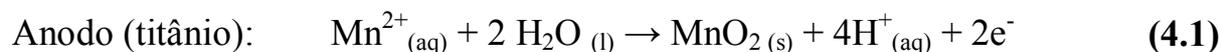
Além de ser utilizado como precursor na síntese do espinélio e seus derivados dopados, o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  também foi submetido a caracterização eletroquímica, testado como material para uso em eletrodo de supercapacitores. Os resultados desta análise serão apresentados em tópicos mais a frente neste texto.

As informações a respeito da síntese dos referidos materiais são apresentadas a seguir.

##### 4.1.1 – Síntese e caracterização do DME

O primeiro material a ser obtido foi o  $\text{MnO}_2$  eletrolítico (DME), sendo este o precursor para a produção de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , além do espinélio de manganês e lítio e seus derivados dopados. Para a produção deste material, foi empregada a metodologia desenvolvida por LAURINDO et al. (1999), previamente descrita no **item 3.1.1** da parte experimental.

As reações que ocorrem durante o processo eletrolítico de produção do DME são mostradas abaixo:



A deposição do DME no anodo é acompanhada por liberação de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) no catodo. Em geral, eletrólises são realizadas em modo galvanostático, onde o potencial de célula varia com a magnitude da densidade corrente aplicada e com a concentração do eletrólito. Para a eletrossíntese do  $\text{MnO}_2$ , com a aplicação de uma densidade de corrente de  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  e concentrações elevadas de eletrólito ( $\text{MnSO}_4$   $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ), o potencial de célula manteve-se em torno de 3,0 a 4,0 V e aumentou abruptamente para potenciais em torno 5,0 a 6,0 V após 8 a 10 horas de eletrólise.

O aumento abrupto do potencial está relacionado com o aumento da resistência elétrica da célula eletroquímica, provocada pelo espessamento da camada de dióxido de manganês na superfície do anodo. Este fenômeno foi utilizado como indicativo para finalizar o processo de eletrólise.

Antes de utilizar a densidade de corrente de  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , uma densidade de corrente inicial de  $50 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$  foi aplicada por 15 min (vide **item 3.1.1**), o que permitiu a formação de um filme fino de  $\text{MnO}_2$  sobre a superfície do eletrodo de titânio. A formação prévia deste filme impede a passivação do titânio e confere melhor aderência ao dióxido de manganês sobre a superfície do eletrodo.

Após a síntese, o DME foi submetido a caracterização estrutural por DRX, caracterização morfológica por MEV e caracterização térmica por TG e

DTA. Os resultados obtidos nestas caracterizações são apresentados nos itens seguintes.

### 4.1.1.1 – Caracterização do DME por DRX

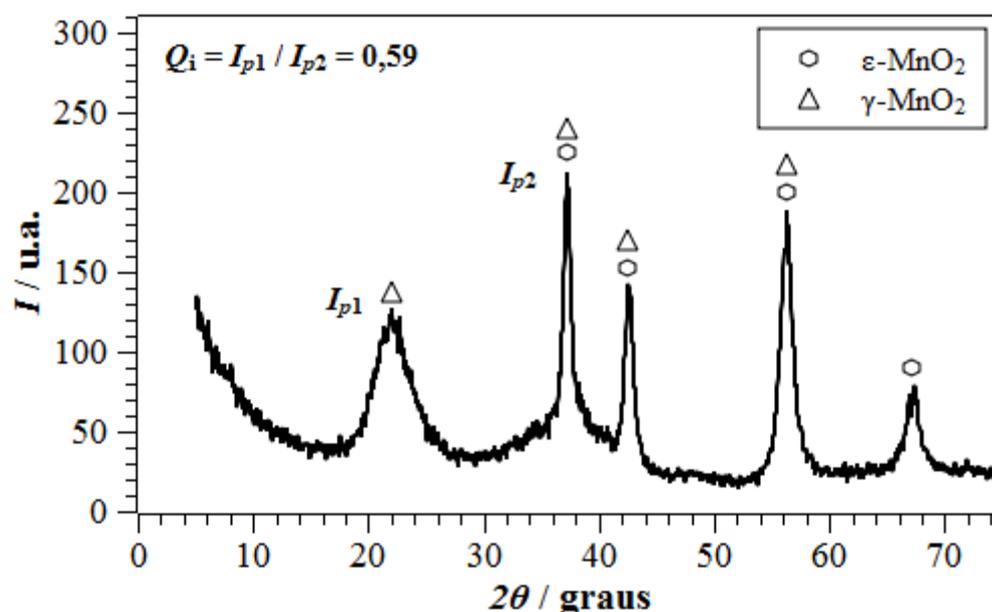
O DME foi caracterizado por DRX e o resultado é apresentado na **Fig. 4.1**. O difratograma mostra picos próximos a  $37^\circ$  ( $I_{p2}$ ),  $43^\circ$  e  $56^\circ$  que podem ser indexados pelas fichas cristalográficas JCPDS - 30 - 0820, referente à fase  $\varepsilon$ - $\text{MnO}_2$ , e JCPDS - 82 - 2169, referente à fase  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ . Já o pico próximo a  $22^\circ$ , marcado com  $I_{p1}$ , é melhor indexado pela fase  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , enquanto o pico próximo a  $67^\circ$  é característico apenas da fase  $\varepsilon$ - $\text{MnO}_2$ .

Segundo PREISLER (1989), a razão  $Q_i$  entre as intensidades dos picos  $I_{p1}$  e  $I_{p2}$  fornece informações sobre a predominância de determinadas fases de dióxido de manganês. Em seu trabalho é descrito que depósitos de dióxido de manganês obtidos a baixas densidades de correntes ( $\approx 0,03 \text{ mA cm}^{-2}$ ) apresentam  $Q_i \approx 1,50$ , que é característica da predominância da fase  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ . Já para depósitos obtidos a densidades de corrente elevadas, o autor observa valores de  $Q_i \approx 0,35$ , que caracteriza predominância da fase  $\varepsilon$ - $\text{MnO}_2$ .

Com base nestas informações, o valor de  $Q_i = 0,59$ , obtido da **Fig. 4.1**, sugere a presença de pequenas quantidades da fase  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  e predominância da fase  $\varepsilon$ - $\text{MnO}_2$ , tendo em vista que foi utilizada uma densidade de corrente elevada ( $15 \text{ mA cm}^{-2}$ ) em quase todo o processo de eletrólise. A presença de pequenas quantidades da fase  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  pode estar relacionada com a baixa densidade de corrente ( $0,050 \text{ mA cm}^{-2}$ ) utilizada apenas no início do processo eletrolítico (vide **item 3.1.1**).

A predominância da fase  $\varepsilon$ - $\text{MnO}_2$  é uma característica interessante pois, segundo PISTOIA *et al.* (1995), a fase  $\varepsilon$ - $\text{MnO}_2$  é a de mais fácil conversão à forma  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , frente a outras fases de  $\text{MnO}_2$  estudadas pelo autor. Outra notória característica no difratograma da **Fig. 4.1** é a presença de picos largos e

de baixa intensidade, o que indica baixa cristalinidade. A baixa cristalinidade é consequência da desordem estrutural da fase  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> (PISTOIA et al., 1995), sendo este um fator que contribui favoravelmente à inserção de íons lítio e formação de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

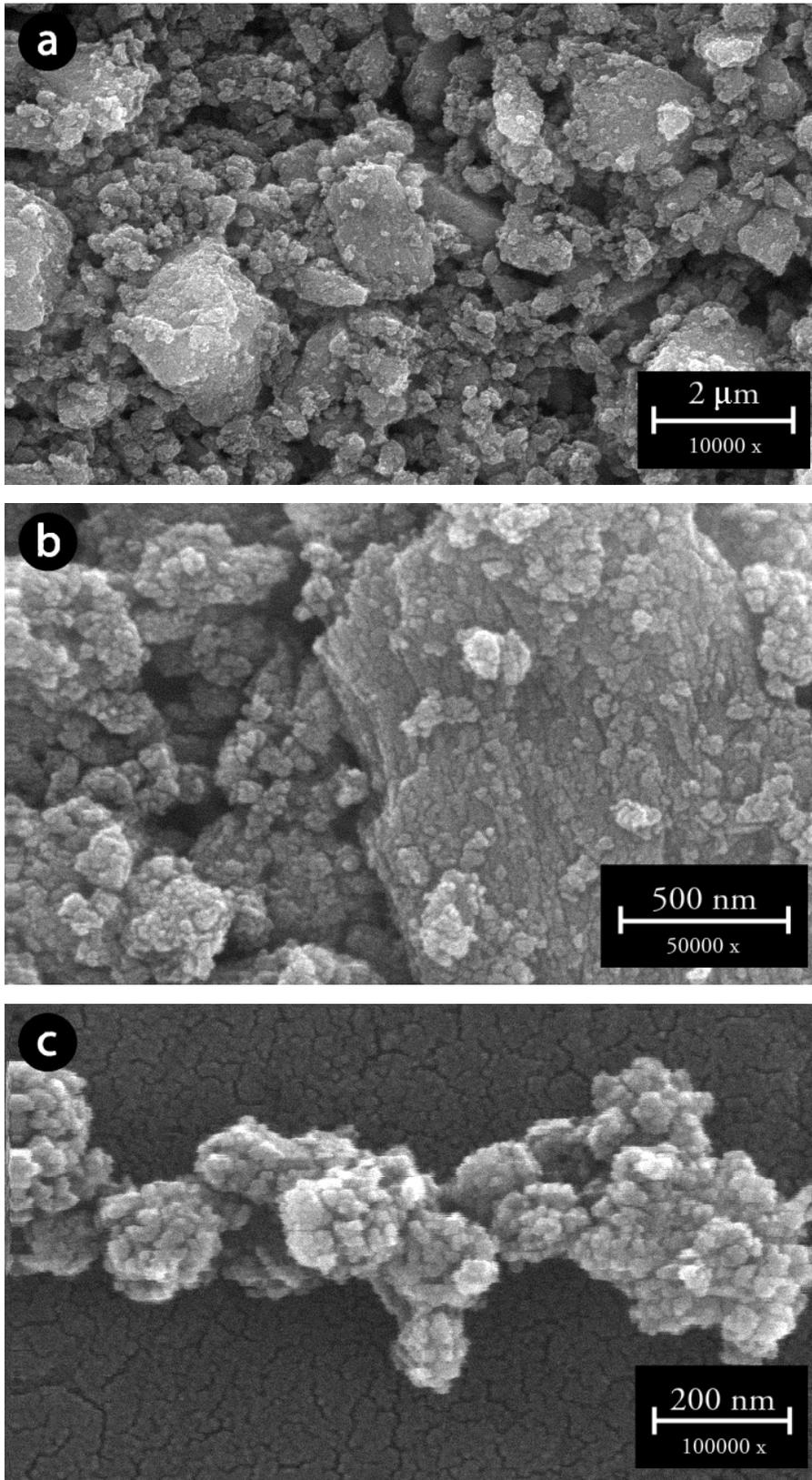


**Figura 4.1** – Difratoograma de raios X obtido para o dióxido de manganês produzido eletroquimicamente.

#### 4.1.1.2 – Caracterização do DME por MEV

Uma estimativa do tamanho de partícula obtida para o MnO<sub>2</sub>, após ser retirado da superfície do eletrodo de titânio, foi realizada por MEV, sendo o resultado apresentado nas **Fig 4.2 (a), (b) e (c)**.

Na micrografia da **Fig. 4.2 (a)** (aumento de 10000x) é possível observar, além de partículas globulares em escala nanométrica, aglomerados da ordem de 3 a 2  $\mu$ m.



**Figura 4.2** – Micrografias de MEV obtidas para o dióxido de manganês produzido eletroquimicamente, em aumentos de 10000x (a), 50000x (b) e 100000 (c) (Adaptado de SILVA, 2011).

No entanto, quando observamos a **Fig. 4.2 (c)** fica evidente que os aglomerados micrométricos são compostos por partículas da ordem de 30 a 50 nm. Este tamanho de partícula leva a uma elevada área superficial, fator que contribui positivamente para a interdifusão de íons lítio durante a reação de formação do espinélio.

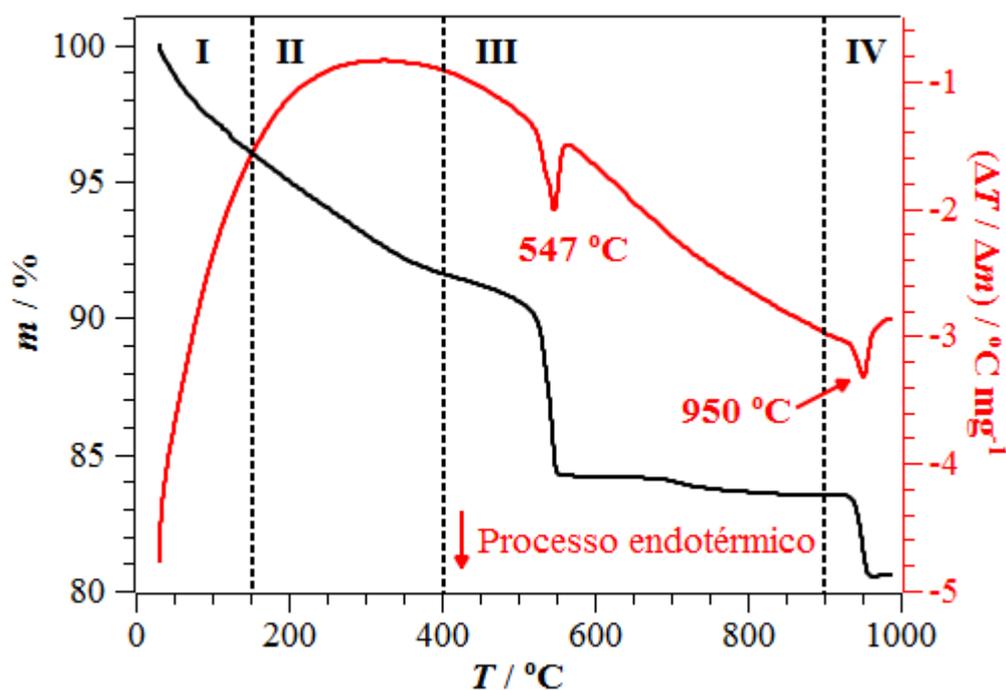
### 4.1.1.3 – Caracterização do DME por TG e DTA

O comportamento térmico do  $\text{MnO}_2$  é bem conhecido, sendo a sua decomposição térmica o modo mais comumente utilizado para a obtenção do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a elevados graus de pureza (LI et al., 2011). Com base neste fato, surgiu o interesse de melhor analisar a decomposição térmica do DME. Assim, o dióxido de manganês, produzido eletroquimicamente, foi submetido à análise de TG e DTA, realizada em atmosfera de ar estática, de modo a simular as condições do ambiente interno da cavidade de aquecimento utilizada na síntese assistida por micro-ondas dos demais óxidos precursores.

No termograma obtido para o DME, representado na **Fig. 4.3**, é possível observar uma diminuição quase linear do percentual de massa em relação ao aumento da temperatura (regiões **I** e **II**), acompanhada pelo aparecimento de um pico exotérmico bem largo no sinal de DTA.

Este comportamento é característico às fases  $\epsilon\text{-MnO}_2$  e  $\gamma\text{-MnO}_2$ , e está relacionado ao desprendimento de moléculas de água ligadas física e quimicamente ao dióxido de manganês, como mostra o trabalho de RUETSCHI e GIOVANOLI (1988).

A região **I** da **Fig. 4.3** compreende temperaturas entre 25 e 150 °C, onde, segundo RUETSCHI e GIOVANOLI (1988), a diminuição de massa decorre do desprendimento de água adsorvida na superfície do material, que preferencialmente é aprisionada nos poros do mesmo.



**Figura 4.3** – Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial, obtida para o DME em atmosfera de ar estática, utilizando razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

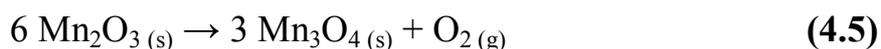
Já na região **II**, intervalo entre 150 e 400 °C, a queda de massa é conseqüência da liberação de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ligadas quimicamente ao  $\text{MnO}_2$ . Estas moléculas de água, denominadas de água estrutural, são oriundas de grupos OH presentes na estrutura do  $\text{MnO}_2$ , que por sua vez, estão relacionados com defeitos estruturais e a presença de pequenas quantidades de íons  $\text{Mn}^{3+}$  na rede cristalina do material. Os trabalhos de RUETSCHI (1984) e RUETSCHI e GIOVANOLI (1988) abordam detalhadamente a formação dos defeitos estruturais que ocorrem nestes óxidos de manganês, bem como a influências destes defeitos em suas propriedades físico-químicas.

Segundo GIOVANOLI (1994), o desprendimento das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ligadas física e quimicamente ao  $\text{MnO}_2$  leva à cristalização de uma fase estequiométrica, o  $\beta\text{-MnO}_2$ . Deste modo, em temperaturas próximas a 400 °C

(final da região **II** e início da região **III**), todas as prováveis misturas de fases entre  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> são convertidas a  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

A perda de massa correspondente à região **III** está relacionada com a decomposição térmica do  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, o que leva à formação do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainda nesta região, é possível observar uma pequena variação de massa em temperaturas próximas a 700 °C. OHZUKU et al. (1982) relacionam esta variação de massa com a presença de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, oriundos do processo eletrolítico aplicado na produção do DME, que foi realizada em meio contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e MnSO<sub>4</sub> em elevadas concentrações. Mesmo lavando o material, com água deionizada, por diversas vezes, pequenas quantidades destes materiais ficam retidas no MnO<sub>2</sub>.

Por último, o termograma apresenta a conversão do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (região **IV**), como mostra a perda de massa na região próxima a 900 °C. As reações químicas que descrevem o processo de decomposição térmica do  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> e a formação do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são apresentadas abaixo (OHZUKU et al., 1982):

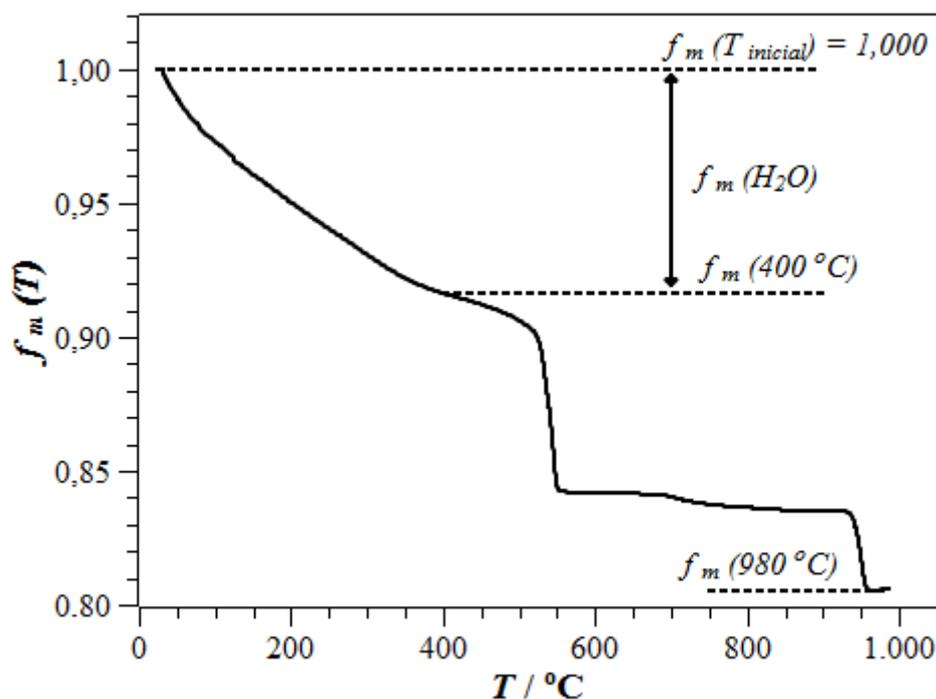


Em ambas as reações ocorrem um processo de redução do Mn, acompanhado pela perda de átomos de oxigênio na forma de O<sub>2</sub>, o que provoca as variações de massa detectadas por TG. Na primeira etapa de decomposição térmica o número de oxidação ( $N_{\text{ox}}$ ) do Mn diminui de +4 para +3, e acaba diminuindo ainda mais na segunda etapa, indo de +3 para +8/3 (+2,667). A formação do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ocorre em temperaturas que variam de 450 a 550 °C e de 800 a 950 °C, respectivamente (DOSE & DONNE, 2014; MALANKAR et al., 2010). As temperaturas detectadas por DTA, tanto para a formação do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como para o Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, estão em concordância com essas

faixas de temperaturas. Ainda na **Fig. 4.3** é possível observar dois sinais endotérmicos, um a 547 °C e outro a 950 °C, que são evidências da formação do  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ , respectivamente.

Além de fornecer informações sobre o comportamento térmico do DME, com a análise por TG foi possível determinar a quantidade de átomos de Mn presentes no óxido de manganês produzido eletroquimicamente, uma informação de suma importância, uma vez que o DME não apresenta estequiometria bem definida e foi utilizado como precursor na produção do  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados.

A **Fig. 4.4** apresenta o mesmo termograma da **Fig. 4.3** mostrando, no entanto, a fração mássica ( $f_m(T)$ ) em função da temperatura (T).



**Figura 4.4** – Termograma (em termos da função mássica  $f_m$ ) obtido para o  $MnO_2$  em atmosfera de ar estática, utilizando razão de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

Nesta mesma figura é possível observar algumas marcações, como  $f_m(T_{\text{inicial}})$ ,  $f_m(\text{H}_2\text{O})$  (fração em massa correspondente à água liberada pelo DME, durante aquecimento),  $f_m(400\text{ °C})$  e  $f_m(980\text{ °C})$ .

Como já dito anteriormente, a  $400\text{ °C}$  toda água presente no  $\text{MnO}_2$ , tanto a adsorvida na superfície quanto a ligada quimicamente na forma de grupos OH, é liberada na forma de vapor. Deste modo, pode-se considerar que  $f_m(\text{H}_2\text{O})$  corresponde à diferença entre  $f_m(T_{\text{inicial}})$  e  $f_m(400\text{ °C})$ . Como  $f_m(T_{\text{inicial}})$  é igual a 1, tem-se:

$$f_m(\text{H}_2\text{O}) = 1 - f_m(400\text{ °C}) \quad (4.6)$$

Para realizar o cálculo da fração em massa de Mn no  $\text{MnO}_2$  ( $f_m(\text{Mn})$ ), o parâmetro utilizado foi  $f_m(980\text{ °C})$ . Como já citado neste texto, a esta temperatura, todo o material é convertido a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , que é um composto estável e de estequiometria bem definida. Além disto, em temperaturas elevadas possíveis impurezas, como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{MnSO}_4$ , já foram eliminadas. Pelos mesmos motivos, OHZUKU et al. (1982) utilizaram a mesma estratégia para normalizar seus termogramas obtidos para o dióxido de manganês. Deste modo,  $f_m(\text{Mn})$  foi obtido utilizando apenas  $f_m(980\text{ °C})$  e as massas molares do Mn ( $MM(\text{Mn})$ ) e do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $MM(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ ), como mostra a equação abaixo:

$$f_m(\text{Mn}) = f_m(980\text{ °C}) \frac{3 \cdot MM(\text{Mn})}{MM(\text{Mn}_3\text{O}_4)} \quad (4.7)$$

De forma a obter valores médios para estes parâmetros, os experimentos de TG foram realizados em triplicata, sendo os valores obtidos para  $f_m(\text{H}_2\text{O})$  e  $f_m(\text{Mn})$  iguais a  $0,0746 \pm 0,0055$  e  $0,5803 \pm 0,0037$ , respectivamente.

Para confirmar o resultado de  $f_m$  (Mn) no dióxido de manganês eletrolítico, um teste complementar utilizando espectrometria de absorção atômica (EAA) foi realizado também em triplicata, sendo o valor encontrado para  $f_m$  (Mn) igual a  $0,569 \pm 0,005$ . A diferença entre este valor e o valor médio obtido por TG é de  $\approx 2,4\%$ , um percentual aceitável levando-se em conta a quantidade de possíveis fontes de erros para o método de EAA, que envolve algumas diluições e operações com instrumentos volumétricos (vide **item 3.9**). A curva analítica, os cálculos utilizados nesta determinação estão presentes no **Apêndice A.2**, enquanto o resumo completo dos resultados obtidos por TG estão presentes no **Apêndice A.1**.

### 4.1.2 – Síntese e caracterização de $Mn_2O_3$ e $Mn_3O_4$

Determinados materiais podem interagir com as ondas eletromagnéticas presentes na radiação de micro-ondas e adquirirem energia (vide **item 1.3**); por conseqüência, estes corpos podem atingir elevadas temperaturas em pequenos tempos de exposição a este tipo de radiação. Sendo assim, como descrito anteriormente (vide **item 3.1.2**), o DME foi submetido a aquecimento por micro-ondas, processo que produziu as demais fases de óxidos de manganês,  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ .

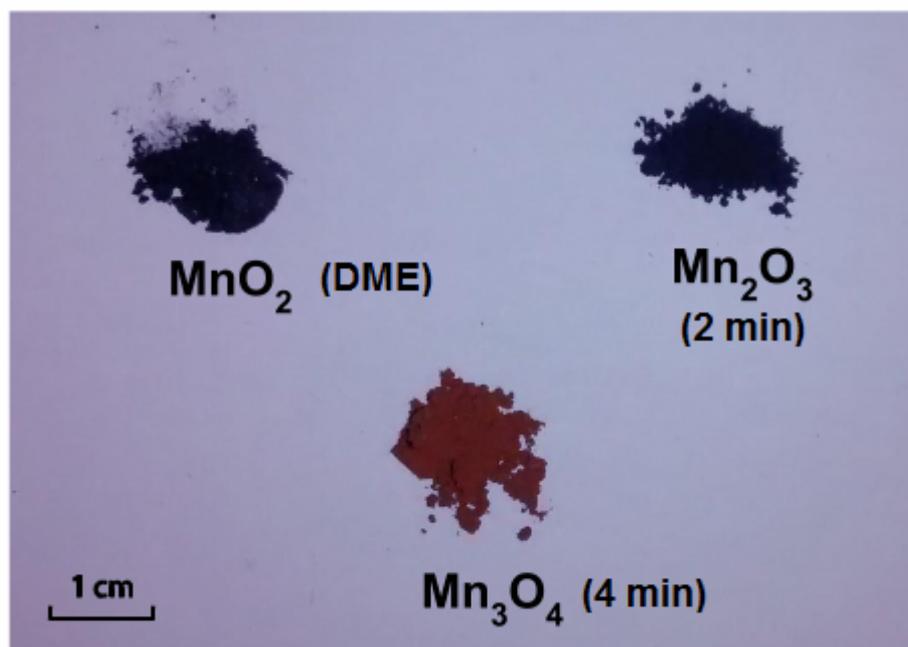
A reação de decomposição térmica do DME foi realizada em um forno de micro-ondas doméstico. No entanto, como as reações químicas que produzem os óxidos  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$  demandam elevadas temperaturas, o cadinho contendo o dióxido de manganês não pôde ser aquecido diretamente no forno de micro-ondas doméstico. Para este fim, foi empregada uma cavidade de aquecimento (ou reator), em forma de uma pequena caixa, constituída de 80% de alumina e 20% de zircônia. A mistura de alumina e zircônia produz um material transparente às micro-ondas, o que permite que a radiação chegue sem atenuação alguma no interior da cavidade de aquecimento. Por outro lado, este

material é um isolante térmico eficiente e não permite que o calor gerado no interior da cavidade se dissipe. Além de proteger o interior do forno de micro-ondas, a cavidade de aquecimento garante que o calor gerado em seu interior seja melhor aproveitado pelo meio reacional.

Para completar o aparato experimental, SiC foi utilizado como material susceptor de radiação de micro-ondas. Devido à dependência das propriedades dielétricas com a temperatura, o  $\text{MnO}_2$  não acopla de maneira eficiente com as micro-ondas a temperatura ambiente. Assim, é necessário pré-aquecer a mistura reacional para que o  $\text{MnO}_2$  passe a interagir de maneira eficiente com as micro-ondas. Este pré-aquecimento é feito pelo carbetto de silício que apresenta grande susceptibilidade a micro-ondas mesmo em temperatura ambiente. Este tipo de aquecimento é denominado de aquecimento híbrido e é utilizado para muitos tipos de materiais (BALAJI et al., 2009).

O aquecimento do DME, utilizando micro-ondas, foi realizado a diferentes tempos, que variaram entre 1 e 5 min. Foi observado que o material obtido a tempos inferiores ou igual a 3 min apresenta cor preta, que é característica tanto do  $\text{MnO}_2$  como do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Já o material obtido a tempos maiores que 3 min apresenta cor marrom, que é característica do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (vide **Fig. 4.5**).

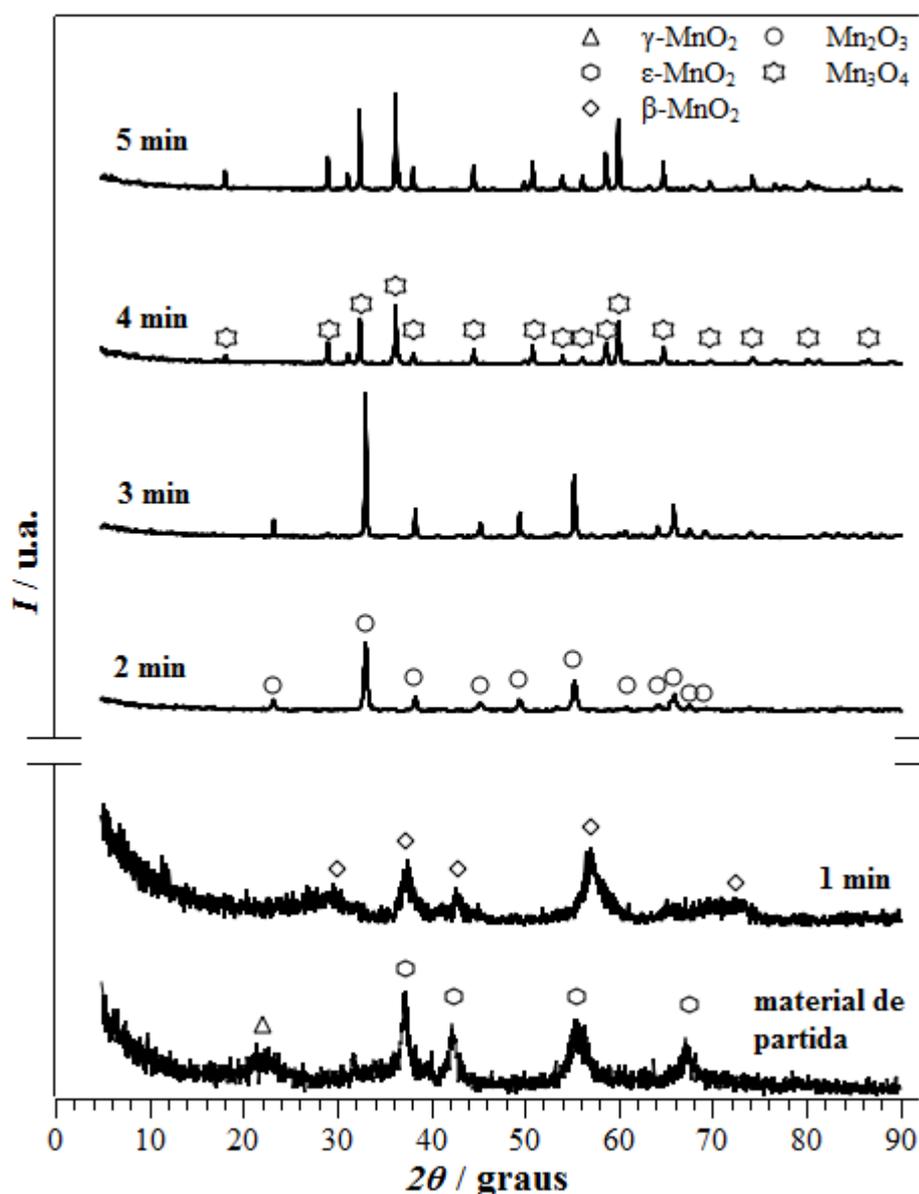
A técnica de DRX foi utilizada para acompanhar a síntese do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Foram obtidos difratogramas para os materiais obtidos ao final de diferentes tempos de aquecimento por micro-ondas. Os resultados da análise por DRX são apresentados no item subsequente.



**Figura 4.5** – Aspecto visual de diferentes amostras de óxidos de Mn, obtidas a diferentes tempos de aquecimento em forno de micro-ondas.

#### 4.1.2.1 – Acompanhamento da síntese do $Mn_2O_3$ e $Mn_3O_4$ utilizando DRX

As sínteses do  $Mn_2O_3$  e do  $Mn_3O_4$  foram acompanhadas por DRX e os difratogramas obtidos para os materiais produzidos a diferentes tempos de irradiação por micro-ondas estão na **Fig. 4.6**. Ao se analisar a **Fig. 4.6(a)**, mesmo com o difratograma apresentando picos de baixa intensidade, é possível visualizar as alterações sofridas pelo material de partida após 1 min de irradiação de micro-ondas. Os picos referentes às fases  $\epsilon$ - $MnO_2$  (JCPDS - 30 - 0820) e  $\gamma$ - $MnO_2$  (JCPDS - 82 - 2169) dão lugar aos picos do  $\beta$ - $MnO_2$  (JCPDS - 72 - 1984), comportamento já esperado, de acordo com o que já foi discutido anteriormente (vide **item 4.1.1.3**).



**Figura 4.6** – Difratoformas obtidos para os materiais a diferentes tempos de aquecimento por irradiação de micro-ondas.

Com o aumento do tempo de aquecimento para 2 min fica evidente a formação do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS - 41 - 1442), que tem sua cristalinidade aumentada quando o tempo sobe para 3 min, fato corroborado pelo aumento nas intensidades dos picos do difratograma. Após 4 min de aquecimento o Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é convertido a Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS - 27 - 0734), que também tem sua cristalinidade aumentada quando o tempo atinge 5 min. Ao cruzar as informações de TG,

apresentadas no **item 4.1.1.3**, com os dados do difratograma da **Fig. 4.6**, é possível fazer uma estimativa grosseira das temperaturas no interior do forno em função do tempo de aquecimento. O difratograma mostra que com 1 min a fase  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , mesmo com baixa cristalinidade, pode ser visualizada. Segundo a análise de TG, a formação desta fase de dióxido de manganês ocorre em temperaturas entre 350 e 400 °C.

Já o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , que se apresenta em tempos entre 2 e 3 min, é formado em temperaturas próximas a 550 °C. O  $\text{M}_2\text{O}_3$  apresenta estabilidade térmica bastante elevada, chegando a suportar temperaturas próximas a 900 °C, fato que culmina com uma estimativa de um intervalo de temperatura bastante grande para estes tempos de aquecimento em micro-ondas.

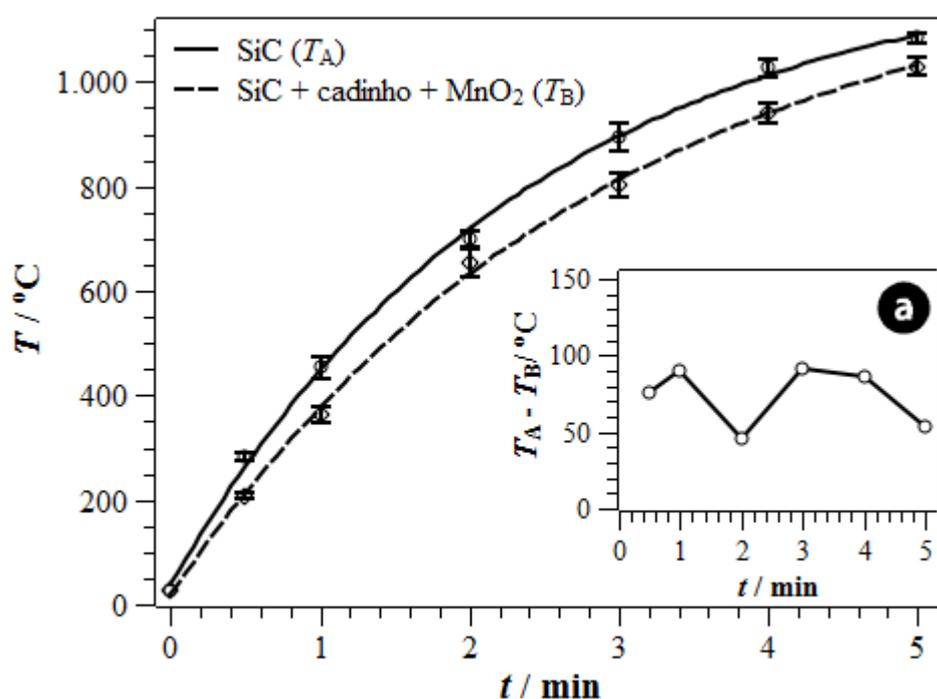
As únicas confirmações que podem ser feitas com razoável grau de certeza é que, após 2 min de aquecimento, a temperatura na cavidade reacional ultrapassa os 550 °C (temperatura de formação do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), e com o acréscimo de mais um minuto, o sistema pode chegar a atingir temperaturas próximas a 950 °C (temperatura de conversão do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  em  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). A tempos de aquecimento maiores que 4 min a temperatura do sistema reacional facilmente supera os 950 °C, fato evidenciado pelos picos referentes ao  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  que aparecem na análise por DRX, e provavelmente pode chegar a temperaturas maiores que 1000 °C quando irradiado por 5 min.

Uma análise mais precisa da temperatura no interior da cavidade de aquecimento, quando o sistema esta sujeito a irradiação por micro-ondas, é apresentada no item seguinte.

### **4.1.2.2 – Estudo da temperatura no interior da cavidade de aquecimento**

Para uma estimativa mais precisa da temperatura no interior da cavidade de aquecimento, a mesma foi medida imediatamente após cessado o

aquecimento a diferentes tempos, usando um termômetro infravermelho (vide **item 3.3**). Os tempos de irradiação de micro-ondas variaram de 0,5 a 5 min, sendo realizadas cinco medições de temperatura para cada tempo. O comportamento da temperatura em função do tempo de irradiação é apresentado na **Fig. 4.7**, onde os pontos correspondem aos valores médios de temperatura e as barras de erro correspondem ao desvio padrão, obtido para os respectivos tempos de aquecimento.



**Figura 4.7** – Relação entre a temperatura e o tempo de irradiação por micro-ondas, obtido para duas diferentes configurações da cavidade de aquecimento: uma com apenas SiC e outra com SiC, cadinho e MnO<sub>2</sub>; **(a)** diferença entre as temperaturas dos dois diferentes sistemas em função do tempo de irradiação por micro-ondas.

As medições de temperatura foram realizadas para duas diferentes configurações da cavidade de aquecimento. Primeiramente, estimou-se a temperatura do sistema contendo em seu interior apenas o susceptor de micro-

ondas, no caso o SiC. Feito isto, a temperatura foi estimada para o sistema reacional completo, onde estão presentes o SiC, o suporte reacional (cadinho de zircônia e ítria) e o  $\text{MnO}_2$ . No último caso, a temperatura medida pelo termômetro infravermelho é praticamente a temperatura na superfície do  $\text{MnO}_2$  contido no cadinho.

Em ambos os casos, observa-se um aumento exponencial da temperatura com o aumento do tempo de irradiação por micro-ondas. Este comportamento era esperado, uma vez que, em geral, o acoplamento das micro-ondas com a matéria torna-se mais eficiente com o aumento da temperatura.

Analisando a **Fig. 4.7**, nota-se que existe uma diferença entre a temperatura do sistema constituído apenas pelo SiC e o sistema completo. Esta diferença está relacionada ao fato do SiC acoplar de maneira bastante eficiente com as micro-ondas, característica que permite a utilização deste material como suscepter de micro-ondas.

Já o  $\text{MnO}_2$  não apresenta as mesmas propriedades dielétricas do SiC, sendo o seu acoplamento com as micro-ondas menos eficiente, o que leva a temperaturas menores que as do SiC.

No entanto, a diferença entre as temperaturas do SiC e do  $\text{MnO}_2$  não apresentam grandes variações com o aumento do tempo de aquecimento, mantendo valores que residem entre 50 e 100 °C, como mostra o detalhe **(a)** da **Fig. 4.7**.

As informações fornecidas pela curva de aquecimento do sistema reacional completo (SiC + cadinho +  $\text{MnO}_2$ ), neste caso a curva  $T_B$  da **Fig 4.7**, são concordantes com os dados de DRX apresentados anteriormente (vide **Fig. 4.6**).

Após 1 min de aquecimento por micro-ondas, a temperatura do material no cadinho chega próxima a 350 °C, valor este suficiente para dar início à conversão do dióxido de manganês eletrolítico em  $\beta\text{-MnO}_2$ , como mostram os difratogramas. O aparecimento da fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  após 2 min de irradiação por

micro-ondas também é fato que concorda com as informações da curva de aquecimento, uma vez que para este tempo a mesma apresenta temperatura média de 650 °C.

Como já dito anteriormente, a estabilidade térmica do  $Mn_2O_3$  é bem elevada, sendo apenas possível visualizar a conversão deste material a  $Mn_3O_4$  quando temperaturas acima de 900 °C são atingidas. Isto ocorre quando a irradiação por micro-ondas acontece a tempos maiores que 4 min, como mostram os difratogramas da **Fig. 4.6** e a curva de aquecimento da **Fig. 4.7**.

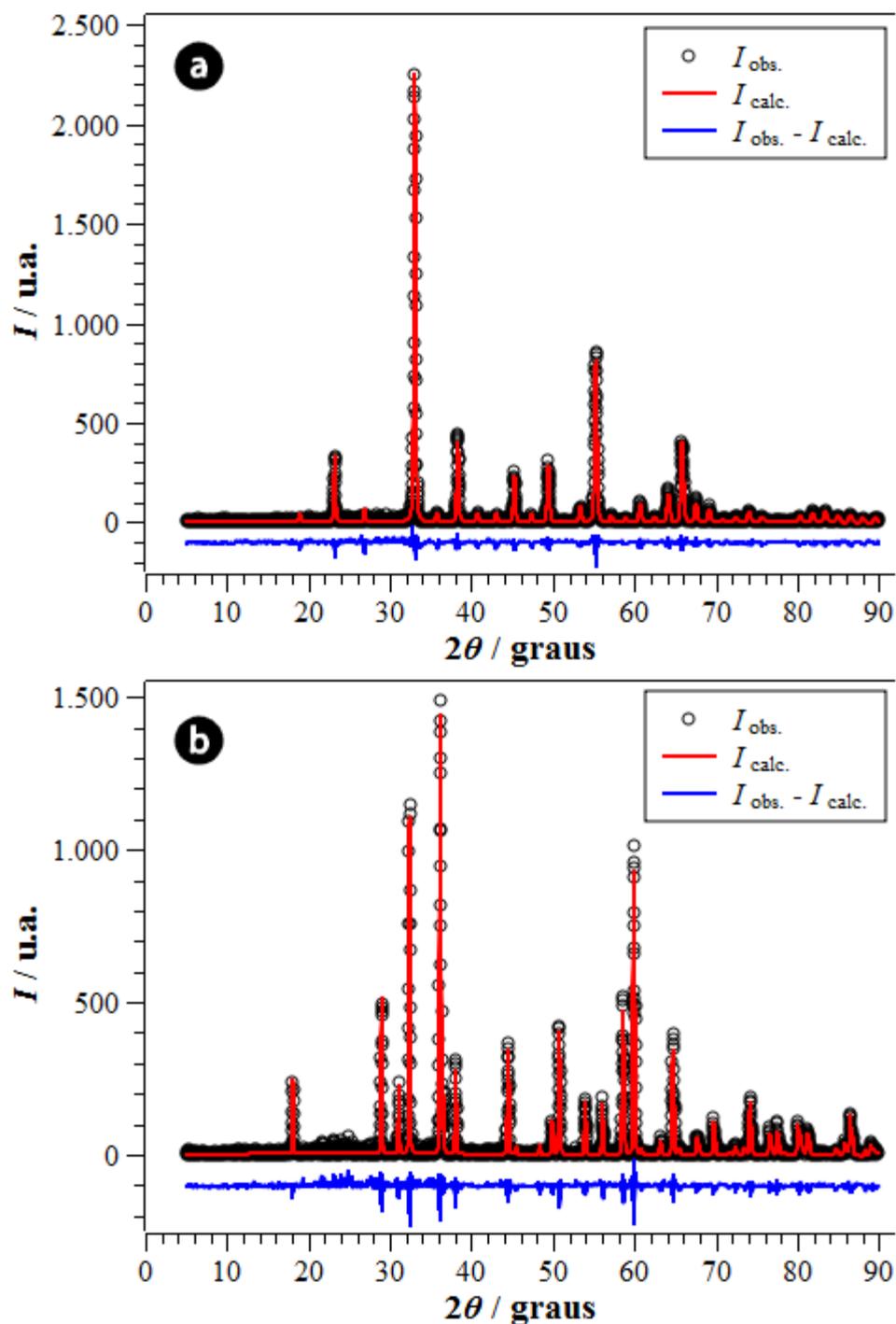
Depois de realizado um amplo estudo sobre a otimização da síntese assistida por micro-ondas do  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ , os tempos definidos para a produção destes materiais foram, respectivamente, 3 e 5 min. Foram estes os materiais caracterizados e empregados na síntese do  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados.

### 4.1.2.3 – Caracterização de $Mn_2O_3$ e $Mn_3O_4$ por DRX

Após a otimização dos parâmetros de síntese, os óxidos  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$  foram submetidos a uma nova caracterização por DRX, sendo esta realizada de maneira mais completa e criteriosa.

As medidas de DRX foram realizadas a uma baixa velocidade de varredura ( $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ ), o que permitiu refinar os dados utilizando a metodologia de Rietveld, que faz um ajuste matemático sobre os dados experimentais, utilizando como ferramenta o método dos mínimos quadrados não lineares (GODARA et al., 2015). A **Fig. 4.8** mostra o resultado do refinamento obtido para o  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ : os pontos experimentais, que correspondem à intensidade observada ( $I_{\text{obs.}}$ ); o ajuste sobre os dados experimentais, que corresponde à intensidade calculada ( $I_{\text{calc.}}$ ); e por último, a diferença entre a intensidade observada e a intensidade calculada. Através do refinamento dos dados de DRX é possível obter uma infinidade de informações acerca da microestrutura do

material. Um guia completo que norteia a utilização do método de Rietveld pode ser encontrado no trabalho de MCCUSKER et al. (1999).



**Figura 4.8** – Refinamento de dados de difratometria de raios X, utilizando o método de Rietveld, obtidos para o Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) e para o Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b).

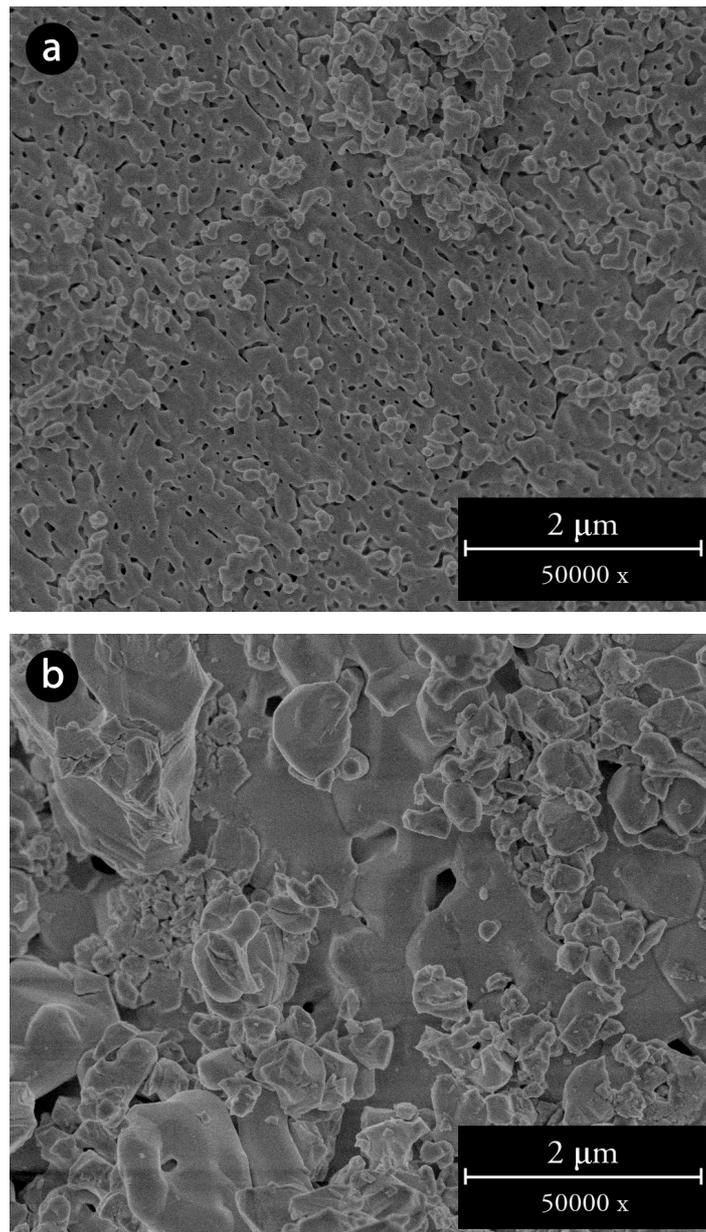
A **Tabela 4.1** resume as informações cristalográficas obtidas para o  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ . Os parâmetros de rede determinados pelo método de Rietveld são concordantes com os dos padrões cristalográficos do  $Mn_2O_3$  e do  $Mn_3O_4$ , que segundo informações de suas respectivas fichas cristalográficas, ambos são obtidos por calcinação direta de materiais contendo Mn. No caso do  $Mn_2O_3$  a ficha JCPDS - 41 - 1442 relata que o padrão foi obtido pelo aquecimento do  $MnCO_3$  a 650 °C por 48 horas. Já a ficha JCPDS - 27 - 0734, referente ao  $Mn_3O_4$ , informa que o padrão foi obtido pela calcinação do  $MnO_2$  a 1000 °C por 3 dias. A concordância entre os valores dos parâmetros de rede sugere que estes materiais produzidos com o auxílio das micro-ondas foram obtidos com qualidade cristalográfica comparável à dos padrões cristalográficos.

**Tabela 4.1** – Informações cristalográficas obtidas para os diferentes óxidos de manganês, utilizando o método de refinamento de Rietveld, e parâmetros de rede dos padrões cristalográficos do  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ .

Material	Grupo espacial	Arranjo da célula unitária	Parâmetros de célula unitária		
			a / Å	b / Å	c / Å
$Mn_2O_3$	Ia3	cúbico	9,4166	9,4166	9,4166
$Mn_3O_4$	I41/amd	tetragonal	5,7637	5,7637	9,4730
Parâmetros de célula unitária padrões cristalográficos			a / Å	b / Å	c / Å
$Mn_2O_3$ (JCPDS - 41 - 1442)			9,4091	9,4091	9,4091
$Mn_3O_4$ (JCPDS - 27 - 0734)			5,7621	5,7621	9,4696

#### 4.1.2.4 – Caracterização de $Mn_2O_3$ e $Mn_3O_4$ por MEV

Os óxidos  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$  foram analisados morfológicamente por MEV e suas micrografias são apresentadas nas **Figs. 4.9(a)** e **(b)**, respectivamente.



**Figura 4.9** – Micrografias de MEV obtidas para o  $Mn_2O_3$  (a) e  $Mn_3O_4$  (b), ambos com aumento de 50000x.

Em ambos os materiais é possível observar o fenômeno de sinterização, conseqüência do rápido aquecimento em elevadas temperaturas gerado pela irradiação das micro-ondas.

Devido ao fenômeno de sinterização, fica difícil estimar o tamanho das partículas destes materiais. De maneira qualitativa, a informação que pode ser obtida destas micrografias é que a morfologia de ambos os materiais é semelhante, ou seja, indícios de partículas com forma de pequenos glóbulos. A análise destas micrografias também permite concluir que o aumento no tempo de aquecimento leva a um aumento no tamanho de partículas, uma vez que o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , produzido a 3 min de irradiação por micro-ondas, apresenta indícios da presença de menores partículas.

### 4.1.2.5 – Caracterização de $\text{Mn}_2\text{O}_3$ e $\text{Mn}_3\text{O}_4$ por TG e DTA

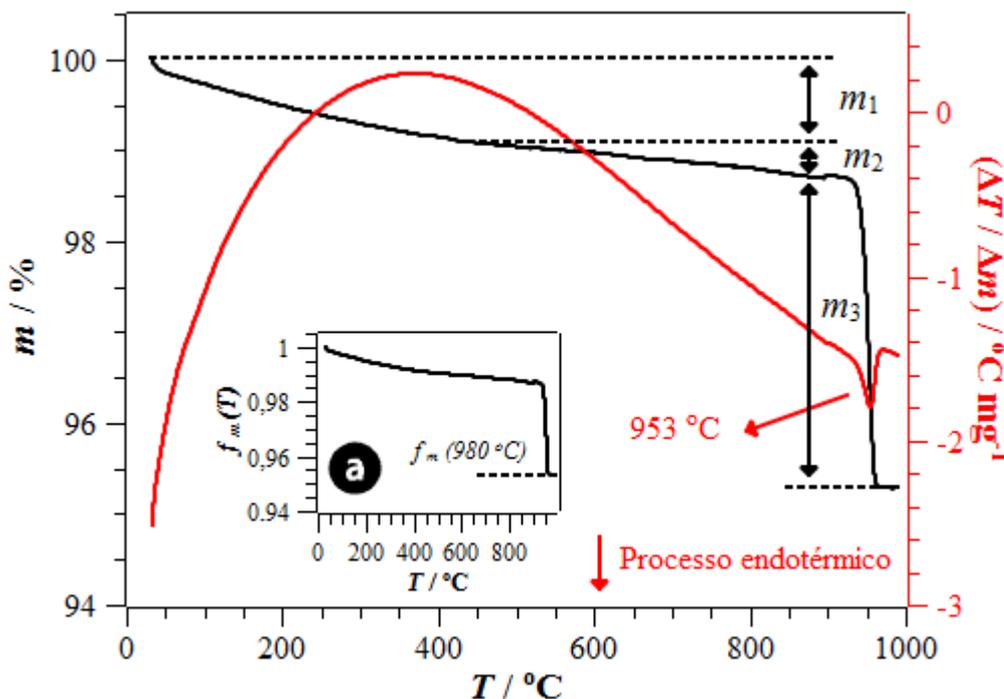
Assim como o  $\text{MnO}_2$ , o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  também foram caracterizados utilizando TG e DTA.

A **Fig. 4.10** apresenta o termograma obtido para o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , onde é possível observar uma contínua diminuição de massa, que ocorre entre 25 e 850 °C. A perda de massa que ocorre de forma mais acentuada até temperaturas próximas a 400 °C ( $m_1$ ), provavelmente está relacionada com a liberação de água adsorvida sobre a superfície das partículas do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Já a perda de massa entre 400 e 850 °C ( $m_2$ ) pode ser oriunda do desprendimento de gases solubilizados por todo o material, uma vez que a análise foi realizada em atmosfera estática.

O processo endotérmico que ocorre a 953 °C, presente no sinal de DTA e associado com a perda de massa  $m_3$ , indica a conversão do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , de acordo com a **equação 4.5** apresentado anteriormente no **item 4.1.1.3**. A formação do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é acompanhada da liberação de  $\text{O}_2$  na forma gasosa, o que explica a diminuição de massa em 953 °C. Assim como no caso de

MnO<sub>2</sub>, apresentado anteriormente, a quantidade de Mn presente no Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi determinada pela estequiometria do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, utilizando a fração em massa a 980 °C ( $f_m(980\text{ °C})$ )(vide **Fig. 4.10(a)**) e novamente a **equação 4.7** (vide **item 4.1.1.3**).



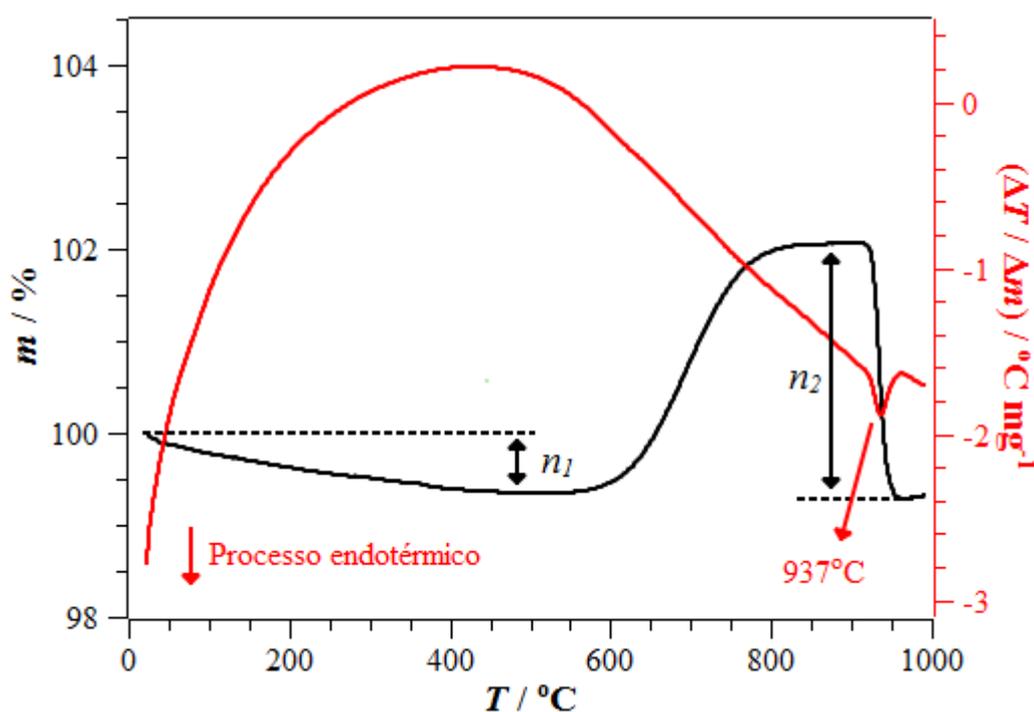
**Figura 4.10** – Caracterização termogravimétrica obtida para o Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em atmosfera estática, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>; **(a)** termograma do Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a perda de massa expressa em forma de fração.

Para o Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a análise termogravimétrica forneceu um valor de  $f_m(\text{Mn}) = 0,6864$ . Para fins de confirmação, o Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi submetido à análise por EAA realizada em duplicata, resultando em  $f_m(\text{Mn}) = 0,694 \pm 0,003$ , valor muito próximo ao obtido por TG. A metodologia empregada nesta análise está descrita no **item 3.9** da parte experimental e a curva analítica e os cálculos são apresentados no **Apêndice A.2**.

Para o óxido Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a análise termogravimétrica é apresentada na **Fig. 4.11**. A perda de massa que se inicia à temperatura ambiente e estabiliza

próximo a 500 °C ( $n_1$ ) é oriunda da liberação de moléculas de água adsorvidas sobre as partículas do  $Mn_3O_4$ . Entre 600 e 800 °C o termograma apresenta um aumento acentuado no percentual de massa ( $n_2$ ), que se mantém constante até temperaturas próximas a 920°C, e então a 930 °C diminui bruscamente para um valor muito próximo ao obtido a 500 °C ( $n_1$ ). Esta diminuição brusca do percentual de massa é acompanhada por um pico endotérmico a 937 °C, presente no sinal de DTA.

Em seu trabalho, AMANKWAH & PICKLES (2009) apresentam um termograma, também obtido em atmosfera de ar, semelhante ao da Fig. 4.11.



**Figura 4.11** – Caracterização termogravimétrica obtida para o  $Mn_3O_4$  em atmosfera estática, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C  $min^{-1}$ .

Os autores relacionam o ganho de massa à conversão de parte do  $Mn_3O_4$  em  $Mn_2O_3$ , que em temperaturas maiores que 950 °C novamente são convertidos em  $Mn_3O_4$ . Entre 500 e 900 °C, dependendo da pressão parcial de  $O_2$  sobre o

sistema, estas duas espécies de óxidos podem coexistir (AMANKWAH & PICKLES, 2009).

Para determinar a quantidade de Mn no  $Mn_3O_4$ , assim como foi feito com o  $MnO_2$  e o  $Mn_2O_3$ , foi subtraído do valor inicial de massa a quantidade de massa perdida até 500 °C, provavelmente relativa à água adsorvida sobre o material, como já dito anteriormente. Fazendo isto, foi encontrado um valor de  $f_m(Mn) = 0,7157$  para o  $Mn_3O_4$ .

Novamente a EAA foi utilizada para confrontar os resultados obtidos por TG . O valor de  $f_m(Mn)$  obtido pela análise em duplicata por EEA foi de  $0,690 \pm 0,007$ , valor apenas 3,6% menor quando comparado ao obtido por TG. Os cálculos e a curva analítica empregados nesta análise fazem parte do **Apêndice A.2**.

### **4.2 – Síntese do $LiMn_2O_4$ e seus derivados dopados**

O espinélio de manganês e lítio é geralmente obtido por reação entre precursores no estado sólido utilizando aquecimento convencional (HE et al., 2006; HU et al., 1998, FERRACIN et al., 2000 e HA et al., 2007). Mesmo quando utilizadas outras metodologias como, por exemplo, a síntese do espinélio em emulsão (SINHA et al., 2008 e LU et al., 2001) ou em uma mistura de sais fundidos (HELAN et al., 2010), a mistura reacional, assim como no método convencional, tem que receber tratamento térmico a temperaturas entre 700 e 800 °C por elevados tempos. Em alguns trabalhos presentes na literatura o tempo de aquecimento para a síntese do  $LiMn_2O_4$  chega a ser maior que 24 h (XIA et al., 2000 e LEVI et al., 1999).

O aquecimento a temperaturas elevadas por longos tempos demanda quantidades apreciáveis de energia. Visando diminuir esta demanda por energia, neste trabalho o  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados foram obtidos por reação do estado sólido assistida por micro-ondas. Nesta metodologia, a

reação entre os reagentes precursores, que estão no estado sólido, é cineticamente favorecida pela radiação de micro-ondas.

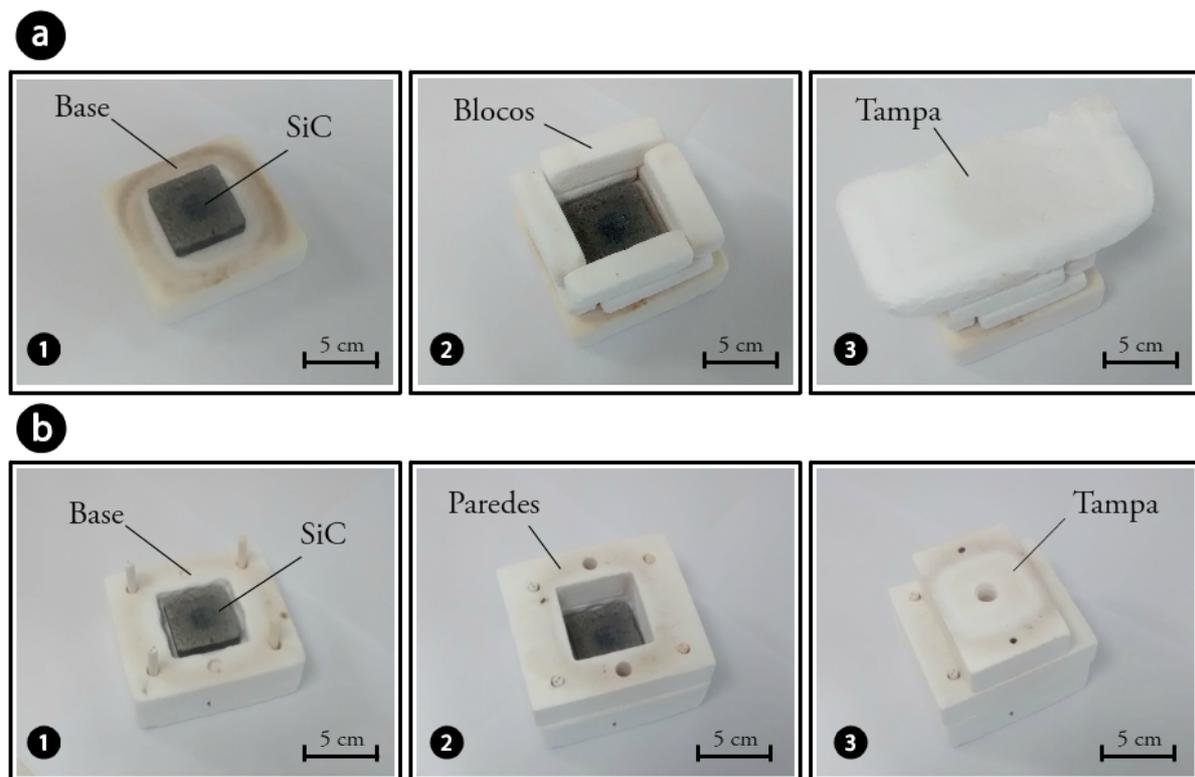
Usando diferentes precursores como fonte de átomos de Mn (DME,  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ ) e o  $LiOH \cdot H_2O$  como fonte de átomos de Li, o aquecimento por micro-ondas foi realizado de maneira uniforme e eficiente a tempos bastante reduzidos, variando entre 2,5 e 5 min. Como precursores dos elementos dopantes foram utilizados  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  e  $Li_2S$ . Para todos os materiais produzidos, o hidróxido de lítio foi adicionado com um pequeno excesso molar, em torno de 4 a 5%. Este excesso, além de compensar as perdas de reagente durante a homogeneização da mistura, garante uma reserva adicional de Li que pode ser usado nos processos de intercalação, contribuindo com a manutenção da capacidade específica do material no decorrer dos ciclos redox (TARASCON et al., 1995).

Como já descrito no **item 3.2**, a reação foi realizada no interior de um forno de micro-ondas convencional operando a uma frequência de 2,45 GHz e potência de 800 W por diferentes tempos.

A produção do espinélio de manganês e lítio, ou manganato de lítio, usando radiação de micro-ondas, já foi estudada no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (SILVA, et al. 2014; SILVA, 2011). O sistema utilizado no referido trabalho é bastante semelhante ao atual, no entanto, algumas melhorias foram realizadas. O primeiro sistema empregado na produção do  $LiMn_2O_4$ , usando radiação de micro-ondas, era composto por pequenos blocos cerâmicos constituídos de 80% alumina e 20% zircônia. A cavidade de aquecimento utilizada neste trabalho é constituída pelos mesmos materiais presentes nas mesmas proporções, porém a diferença entre os dois sistemas reside no acabamento e forma das peças que compõem o mesmo.

As **Figs. 4.12(a)** e **(b)** apresentam, respectivamente, o sistema utilizado em trabalho anterior e o sistema utilizado atualmente. A cavidade de aquecimento formada pelos pequenos blocos apresenta fissuras e frestas que

contribuem com a troca de calor entre o interior da cavidade e os arredores do sistema. Já o fechamento lateral da cavidade de aquecimento presente na **Fig. 4.12(b)** é feito por uma peça cerâmica inteiriça, que retém o calor de maneira mais eficiente no interior do sistema reacional. Além disso, no sistema da **Fig. 4.12(a)** a abertura superior da cavidade de aquecimento é coberta por uma placa de cerâmica de superfície irregular, que também acaba por formar fissuras e frestas. O sistema reacional da **Fig. 4.12(b)** é fechado com uma peça cerâmica de forma e superfície regular, que apresenta um melhor encaixe e conseqüentemente melhor isolamento térmico do sistema.



**Figura 4.12** – Arranjos experimentais utilizados em trabalhos anteriores (a) e atualmente (b); a numeração crescente representa a ordem da montagem dos mesmos.

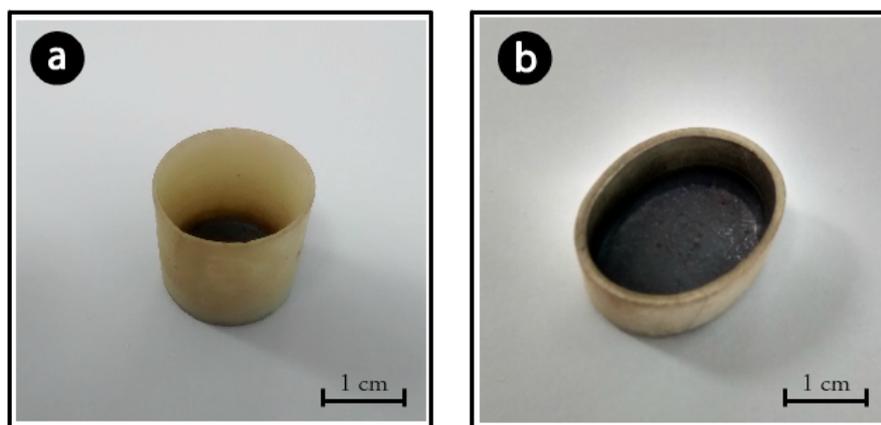
Grande quantidade de materiais não apresentam características dielétricas que os permitam interagir de maneira eficiente com a radiação de

micro-ondas a baixas temperaturas (BALAJI et al., 2009). Os óxidos de manganês, precursores de síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , são materiais que apresentam baixa susceptibilidade às micro-ondas; o  $\text{MnO}_2$  por exemplo, não atinge temperaturas maiores que  $400\text{ }^\circ\text{C}$  quando submetidos à irradiação por micro-ondas (BHAT et al., 2000). No trabalho de YANG et al. (2011), onde partículas de óxido de ferro são recobertas com óxido de manganês, fica evidente a baixa susceptibilidade às micro-ondas que os óxidos de manganês apresentam. A presença do óxido de manganês reduz significativamente os parâmetros dielétricos dos compósitos obtidos, e tanto  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  quanto  $\tan \delta$  têm suas magnitudes reduzidas em uma ampla faixa de frequências (2 – 18 GHz).

Para materiais que não acoplam de maneira eficiente com o campo elétrico presente na radiação de micro-ondas, o processamento térmico deve ser realizado em um sistema híbrido, onde um material com elevada susceptibilidade às micro-ondas aquece rapidamente e transfere calor para o material a ser processado. Os parâmetros dielétricos ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  e  $\tan \delta$ ) são dependentes da temperatura, em geral a elevação da temperatura leva a um aumento das magnitudes destes parâmetros (BALAJI et al., 2009; DAS et al., 2009). O aumento da temperatura do sistema, provocado pelo material suscepto, altera a susceptibilidade dos materiais em processamento, que então passam a interagir com as micro-ondas de maneira mais efetiva. Deste modo, o sistema chega a atingir temperaturas bastante elevadas em tempos bem curtos. No caso do sistema utilizado neste trabalho, temperaturas próximas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  são obtidas entre 4 e 5 min (vide **Fig. 4.7** do **item 4.1.2.2**).

Outra grande diferença entre o sistema atual e o sistema usado anteriormente é o cadinho usado como suporte para a reação de estado sólido. Nos primeiros estudos de síntese assistida por micro-ondas do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , o cadinho usado era constituído de 98% alumina e 2% céria, apresentava paredes finas ( $\approx 1\text{ mm}$ ) e formato cilíndrico, de diâmetro igual a 1,7 cm e altura de 2,1 cm. No atual sistema reacional o cadinho de formato oval, com paredes mais

espessas ( $\approx 2$  mm) e de menor altura ( $\approx 1$  cm), apresenta maior superfície de contato, o que permite processamento de quantidades maiores de material. Ambos os cadinhos são apresentados na **Figs. 4.13 (a) e (b)**.



**Figura 4.13** – Cadinho utilizado como suporte reacional em trabalhos anteriores **(a)**, e cadinho utilizado no trabalho atual **(b)**.

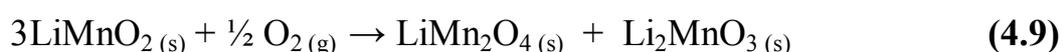
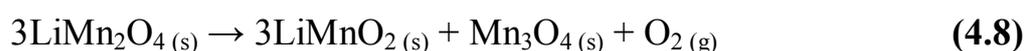
Devido a alterações que o sistema reacional sofreu, foi necessário realizar uma nova otimização de síntese para a produção do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . O trabalho de otimização dos parâmetros de síntese contou com alterações de massa para a mistura reacional, alterações do tempo de irradiação por micro-ondas e modificação dos precursores de síntese. Os itens subsequentes trazem o desenvolvimento da estratégia de síntese utilizada para otimizar a produção do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

### **4.2.1 – Otimização de síntese do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : massa da mistura reacional**

No trabalho anterior (SILVA, 2011), como precursor de síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  foi utilizado o  $\text{MnO}_2$ , sendo o tempo de irradiação por micro-ondas mantido entre 3 e 5 min e a massa de material de partida entre 50 e 60 mg. Por

este motivo, no sistema atual a otimização de síntese foi iniciada usando o mesmo precursor, massa de material de partida de 50 mg e os extremos de tempo de irradiação, 3 e 5 min.

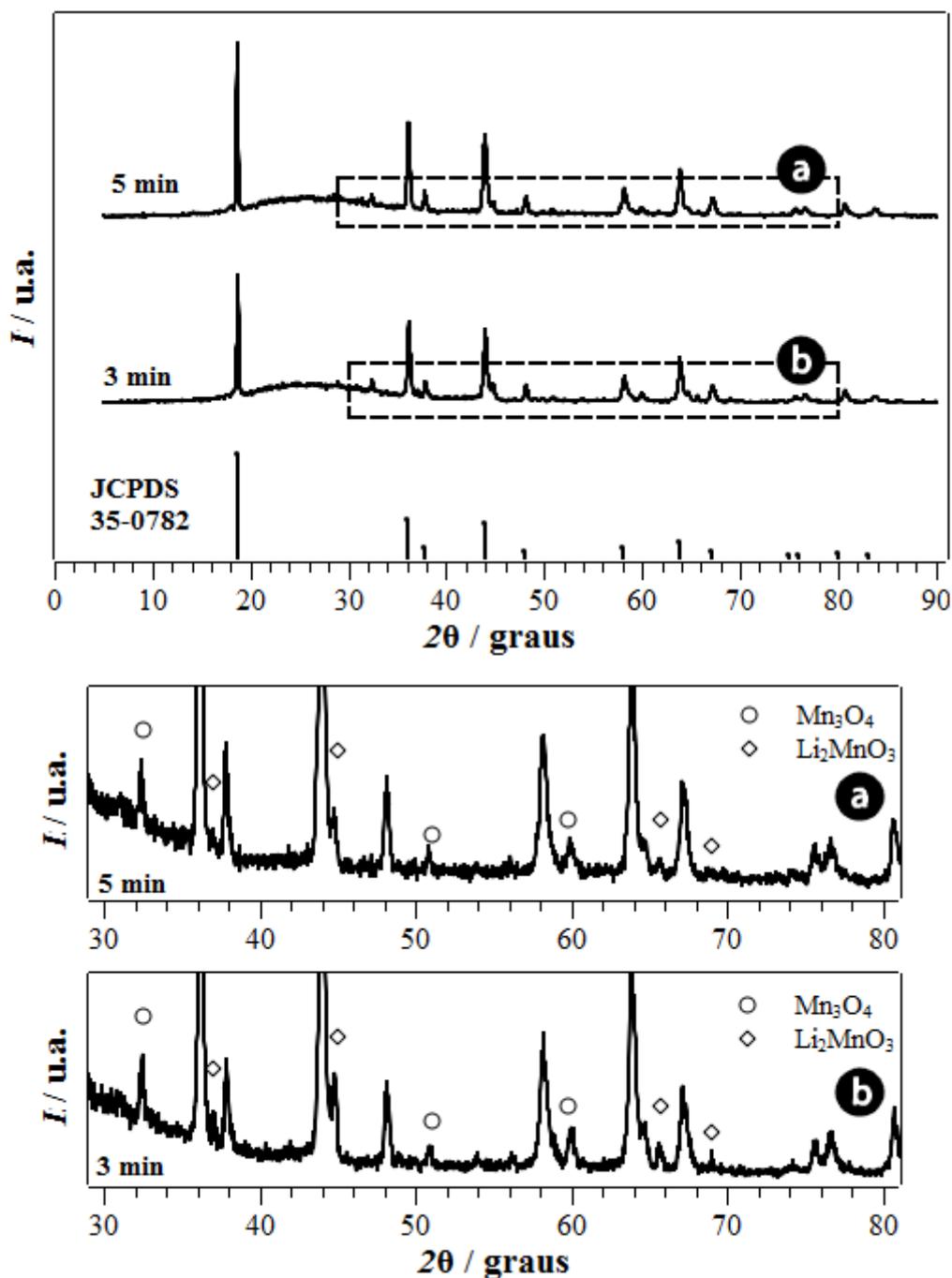
A difratometria de raios X foi empregada como análise comprobatória da obtenção dos materiais de interesse durante a otimização de síntese. A **Fig. 4.14** apresenta os difratogramas obtidos para os materiais produzidos usando tempos de irradiação de 3 e 5 min. Ambos os difratogramas apresentam picos em concordância com o padrão cristalográfico JCPDS - 35 - 0782, padrão referente ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de fase cúbica e pertencente ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . No entanto, em ambos os casos estão presentes picos relacionados a outros materiais, como mostram as ampliações da **Fig. 4.14(a)** e **(b)**. Analisando estas ampliações, identificam-se picos relacionados com as fases  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS - 24 - 0734) e  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (JCPDS - 81 - 1953). O aparecimento destes compostos pode estar relacionado com a decomposição do manganato de lítio, que acontece a temperaturas acima de 900 °C e de acordo com as reações químicas abaixo.



Quando aquecido a temperaturas acima de 900 °C o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se converte a  $\text{LiMnO}_2$ , que por sua vez é instável e acaba sendo oxidado pelo oxigênio do ar, originando o  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (YAN et al., 1999).

Durante o processo de aquecimento, a temperatura não foi monitorada nem controlada. No entanto, a relação entre o tempo de irradiação por micro-ondas e a temperatura final atingida pelo sistema foi estimada, sendo o resultado já apresentado na **Fig 4.7** (vide **item 4.1.2.2**). Segundo a curva de

temperatura por tempo de aquecimento, o sistema reacional atinge 800 °C em 3 min e 1000 °C em 5 min.



**Figura 4.14** – Difrátogramas obtidos para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a 3 e 5 min de irradiação de micro-ondas, utilizando o DME como precursor com massa de 50 mg.; ampliações dos difratogramas dos materiais obtidos a 5 min (a) e 3 min (b).

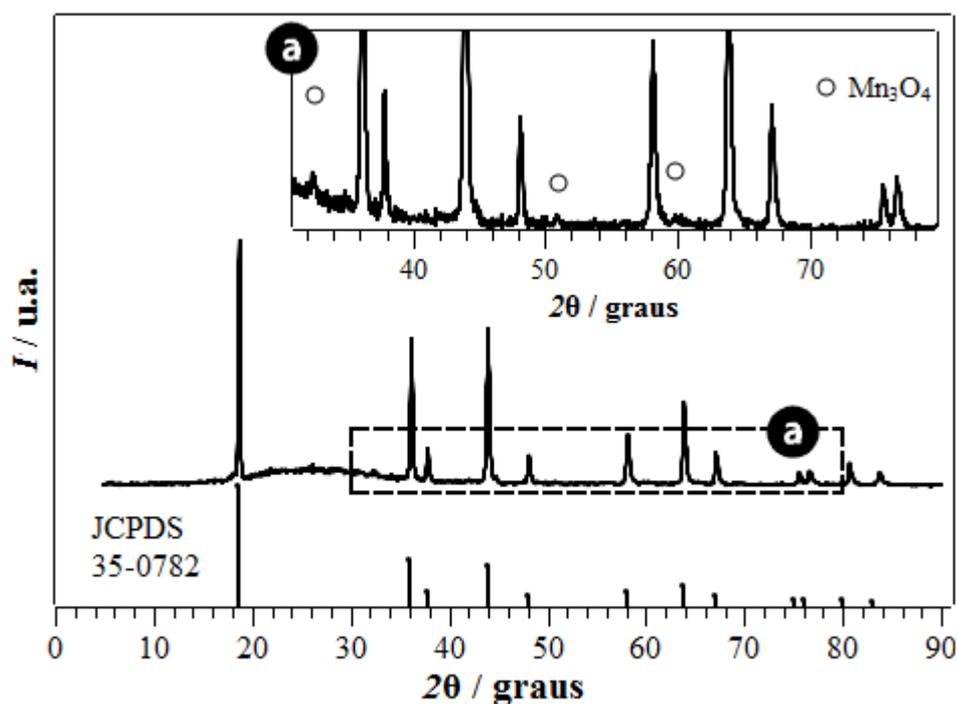
De acordo com estes resultados, era esperado que a decomposição do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ocorresse apenas na síntese realizada a 5 min, mas a presença do  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  no material obtido a 3 min comprova que a decomposição do manganato de lítio ocorre em ambos os materiais.

As medidas de temperatura que forneceram os dados para a construção da curva da **Fig 4.7** foram obtidas com o sistema experimental contendo 150 mg de material, massa 3 vezes maior que os 50 mg empregados na síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Esta diferença de massa pode apresentar influência sobre a temperatura final do sistema, pois quantidades diferentes de materiais correspondem a diferentes quantidades de calor absorvido e liberado, o que torna inviável comparar os dois sistemas experimentais.

Sendo assim, foi decidido elevar a massa do material de partida para 150 mg, mantendo o tempos de irradiação por micro-ondas em 5 min, pois neste tempo o material foi obtido com maior cristalinidade, fato evidenciado pela maior intensidade dos picos do difratograma correspondente ao material obtido a este tempo (vide **Fig. 4.14**).

A **Fig. 4.15** apresenta o difratograma para o material obtido com massa de 150 mg de material de partida e 5 min de aquecimento em micro-ondas. Com estas condições de síntese, o produto parece não conter  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , detectando-se apenas  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Neste caso, a presença do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  poderia estar relacionada com a não total conversão dos precursores em  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

É importante salientar que a conversão do  $\text{MnO}_2$  em  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pode ocorrer concomitantemente com a reação que dá origem ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . No entanto, a curva que relaciona temperatura com tempo de irradiação de micro-ondas, apresentada na **Fig. 4.7**, aponta que o sistema reacional pode atingir 1000 °C quando se utiliza 5 min de aquecimento. Como já dito anteriormente, nesta temperatura o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pode se decompor e conseqüentemente provocar a formação do  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

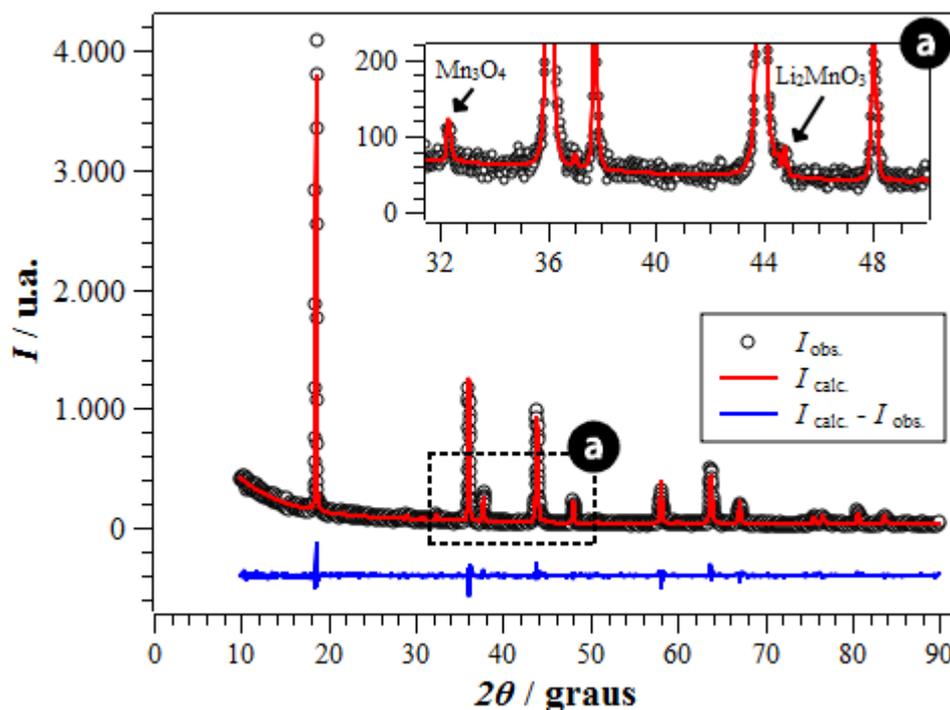


**Figura 4.15** – Difratoograma obtido para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a 5 min por irradiação de micro-ondas, utilizando DME como precursor e 150 mg de mistura reacional; ampliação do difratograma do material sintetizado a 5 min (a).

O aumento de massa do material de partida, que foi de 50 mg para 150 mg, possivelmente pode ter resultado na formação de menores quantidades de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , uma vez que a mesma quantidade de energia foi distribuída por uma maior quantidade de matéria. Pequenas quantidades de material podem não ser detectadas por DRX quando esta análise é realizada a elevadas velocidades de varredura, como a de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , empregada nesta caracterização.

Sendo assim, visando obter um resultado mais refinado, o material sintetizado a 5 min de irradiação por micro-ondas foi submetido novamente a análise por DRX, agora com velocidade de varredura 100 vezes menor ( $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ ). Nestas condições, as chances de detectar pequenas quantidades de material aumentam e os dados obtidos podem ser utilizados para determinar estas quantidades através do método de Rietveld.

A **Fig. 4.16** trás o difratograma obtido a  $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ , para a amostra calcinada utilizando 5 min de aquecimento. A primeira vista o gráfico apresenta apenas picos referentes ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , no entanto, analisando a ampliação referente à **Fig. 4.16(a)**, é possível observar a presença do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , como já observado no difratograma da **Fig. 4.15**, juntamente com um pequeno pico indicando a presença do  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .



**Figura 4.16** – Difratograma obtido a  $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ , para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a 5 min por irradiação de micro-ondas, utilizando o DME como precursor e 150 mg de mistura reacional; ampliação do difratograma do material sintetizado a 5 min **(a)**.

Como era esperado, uma pequena quantidade de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  se formou devido à elevada temperatura atingida pelo sistema quando irradiado por 5 min pelas micro-ondas. Com todas as fases indexadas, o percentual em massa de cada uma pôde ser calculado utilizando o método de refinamento de Rietveld, que forneceu 92,25% para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 4,98% para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e 2,77% para  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

Com base nesta análise, fica evidente que apenas o aumento de massa não foi artifício suficiente para eliminar a presença de fases indesejáveis no material sintetizado por micro-ondas. A presença destas fases está diretamente relacionada com a temperatura da cavidade reacional. No sistema reacional apresentado neste trabalho, alterações na temperatura de síntese exigem alterações no tempo de irradiação por micro-ondas. A otimização deste parâmetro é o tema abordado pelo item subsequente.

### **4.2.2 – Otimização de síntese do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : tempo de irradiação por micro-ondas**

A temperatura de síntese é um parâmetro muito importante na obtenção do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  livre de fases secundárias. Como comentado anteriormente, no sistema reacional utilizado neste trabalho alterações da temperatura reacional só podem ser realizadas mediante alterações do tempo por irradiação por micro-ondas.

A **Fig. 4.7** (curva de temperatura) indica que se o tempo de síntese for diminuído de 5 para 2,5 min o sistema reacional pode atingir temperaturas próximas a 750 °C, que é considerada ideal para a síntese do manganato de lítio (YAN et al., 1999; FERRACIN et al., 2000; AMARAL et al., 2010).

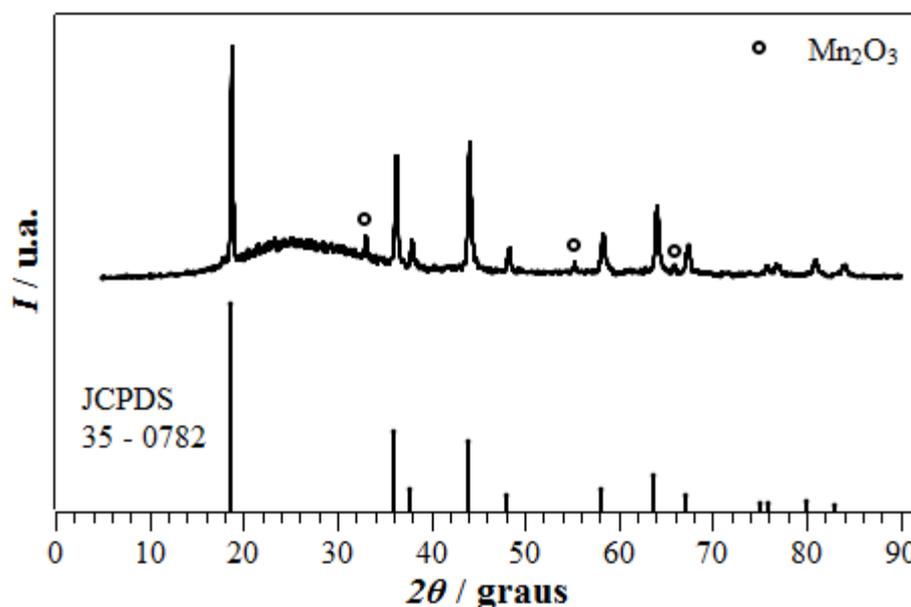
No entanto, SILVA (2011) realizou um estudo da síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  em diferentes tempos de irradiação por micro-ondas usando dados de DRX. Nesta análise foi constatado que o material obtido usando o DME como precursor e tempo próximo a 2,5 min apresenta quantidade apreciáveis de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , visto que os picos difratográficos referentes a esta fase estão presentes com elevada intensidade.

Mesmo existindo diferenças consideráveis entre os sistemas experimentais utilizados no trabalho anterior e no trabalho atual, como já citado anteriormente, esta informação é de grande importância e deve ser levada em

consideração. Além de diferenças entre os arranjos experimentais, o aumento da quantidade de mistura reacional também pode colaborar com a presença do  $Mn_2O_3$  no material obtido no final do aquecimento.

Deste modo, mantendo o DME como precursor de síntese e a massa da mistura reacional em 150 mg, e considerando o mapeamento da temperatura, decidiu-se realizar o aquecimento por micro-ondas em duas etapas de 2,5 min, na tentativa de garantir que toda mistura reacional fosse convertida em manganato de lítio e que o material obtido apresentasse boa cristalinidade.

O material resultante da síntese utilizando aquecimento em duas etapas foi submetido à análise por DRX, sendo o difratograma apresentado na **Fig 4.17**. Mesmo utilizando duas etapas de aquecimento ainda é possível observar picos referentes ao  $Mn_2O_3$ . A presença desta fase pode ser explicada pela conversão de parte do  $MnO_2$  em  $Mn_2O_3$ , que ocorre em temperaturas próximas a 550 °C (vide **item 4.1**) e concomitantemente com a formação do  $LiMn_2O_4$ .



**Figura 4.17** – Difratograma obtido para o material resultante da síntese assistida por micro-ondas empregando o DME como material de partida e duas etapas de aquecimento de 2,5 min.

Conforme esperado pelo mapeamento de temperatura, o não aparecimento do  $Mn_3O_4$  e do  $Li_2MnO_3$  é um indicativo de que o sistema não atingiu temperaturas acima de 900 °C, capazes de decompor o  $LiMn_2O_4$ . A não degradação do espinélio de manganês e lítio é um fato positivo, no entanto, a presença do  $Mn_2O_3$ , assim como a do  $Mn_3O_4$  e  $Li_2MnO_3$ , não é desejável, pois estes materiais não são eletroativos. Sendo assim, fica evidente que o método de síntese novamente demanda por modificações.

Até o presente momento foi constatado que o aumento de massa e a diminuição do tempo de aquecimento contribuíram positivamente para a metodologia de síntese, sendo o precursor de síntese o único componente do sistema reacional que não sofreu substituição. O item seguinte trata das alterações do precursor da síntese do  $LiMn_2O_4$ .

### **4.2.3 – Otimização de síntese do $LiMn_2O_4$ : precursor de síntese**

Muitos trabalhos reportam o uso do  $Mn_2O_3$  (NAKAMURA et al., 1999; PASCUAL et al., 2006; OGATA et al., 2007; JU et al., 2010; WANG et al., 2013) e do  $Mn_3O_4$  (OGATA et al., 2007; JIANG et al., 2013; GUO et al., 2013; LIU et al., 2015) na produção do  $LiMn_2O_4$ . O tipo de precursor de síntese pode provocar alterações nas características do material e nos parâmetros de síntese, como mostram os trabalhos de HON et al. (2002), OGATA et al. (2007), BAO et al. (2007) e LI et al. (2010), que estudam a influência de diferentes precursores na síntese do  $LiMn_2O_4$ .

Deste modo, na tentativa de eliminar ou minimizar o máximo possível a presença de fases indesejáveis, a última alteração realizada no sistema reacional foi a substituição do DME por outro precursor de síntese. Devido a características termodinâmicas e propriedades dielétricas, o material selecionado para substituir o  $MnO_2$  foi o  $Mn_3O_4$ .

O trabalho de JACOB et al. (2011) apresenta uma série de dados termodinâmicos para diferentes tipos de óxidos de manganês, sendo a capacidade calorífica molar a pressão constante ( $C_p$ ) um dos parâmetros apresentados.

Em temperaturas que variam de 25 a 500 °C o  $MnO_2$  apresenta  $C_p$  entre 55 e 73  $J K^{-1} mol^{-1}$ , já para o  $Mn_3O_4$  os valores residem entre 142 e 182  $J K^{-1} mol^{-1}$  no mesmo intervalo de temperatura. A divisão destes valores pela massa molar dos respectivos óxidos de manganês resulta em capacidades caloríficas normalizadas pela massa de material.

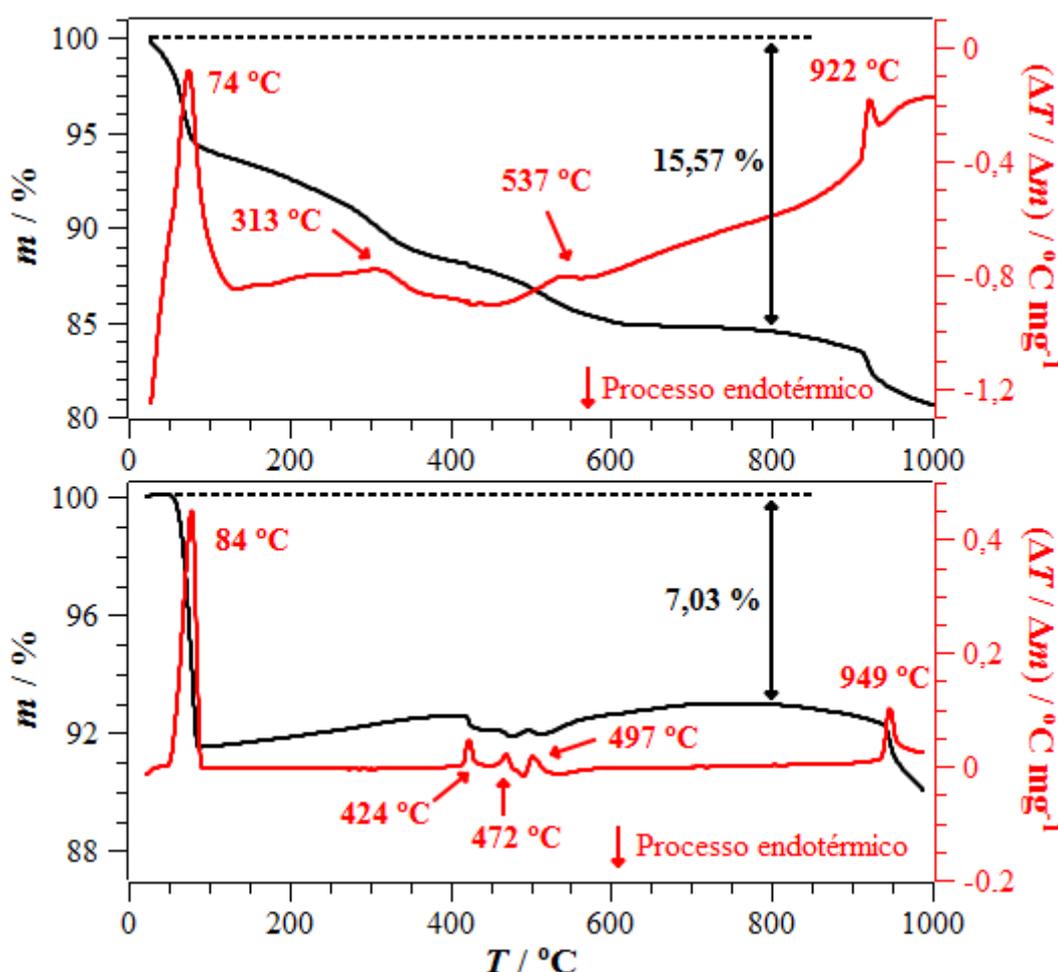
Para o  $MnO_2$  a conversão fornece valores entre 0,63 e 0,84  $J K^{-1} g^{-1}$ , e para o  $Mn_3O_4$  entre 0,62 – 0,79  $J K^{-1} g^{-1}$ . Para as sínteses empregando tanto  $MnO_2$  quanto  $Mn_3O_4$  utilizam-se massas semelhantes de material, com valores próximos a 120 mg (o restante de 150 mg corresponde a reagentes). Como as capacidades caloríficas e as massas de ambos os materiais são parecidas, o gasto entálpico empregado no aquecimento destes materiais é muito semelhante, o que resulta em condições termodinâmicas praticamente idênticas para os dois precursores na síntese do  $LiMn_2O_4$ .

Mesmo com condições termodinâmicas semelhantes, no processamento térmico do  $MnO_2$  parte da energia é consumida na conversão do mesmo em  $Mn_2O_3$ , como mostram os dados de TG, apresentados no **item 4.1.1.3**, e os dados de DRX da **Fig. 4.6**.

Já o  $Mn_3O_4$  não apresenta a formação de intermediários em temperaturas abaixo dos 700 °C (vide **Fig 4.11** do **item 4.1.2.5**), sendo toda a energia empregada na formação do espinélio de manganês e lítio.

Para um melhor entendimento das reações químicas de formação do  $LiMn_2O_4$ , misturas contendo quantidades estequiométricas de  $LiOH \cdot H_2O$  e DME, e  $LiOH \cdot H_2O$  e  $Mn_3O_4$  foram submetidas a análises termogravimétricas, realizadas com taxa de aquecimento de 10 °C  $min^{-1}$  e em atmosfera de ar estática (vide **item 3.7**), simulando as condições de síntese empregadas na produção do

manganato de lítio. Os termogramas são apresentados na **Fig. 4.18**, e em ambos os casos, a perda de massa que ocorre em temperaturas abaixo de 100 °C está relacionada com liberação da água de hidratação do hidróxido de lítio, de acordo com a equação **4.10**.



**Figura 4.18** – Termogramas obtidos para misturas reacionais contendo: **(a)** DME + LiOH·H<sub>2</sub>O; **(b)** e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + LiOH·H<sub>2</sub>O; ambas as medidas foram realizadas a taxa de 10° min<sup>-1</sup> e atmosfera estática de ar.

A perda da água de cristalização foi registrada pela técnica de DTA, fornecendo sinais exotérmicos a 74 °C para o MnO<sub>2</sub> (**Fig. 4.18 (a)**), e 84 °C para

o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (**Fig. 4.18 (b)**). Para a reação entre  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  e DME, as perdas de massas e sinais de DTA registrados entre 100 e 600 °C são de difícil interpretação, pois é provável que o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se forme conjuntamente com a conversão do  $\text{MnO}_2$  em  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Além disso, como já visto anteriormente, o DME não apresenta estequiometria definida, e com o aquecimento ocorre a liberação de moléculas de água e a formação do  $\beta\text{-MnO}_2$  (vide **item 4.1.1**).

Na **Fig. 4.18 (a)** o único sinal de DTA bem definido é o registrado a 922 °C, que está relacionado com o processo de decomposição do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , conforme reações químicas apresentadas anteriormente (**4.8 e 4.9**).

A provável reação química que ocorre entre o hidróxido de lítio e dióxido de manganês é apresentada abaixo.

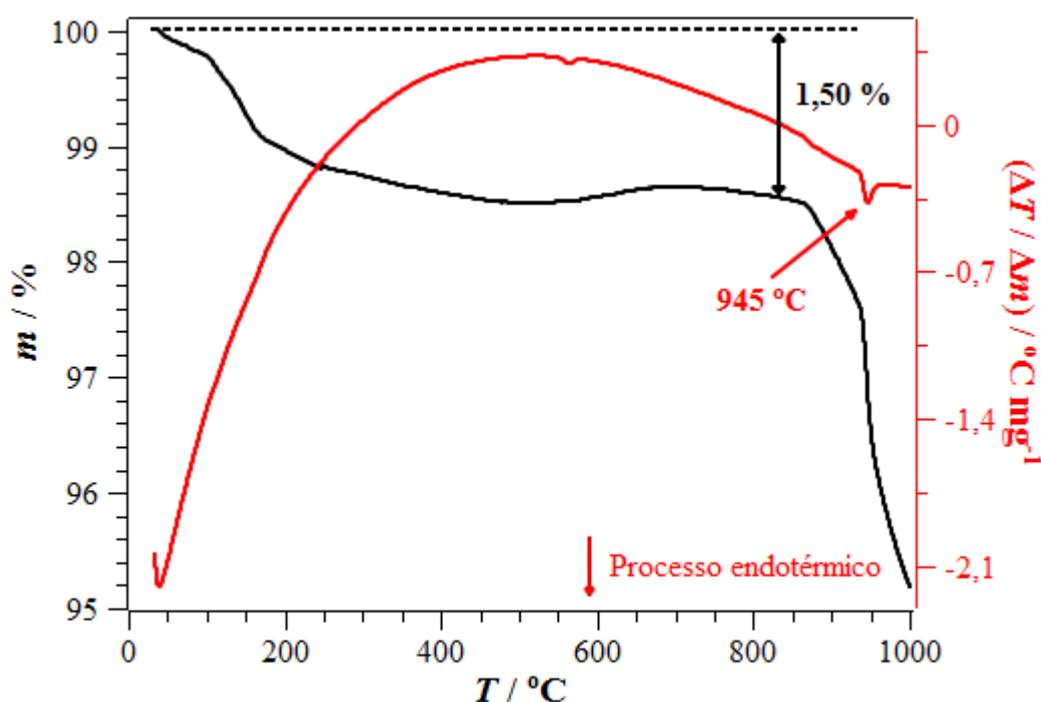


Considerando que a 800 °C a mistura reacional foi toda convertida em  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e utilizando a referida reação química, foi possível calcular um valor teórico para a perda de massa percentual, valor este igual a 16,22%. O cálculo leva em conta a liberação de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e pode ser visto em detalhes no **Apêndice A.4**. O valor experimental observado a 800 °C é igual a 15,57%, que é concordante com o valor teórico. A pequena diferença de 0,65%, observada entre os dois valores, corresponde a 4,0% do valor teórico, e pode estar relacionada com o uso de um pequeno excesso de hidróxido de lítio (vide **item 3.2**), a estequiometria do DME e possíveis erros experimentais. Mesmo considerando apenas erros experimentais, o percentual encontrado ainda é bem aceitável.

O termograma obtido para a reação entre o hidróxido de lítio e o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é apresentado na **Fig. 4.18 (b)**. Como já comentado, a perda de massa que ocorre a 84 °C está relacionada com a perda de água de cristalização do hidróxido de lítio. Acima de 100 °C, a massa registrada pelo termograma

começa a aumentar gradualmente, fenômeno que pode estar relacionado com a incorporação de gases no material, uma vez que no experimento foi utilizada uma atmosfera estática de ar. Para a formação do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tem de ser oxidado, sendo o principal agente oxidante o  $\text{O}_2$  presente na atmosfera que está sobre a mistura reacional. Os pequenos sinais que surgem com a análise de DTA e as perdas de massa que ocorrem entre 400 e 550 °C também são de difícil interpretação e podem estar correlacionados com a formação do manganato de lítio. Também neste caso, é observada uma perda de massa próxima a 900 °C e um sinal exotérmico em 941 °C, novamente fenômenos relacionados com a decomposição do manganato de lítio.

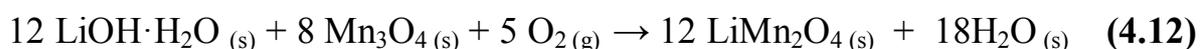
Para corroborar esta informação, o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtido por síntese assistida por micro-ondas foi submetido a análise termogravimétrica, sendo o resultado apresentado na **Fig 4.19**.



**Figura 4.19** – Termograma e curva de DTA obtidas para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas, registradas utilizando taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{ min}^{-1}$  e atmosfera estática de ar.

Até temperaturas da ordem de 800 °C o termograma registra apenas uma perda de 1,50%, que provavelmente corresponde à perda de água higroscópica. Entre 800 e 1000 °C ocorre uma perda de massa da ordem de 3%, acompanhada de um sinal endotérmico a 945 °C na DTA. Assim como nos termogramas das **Figs. 4.18 (a) e (b)**, este processo está relacionado com a decomposição do manganato de lítio.

Assim como no caso do DME, foi proposta uma reação química entre o hidróxido de lítio e o  $Mn_3O_4$ :



Considerando a completa conversão dos reagentes em produtos, a reação química acima fornece um valor teórico de perda de massa de 7,02%. Os detalhes deste cálculo estão também apresentados no **Apêndice A.4**. O valor teórico é praticamente idêntico ao 7,03% obtido experimentalmente, e a concordância entre os dois valores garante a coerência da reação química proposta.

Feita a análise de parâmetros termodinâmicos e das possíveis reações químicas envolvidas na produção do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , informações acerca das propriedades dielétricas dos precursores também foram levadas em consideração.

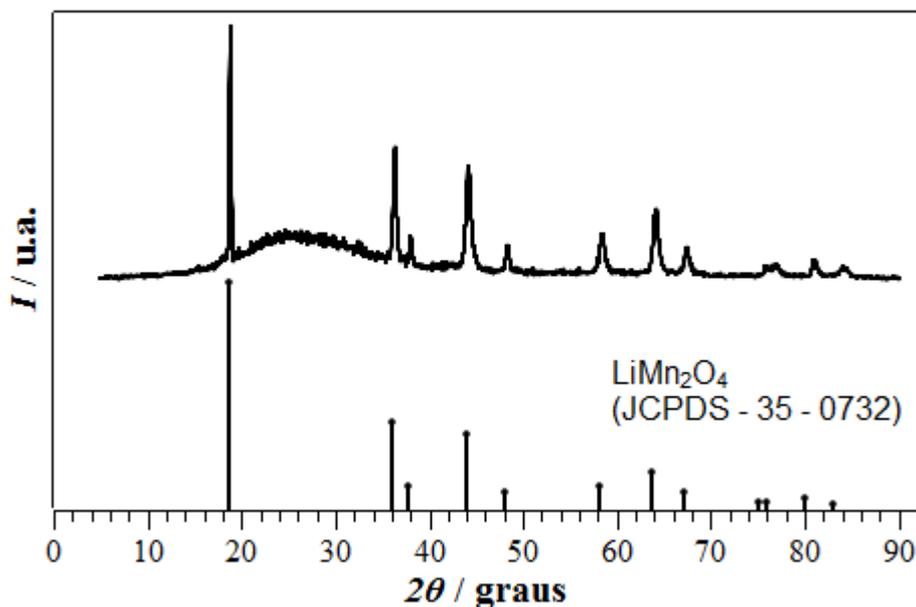
Como já apresentado na introdução deste manuscrito (**item 1.3**), o parâmetro dielétrico relacionado com a eficiência de aquecimento de determinado material irradiado por micro-ondas é  $tg \delta$ ; quanto maior a magnitude desta grandeza maior a eficiência do aquecimento em micro-ondas. O trabalho de GUAN et al. (2010) apresenta valores de  $tg \delta$  para diferentes fases de  $\text{MnO}_2$ , obtidos em um grande intervalo de frequências de micro-ondas. Para frequências próximas a 2,45 GHz, os valores de  $tg \delta$  obtidos para os diferentes tipos  $\text{MnO}_2$  mantiveram-se entre 0,05 – 0,17. Resultados dentro desta faixa

também são encontrados por DUAN et al. (2012) e DUAN et al. (2013). Já para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , na mesma frequência, YAN et al. (2009) apresentam um valor de  $\text{tg } \delta \approx 0,30$ , que corresponde aproximadamente ao dobro do máximo valor apresentado para o  $\text{MnO}_2$ .

Além do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  apresentar melhor eficiência de aquecimento em micro-ondas, esta eficiência aumenta significativamente com o aumento da temperatura. Em seu trabalho, AMANKWAH & PICKLES (2009) mostram a variação de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  em um intervalo de temperatura que varia de 300 a 1200 K (27 a 927 °C). Acima de 527 °C, a frequência de 2,45 GHz, as magnitudes destes parâmetros sofrem um aumento abrupto, até começarem a diminuir a temperaturas maiores que 763 °C. A 627° C, os parâmetros dielétricos do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  assumem os seguintes valores:  $\epsilon'' \approx 200$  e  $\epsilon' \approx 50$ , o que fornece um valor de  $\text{tg } \delta \approx 4,0$ , muito superior ao apresentado anteriormente.

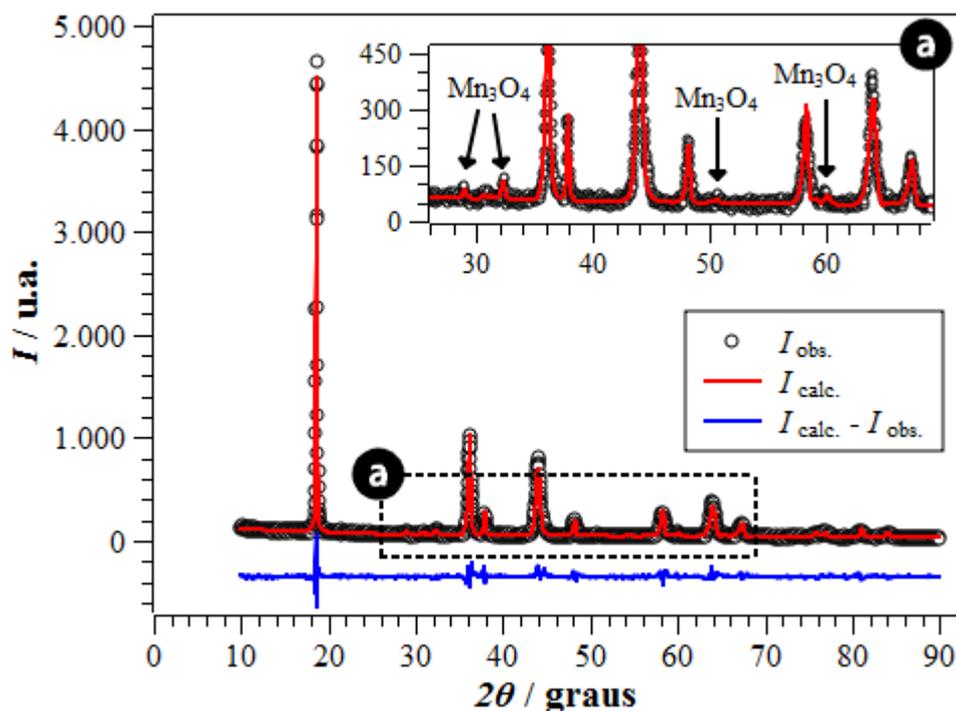
Feitas as considerações necessárias, a reação empregando o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  como precursor foi realizada e o difratograma obtido para o material sintetizado é apresentado na **Fig. 4.20**. O referido difratograma apresenta picos concordantes com o padrão cristalográfico referente ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (JCPDS – 35 – 0782) e, nas condições em que a análise foi realizada (velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ ), não se observou a presença de picos referentes a outras fases.

No entanto, novamente para comparação, o material foi submetido a uma análise de DRX em velocidade de varredura reduzida ( $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ ), pois nestas condições é possível detectar outras fases que estejam em pequenas quantidades. O resultado é apresentado na **Fig. 4.21**, onde observa-se um difratograma com picos de grande intensidade referentes ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e pequenos picos referentes ao  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . A presença destes picos em baixa intensidade são indícios de pequenas quantidades desta fase, provavelmente devido a não conversão total do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  em  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .



**Figura 4.20** – Difratoograma obtido para material resultante da síntese assistida por micro-ondas empregando o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  como material de partida e tempo de aquecimento de 2,5 min.

Novamente, o fato do  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  não estar presente é positivo, pois indica que o sistema reacional não atingiu temperaturas acima de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , como previa a curva de temperatura apresentada anteriormente (vide **Fig. 4.7**). Os dados desta análise também foram utilizados para realizar o refinamento de Rietveld e a quantificação das duas fases indexadas no difratograma. O  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  corresponde a 92,34% e os 7,66% restantes correspondem ao  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , sendo ambos percentuais em massa. O resultado é conclusivo, dado que a utilização do precursor  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  não permitiu a obtenção do manganato de lítio com 100% de pureza. No entanto, o uso deste material permitiu a obtenção do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  em uma única etapa de aquecimento de tempo bastante reduzido (2,5 min), o que aumenta a economia de energia empregada na síntese. Além disso, o reduzido tempo de síntese também permitiu que as temperaturas alcançadas na cavidade reacional não fossem suficientemente elevadas para provocar a decomposição térmica do espinélio de manganês e lítio, como observado inicialmente no processo de otimização de síntese.



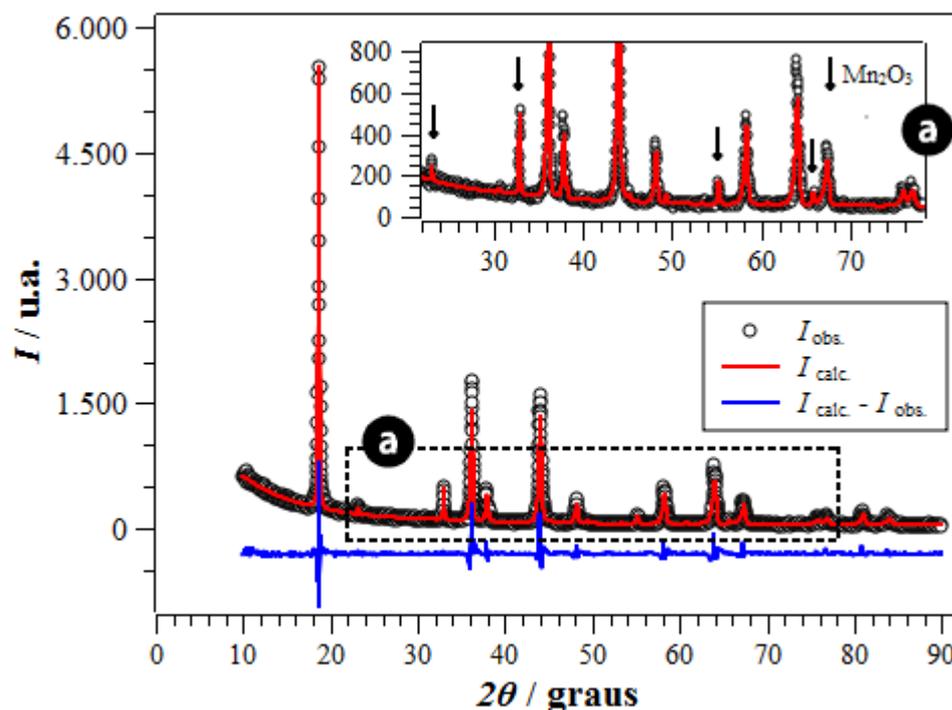
**Figura 4.21** – Difratoograma obtido a baixa velocidade de varredura ( $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ ), para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a 2,5 min por irradiação de micro-ondas, utilizando  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  como precursor e 150 mg de mistura; ampliação do difratograma do material sintetizado a 2,5 min (**a**).

Para comparação, o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial (procedência ALDRICH) foi também caracterizado por DRX a baixa velocidade de varredura ( $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ ) e o difratograma obtido para este material é apresentado na **Fig. 4.22**. Neste difratograma indexou-se, além do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Os dados obtidos nesta análise também foram refinados pelo método de Rietveld, obtendo-se os percentuais em massa de 93,1% para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e 6,9% para o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Quanto ao percentual de 92,34%, obtido para a síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , pode-se concluir que é um resultado bem razoável quando comparado com a pureza do material comercial.

Na tentativa de atingir um maior grau de pureza para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  produzido por micro-ondas, o tempo de síntese poderia ser aumentado de 2,5

para 3,0 min. No entanto, fazendo isto as temperaturas capazes de decompor o manganato de lítio seriam atingidas, como já comentado anteriormente.



**Figura 4.22** – Difratoograma obtido a baixa velocidade de varredura ( $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ ) para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtido comercialmente; ampliação do difratoograma do manganato de lítio comercial (a).

Além de reduzir o tempo de síntese e resultar em um material de considerável pureza, a utilização do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  apresenta algumas outras vantagens sobre utilização direta do DME como precursor. O  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  apresenta estequiometria bem definida, o que permite a realização direta de cálculos estequiométricos mais precisos para a mistura reacional. Além disso, o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é de obtenção mais fácil que o DME. Ele pode ser obtido pelo aquecimento direto de vários materiais compostos por Mn, entre eles o próprio DME e o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , como já mostrado anteriormente. O  $\text{MnCO}_3$  também pode ser utilizado na produção do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . O **Apêndice A.5** apresenta análises de TG para o  $\text{MnCO}_3$  e

de DRX para o  $Mn_3O_4$  produzido pelo aquecimento deste material, também realizado usando irradiação de micro-ondas por 5 min.

Baseando-se em todos os resultados e considerações apresentados até aqui, a massa de 150 mg de reagentes, a utilização do precursor  $Mn_3O_4$  e o tempo de 2,5 min de aquecimento em micro-ondas foram os parâmetros de síntese escolhidos para realizar a produção do  $LiMn_2O_4$  e todos os seus derivados dopados. Nos itens que seguem apresenta-se a caracterização física e eletroquímica destes materiais.

### 4.3 – Caracterização física dos materiais produzidos utilizando radiação de micro-ondas

Nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações físicas realizadas com todos os materiais produzidos com o auxílio da radiação de micro-ondas. Os resultados serão apresentados em duas partes, uma com as análises realizadas para  $Mn_3O_4$ , e outra com resultados correspondentes às análises aplicadas ao  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados.

#### 4.3.1 – Caracterização física do $Mn_3O_4$

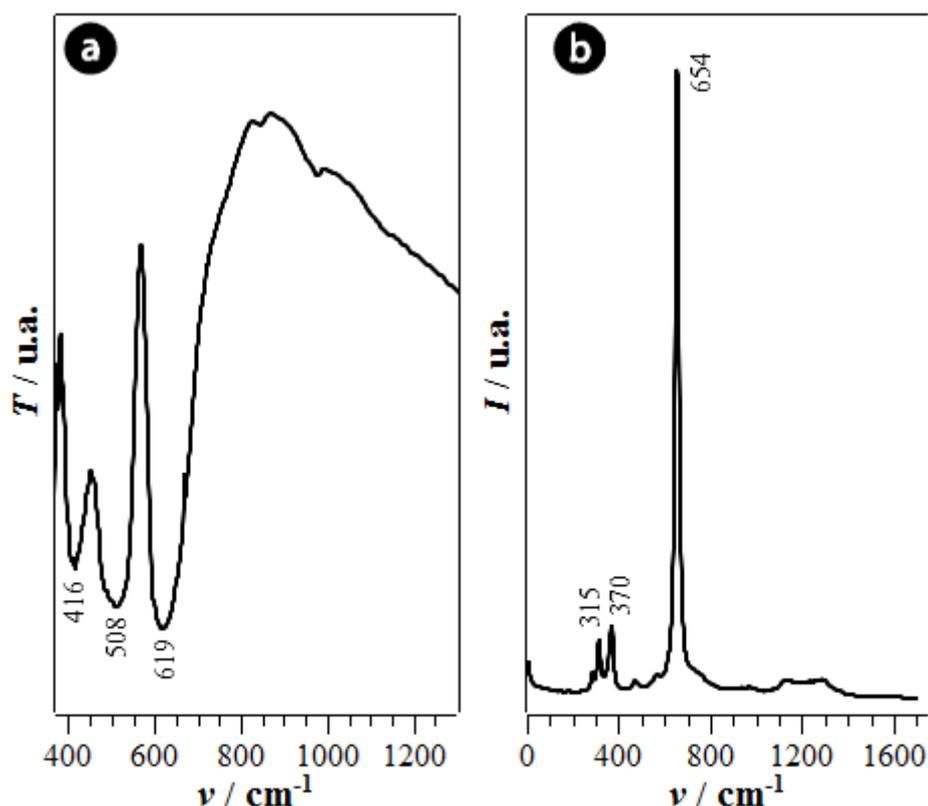
Parte da caracterização física do  $Mn_3O_4$  já foi apresentada anteriormente (vide **itens 4.1.2.1, 4.1.2.2 e 4.1.2.3**), principalmente os resultados referentes a TG, DTA e DRX. Uma pequena discussão sobre a morfologia do material também foi apresentada. Sendo assim, o texto que segue apresenta resultados correspondentes às análises espectroscópicas e à influência do tratamento mecânico sobre a morfologia do  $Mn_3O_4$ , sintetizado por intermédio das micro-ondas.

##### 4.3.1.1 – Caracterização espectroscópica por FTIR e Raman

O  $Mn_3O_4$  foi submetido a análise espectroscópica por FTIR e Raman. O espectro de FTIR foi obtido entre 350 e 1300  $cm^{-1}$  e o de Raman entre 0 e 1700  $cm^{-1}$ . Para o  $Mn_3O_4$ , ambas as análises foram realizadas de maneira a complementar a caracterização física do material.

O espectro presente na **Fig. 4.23 (a)** corresponde à análise por FTIR, onde é possível observar bandas de absorção em 416, 508 e 619  $cm^{-1}$ . As bandas entre 400 e 1000  $cm^{-1}$  são atribuídas à presença do octaedro  $MnO_6$  (Mn rodeado por 6 O) na estrutura cristalina do material (DUBAL et al., 2010a). Todos

os sinais presentes no espectro da **Fig. 4.23 (a)** correspondem à vibrações de ligações Mn-O (YANG et al., 2009). As bandas em 508 e 619  $\text{cm}^{-1}$  são resultados de acoplamento entre vibrações de ligações Mn-O em sítios octaédricos e tetraédricos, já a absorção em 416  $\text{cm}^{-1}$  é decorrente de vibrações Mn-O apenas de sítios octaédricos (YOUSEFI et al., 2012; ASHOKA et al., 2010).



**Figura 4.23** – Resultados das análises espectroscópicas por FTIR **(a)** e Raman **(b)** para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , sintetizado por irradiação de micro-ondas.

O espectro Raman obtido para o material sintetizado por irradiação de micro-ondas é apresentado na **Fig. 4.23 (b)**. Assim como a análise por FTIR, o espectro Raman apresenta picos característicos ao  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Na literatura científica, uma série de trabalhos apresentam espectros praticamente idênticos ao apresentado na **Fig. 4.23 (b)**. Os trabalhos de YANG et al. (2009), ASHOKA et al., (2010) e ORERA et al.(2015) apresentam espectros com bandas concordantes

com os valores de 315, 370 e 654  $\text{cm}^{-1}$  presentes na **Fig. 4.23 (b)**. Todos estes autores atribuem a banda mais intensa (654  $\text{cm}^{-1}$ ) ao estiramento da ligação Mn-O pertencente ao octaedro  $\text{MnO}_6$  presente na estrutura cristalina do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Já os picos menos intensos e de menores magnitudes correspondem à torção angular da ligação O-Mn-O.

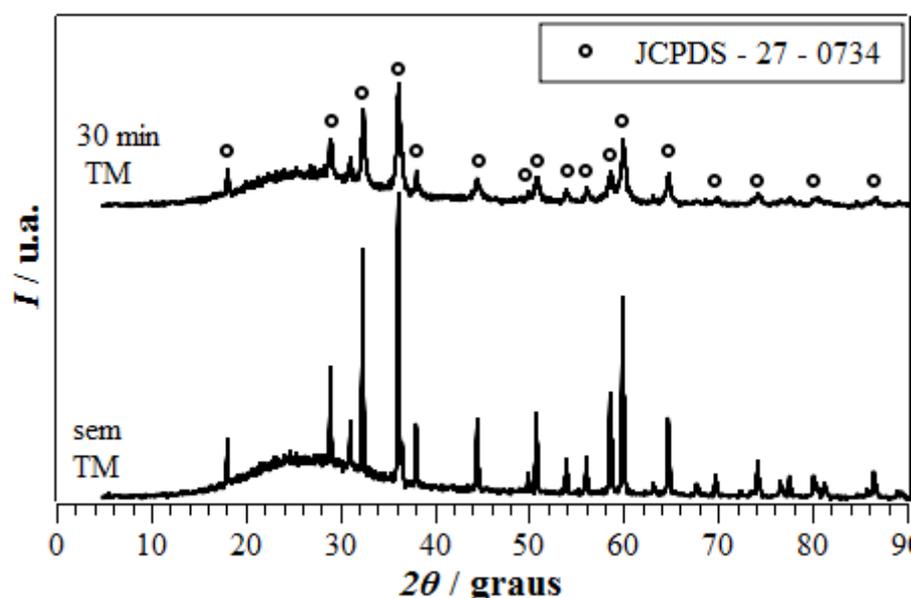
### **4.3.1.2 – Influência do tratamento mecânico sobre a estrutura cristalina e morfológica do $\text{Mn}_3\text{O}_4$ obtido por radiação de micro-ondas.**

Como já dito anteriormente, visando aprimorar as propriedades eletroquímicas do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , o mesmo foi submetido a um tratamento mecânico (vide **item 3.4**) para desagregar suas partículas e aumentar a área ativa do material. O  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  obtido por radiação de micro-ondas foi submetido a este tratamento por tempos que variaram de 10 a 60 min. Para determinar qual o melhor tempo de tratamento mecânico, todos os materiais foram submetidos a testes voltamétricos que serão apresentados na **seção 4.4.2.1**. Os resultados eletroquímicos indicaram o tempo de 30 min como o melhor tempo para o tratamento mecânico.

Determinado o tempo ideal de tratamento mecânico, o material foi submetido a análises por DRX e MEV. Os resultados destas análises foram utilizados para verificar a influência do tratamento mecânico sobre a integridade da estrutura cristalina, o tamanho de partícula e a morfologia do material.

Na **Fig. 4.24** comparam-se os difratogramas obtidos para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  antes e depois de submetido a 30 min de tratamento mecânico. Analisando os difratogramas, observa-se que ambos apresentam picos concordantes com o padrão cristalográfico referente ao  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS – 27 – 0734), o que confirma que o tratamento mecânico não altera a estrutura cristalina do material e não provoca o aparecimento de outras fases.

Continuando a análise dos difratogramas, é possível observar uma diminuição na intensidade e alargamento dos picos obtidos para o material processado com as esferas cerâmicas, isto quando comparado com o material sem tratamento mecânico. Tanto a diminuição de intensidade quanto o alargamento dos picos podem estar relacionados com a redução do tamanho de partículas, provocado pelo tratamento mecânico aplicado ao material. No entanto, com base apenas na análise por DRX, estas afirmações tornam-se especulativas, o que acaba gerando a necessidade de análises complementares.

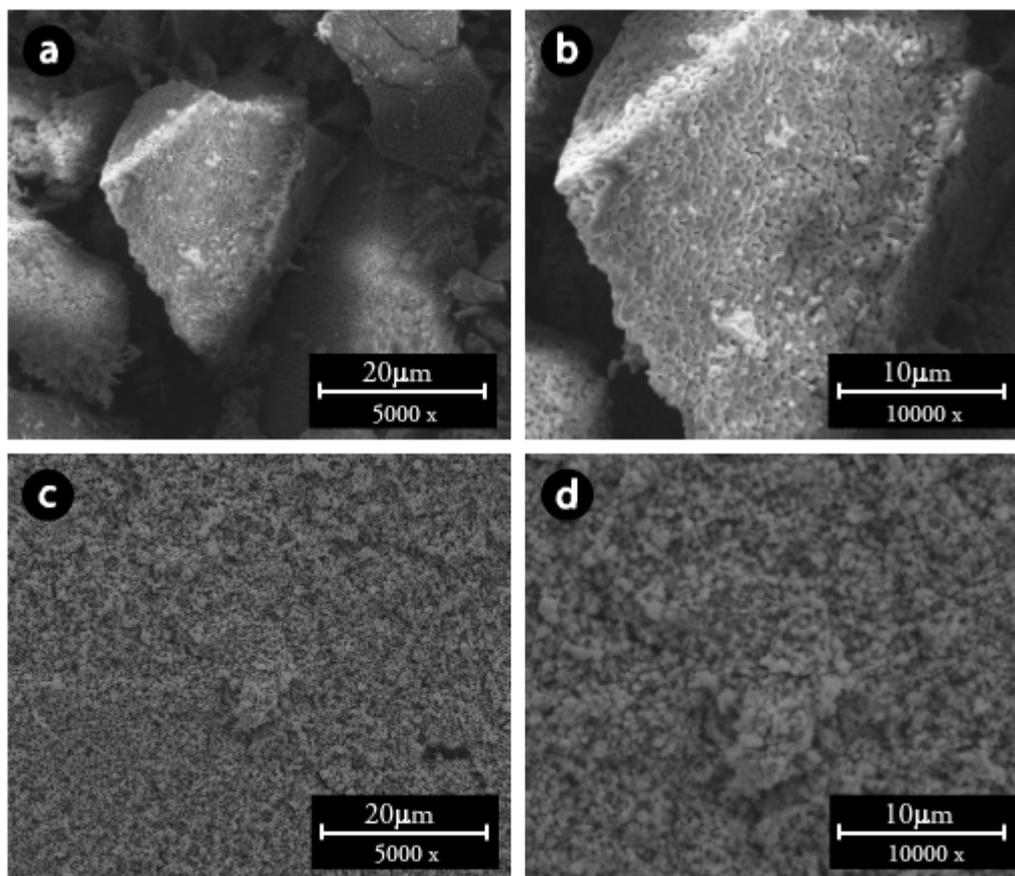


**Figura 4.24**– Comparação dos difratogramas obtidos para o  $Mn_3O_4$  antes e depois de 30 min de tratamento mecânico (TM = tratamento mecânico).

Técnicas de microscopia são as mais indicadas para a análise do tamanho de partículas. Deste modo o material, antes e após receber tratamento mecânico, foi caracterizado utilizando MEV. Uma parte da caracterização por MEV já fora introduzida no **item 4.1.2**, onde apresentou-se uma micrografia de elevado aumento (50000 x), mostrando o efeito de sinterização provocado pelo aquecimento utilizando a radiação de micro-ondas. Para uma visualização mais

geral, foram obtidas micrografias de MEV em menores aumentos (5000 e 10000 x), as quais são apresentadas abaixo.

Analisando a **Fig. 4.25 (a)** é possível observar aglomerados que podem ser maiores que 20  $\mu\text{m}$ . Com o dobro de aumento, a micrografia da **Fig. 4.25 (b)** mostra que estes aglomerados são constituídos por partículas menores, provavelmente coesas pelo fenômeno de sinterização, já comentado anteriormente. As **Figs. 4.25 (c)** e **(d)** deixam claro que o tratamento mecânico aplicado ao  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  foi capaz de desagregar os grandes aglomerados, o que resulta em partículas muito menores.



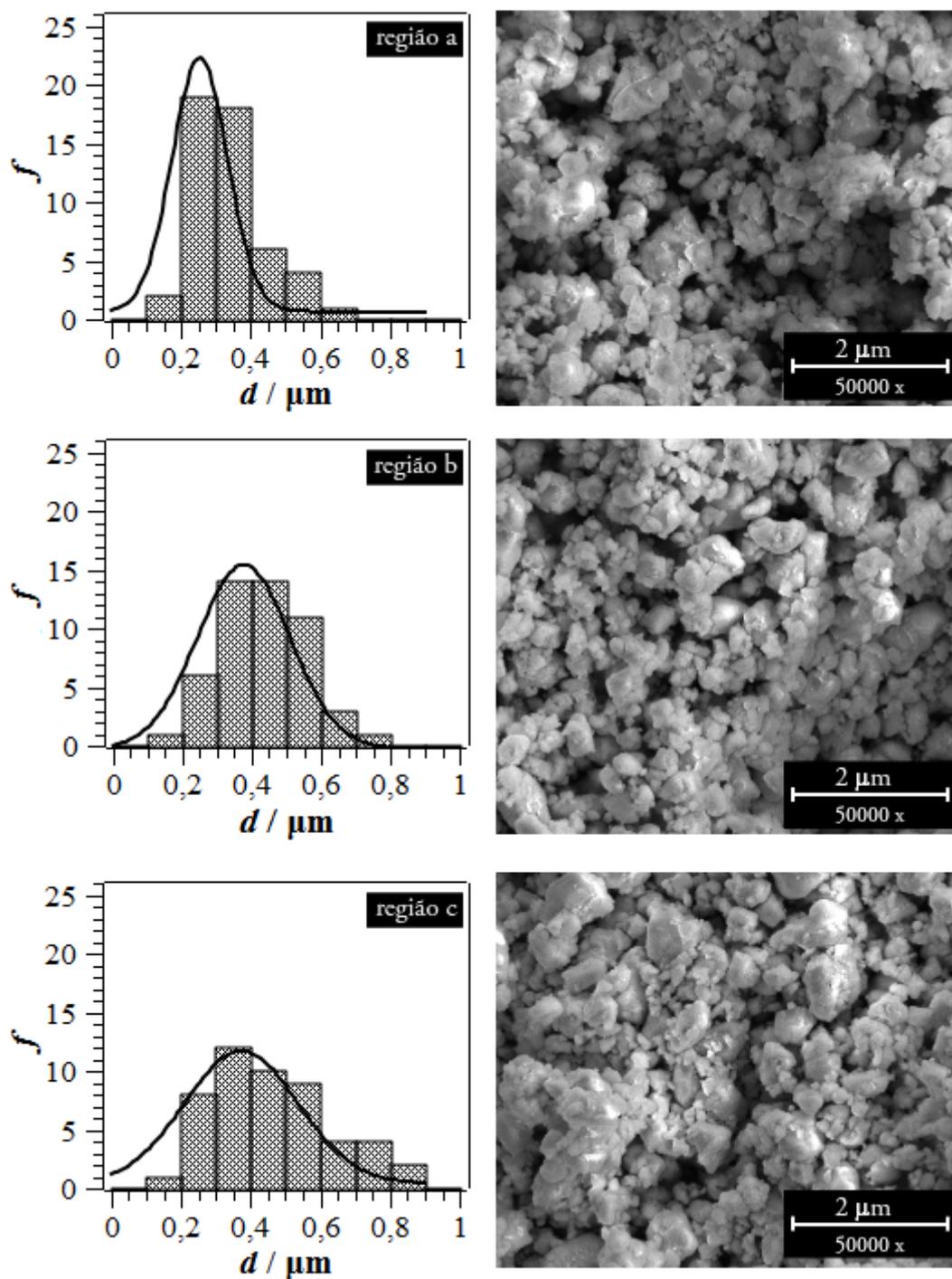
**Figura 4.25** – Micrografias de MEV obtidas para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , antes do tratamento mecânico: **(a)** 1000 x e **(b)** 10000 x, e após tratamento mecânico: **(c)** 1000 x e **(d)** 10000 x

Com os aumentos microscópicos de 5000 e 10000 x, é difícil realizar a análise morfológica e a estimativa do tamanho médio das partículas originadas pelo tratamento mecânico. Sendo assim, o material desagregado foi submetido à nova análise microscópica, agora em aumento de 50000 x. Para uma mesma amostra, foram analisadas três distintas regiões, denominadas de **região a**, **b** e **c**, e as respectivas micrografias são apresentadas na **Fig. 4.26**. Nestas micrografias, observa-se que as partículas, quando desagregadas, não apresentam uma forma esférica bem definida, sendo sua morfologia semelhante a pequenos glóbulos deformados. A forma das partículas é similar nas três diferentes regiões, o que aponta uniformidade morfológica por todo o material.

Junto com as micrografias, a **Fig. 4.26** apresenta também gráficos com a distribuição do tamanho ( $d$ ) de partículas para cada uma das regiões analisadas. Para esta análise, em cada micrografia foram escolhidas, de maneira aleatória, 50 partículas, que foram medidas utilizando o *software Image J*.

Para a **região a**, a distribuição do tamanho de partículas mostra maiores contagens para partículas entre 0,2 e 0,4  $\mu\text{m}$ . Já a **região b** e **c** apresentam histogramas mais uniformes, centrado em 0,4  $\mu\text{m}$ .

Fazendo uma análise geral, é possível dizer que o tamanho médio das partículas do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tratado mecanicamente se manteve entre 0,3 e 0,4  $\mu\text{m}$ , o que corresponde a 300 e 400 nm. JIANG et al. (2013) produziram o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  por via química, partindo de  $\text{MnSO}_4$  e  $\text{O}_2$  em meio aquoso. A precipitação controlada do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ocorreu entre 65 e 75 °C por 12 h, e originou aglomerados esféricos com diâmetro entre 10 e 15  $\mu\text{m}$ . Usando o aquecimento por micro-ondas, o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , com aglomerados de tamanho semelhante (20  $\mu\text{m}$ ), é obtido em apenas 5 min.



**Figura 4.26** – Estimativa do tamanho de partícula obtida para o  $Mn_3O_4$  após tratamento mecânico, utilizando micrografias de 3 diferentes regiões da amostra, denominadas como região **a**, **b** e **c**; em cada região foram contadas aleatoriamente 50 partículas.

Em outro trabalho, DAI et al. (2007) sintetizaram o  $Mn_3O_4$  usando o método de deposição eletrostática por spray, obtendo-se partículas com tamanho médio de 500 nm. No entanto, a metodologia usada neste trabalho também demanda aquecimento por um elevado tempo (10 h) a uma elevada temperatura (900 °C). No presente trabalho, aplicando-se o tratamento mecânico ao  $Mn_3O_4$  produzido por radiação de micro-ondas, pôde-se obter partículas com tamanho médio de 350 nm em um tempo de 30 min.

Considerando os elevados tempos de síntese despendidos nos trabalhos citados acima, a síntese assistida por micro-ondas e o tratamento aplicado ao material mostram-se vantajosos, levando-se em conta o tamanho de partículas obtido ao final de todo o processamento.

### **4.3.2 – Caracterização física de $LiMn_2O_4$ e seus derivados dopados**

#### **4.3.2.1 – Caracterização cristalográfica por DRX**

A técnica de DRX foi a escolhida para analisar o acompanhamento da síntese durante a otimização do processo de produção do  $LiMn_2O_4$ . Sendo assim, parte da análise por DRX já foi apresentada anteriormente (vide **itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3**). Após a otimização de síntese, os parâmetros determinados como os mais adequados para a produção do  $LiMn_2O_4$  foram a utilização do  $Mn_3O_4$  como precursor e o tempo de 2,5 min de irradiação por micro-ondas. Os difratogramas obtidos para o  $LiMn_2O_4$  e os demais materiais dopados, sintetizados usando as referidas condições, são apresentado na **Fig. 4.27**. A análise foi realizada a baixa velocidade ( $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ ), o que permite aplicar o método de Rietveld sobre os resultados obtidos e assim obter informações acerca da estrutura cristalina do material.

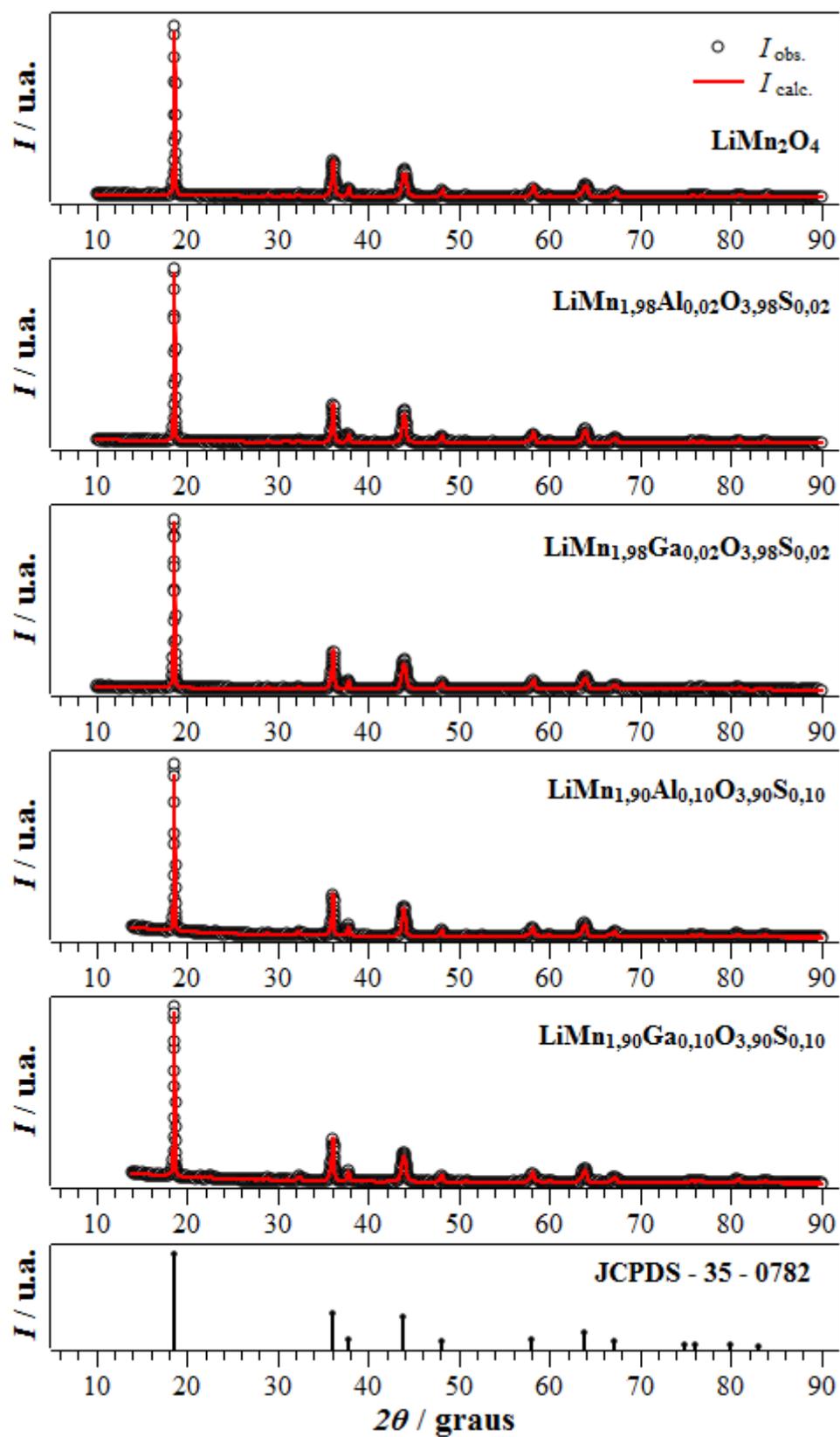


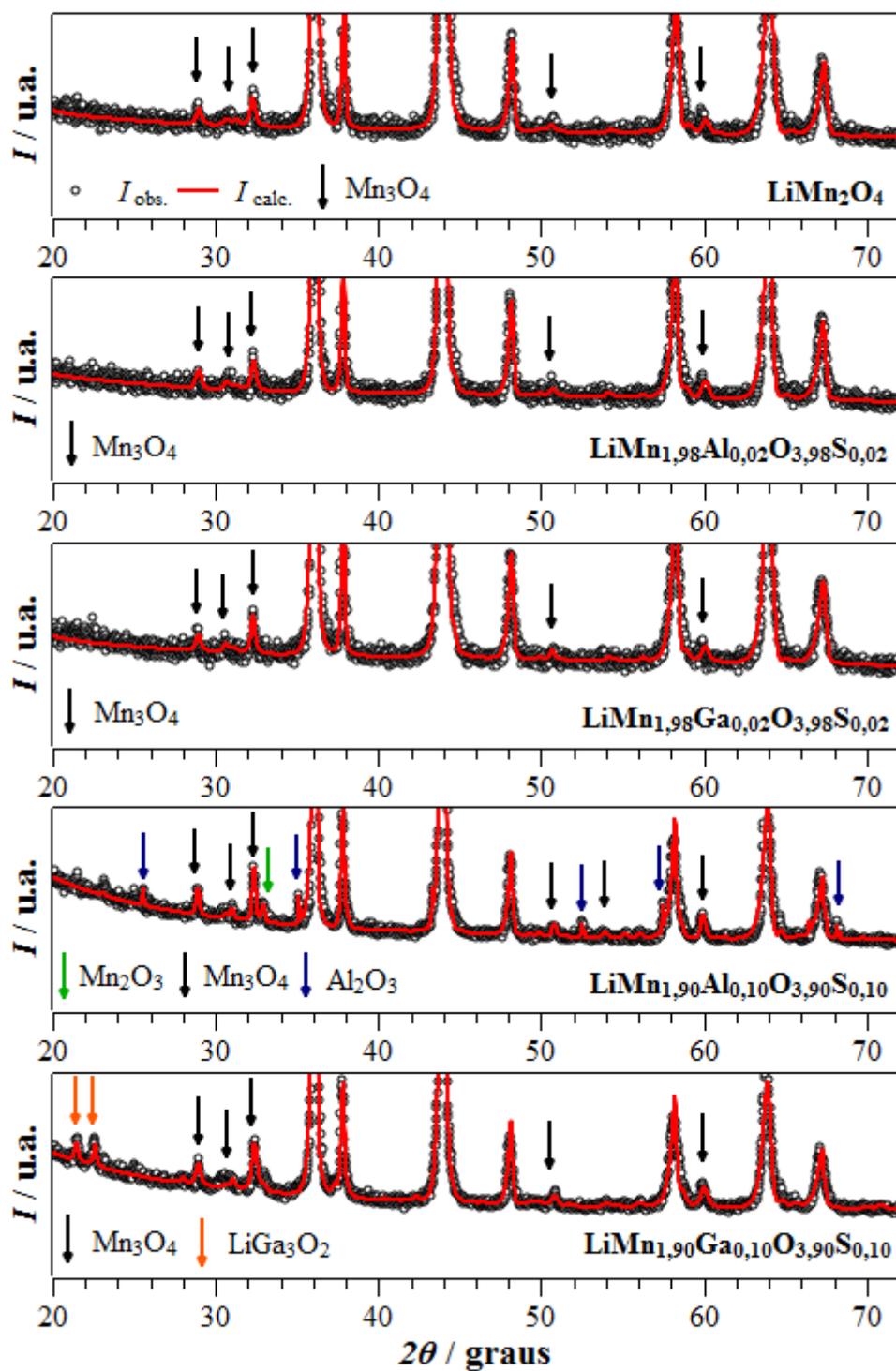
Figura 4.27 – Difratoogramas de raios X obtidos a  $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$  para os materiais produzidos utilizando radiação de micro-ondas.

Todos os difratogramas da **Fig. 4.27** apresentam picos concordantes com o padrão cristalográfico JCPDS – 35–0732, referente ao  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de arranjo cúbico e pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$ . Sabendo-se da presença da fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  no  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtido por radiação de micro-ondas (vide **itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3**), todos os difratogramas foram ampliados para uma análise mais precisa. Assim como o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , todos os derivados dopados apresentaram indícios da presença da fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , como mostram as ampliações dos difratogramas da **Fig. 4.28**.

A presença desta fase está relacionada com a não conversão total dos precursores de síntese na fase espinélio, conforme argumentação apresentada no **item 4.2.3**.

O aumento da quantidade de íons dopantes leva ao aparecimento de outras fases, além do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Para a dopagem utilizando  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{S}^{2-}$ , o aumento dos íons dopantes leva ao surgimento de picos referentes ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e ao  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , como mostra a ampliação do difratograma obtido para  $\text{LiAl}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$ . O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi utilizado como material de partida na dopagem do espinélio de manganês e lítio, e a sua presença indica que a substituição do  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  não ocorreu de maneira efetiva e completa, como era esperado. Já o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  pode ser consequência de oxidação parcial do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , que pode ocorrer a altas temperaturas e a determinadas pressões de  $\text{O}_2$  sobre o material, como já comentado anteriormente no **item 4.1.2**.

Para a dopagem com  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{S}^{2-}$ , a ampliação do difratograma obtido para o  $\text{LiGa}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$  apresentou picos referentes à fase  $\text{LiGaO}_2$ , o que indica que além do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , utilizado como reagente de partida, não participou efetivamente do processo de dopagem, ele reagiu com Li para formar a referida fase. A formação do  $\text{LiGaO}_2$  acaba tornando eletroquimicamente inativa uma fração dos íons Li que poderiam participar dos processos de carga e descarga do espinélio.



**Figura 4.28** – Ampliação dos difratogramas de raios X da **Fig. 4.27**, obtidos para os materiais produzidos utilizando radiação de micro-ondas.

A **tabela 4.2** reúne informações cristalográficas extraídas dos difratogramas e do refinamento de DRX, obtidos para todos os materiais produzidos por radiação de micro-ondas. Para comparação, a tabela também apresenta dados cristalográficos obtidos para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial (procedência ALDRICH), que foram extraídos do difratograma da **Fig. 4.22(item 4.2.3)**.

O  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , sintetizado por radiação de micro-ondas apresenta 7,66% em massa da fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . O mesmo percentual é encontrado para o  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , enquanto o  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  apresenta um percentual da fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  um pouco menor, 6,67%. O aumento da quantidade de material dopante, além de provocar o aparecimento de novas fases, aumentou o percentual de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nos materiais produzidos por micro-ondas. Para o  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ , o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  corresponde a 11,50%, enquanto no  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  a referida fase está presente com 14,50%. No material dopado com Al as demais fases  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  correspondem a 1,20 e 3,90%, respectivamente. Já para o  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  a fase  $\text{LiGaO}_2$  corresponde a 3,90% em massa de material.

O espinélio de manganês e lítio e os derivados dopados com menores quantidades de material dopante apresentam percentuais bem parecidos para a fase de interesse. Todos estes materiais são compostos por  $\approx 90\%$  em massa de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Os percentuais encontrados para estes materiais são bem próximos ao encontrado para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de procedência comercial, que apresenta 93,10% para a fase de interesse e 6,90% para a fase  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Como já dito, o aumento da quantidade de íons dopantes provocou o aparecimento de novas fases e conjuntamente o aumento da fração em massa destas fases, que tem como consequência a diminuição da fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , que é o material de interesse. É interessante notar que para o  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  esta diminuição foi levemente acentuada, provavelmente devido à presença de  $\text{LiGaO}_2$ , que para se formar consome uma fração de íons Li.

**Tabela 4.2** – Informações cristalográficas obtidas para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados, e para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial, todos obtidos através de análises de DRX utilizando o método de refinamento de Rietveld.

Material	Fases	* $x(i)$ / %	** $a$ / Å
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (comercial)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	93,10	8,2108
	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	6,90	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	92,34	8,1940
	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	7,66	
$\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	92,34	8,2289
	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	7,66	
$\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	93,33	8,2245
	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	6,67	
$\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	83,40	8,2157
	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	11,50	
	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	1,20	
	$\text{Al}_3\text{O}_4$	3,90	
$\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	81,60	8,2177
	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	14,50	
	$\text{LiGaO}_2$	3,90	

\* fração percentual referente à fase  $i$ .

\*\* tamanho da célula unitária cúbica referente à fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Neste trabalho, a determinação do percentual das fases presentes nos materiais sintetizados apresenta grande importância, uma vez que este parâmetro foi utilizado para auxiliar os cálculos empregados na estimativa do número de oxidação médio do Mn ( $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$ ) e na correção dos valores de capacidade específica ( $C_{\text{esp.}}$ ) obtidos para estes materiais que serão apresentados adiante.

Outro parâmetro importante, obtido através da análise de DRX utilizando o método de Rietveld, contido na **tabela 4.2**, é o tamanho da célula unitária correspondente à fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Como este material apresenta arranjo cúbico, todos os lados da célula unitária são idênticos. Além de contribuir com a caracterização do material, o tamanho da célula unitária pode fornecer informações de suma importância sobre a efetividade do processo de dopagem. Os íons dopantes apresentam raio iônico diferentes dos íons que eles substituem na rede, sendo assim, o tamanho da célula unitária sofre variações dependendo do tipo de material usado no processo de dopagem.

A **tabela 4.3** apresenta valores de raio iônico para os elementos presentes do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e para os íons utilizados no processo de dopagem do mesmo. Estes valores foram obtidos analisando-se o trabalho de SHANNON (1976), que apresenta um grande compilado de informações sobre raios iônicos. Em seu trabalho estão presentes valores para o raio de íons no cristal ( $r_c$ ) e valores de raios iônicos efetivos ( $r_{\text{ef}}$ ), ambos obtidos para diferentes elementos químicos, considerando diferentes números de coordenação, spin eletrônico e valência. A maior parte dos valores de raios iônicos apresentados neste trabalho foi obtida através de valores experimentais da distância interatômica para a ligação M-O em diferentes tipos de óxidos. Para a determinação dos valores de  $r_{\text{ef}}$ , que é a definição mais tradicional para o raio iônico, ao raio do  $\text{O}^{2-}$  é atribuído o valor de 1,40 Å. Já para  $r_c$ , que segundo SHANNON (1976) é o que fisicamente mais se aproxima do tamanho de íons em sólidos, ao raio do  $\text{O}^{2-}$  é atribuído o valor de 1,26 Å.

**Tabela 4.3** – Raio iônico no cristal ( $r_c$ ) e efetivo ( $r_{ef}$ ) de  $Mn^{3+}$ ,  $O^{2-}$  e dos íons dopantes do manganato de lítio.

Íon	$Mn^{3+}$	$Al^{3+}$	$Ga^{3+}$	$O^{2-}$	$S^{2-}$
$r_c / \text{Å}$	0,78	0,68	0,61	1,26	1,70
$r_{ef} / \text{Å}$	0,64	0,54	0,47	1,40	1,84

Na **tabela 4.3**, para o  $Mn^{3+}$  os valores de raios iônicos apresentados correspondem ao íon com “spin alto”, ou seja, os elétrons do orbital  $e_g$  e  $t_{2g}$  estão desemparelhados, sendo este o estado deste íon no  $LiMn_2O_4$ . Todos os dados apresentados nesta tabela correspondem a raios iônicos de cátions e ânions com número de coordenação igual a 6, o mesmo número de coordenação do Mn e do O no  $LiMn_2O_4$ . Usando os valores de  $r_c$  da **tabela 4.3** é possível estimar os comprimentos de ligação M-O e M-S, presentes nos retículos cristalinos dos sólidos sintetizados. Para isto, basta somar os valores de raios iônicos do cátion ( $r_c(M)$ ) e ânion ( $r_c(X)$ ), como mostra a equação:

$$d(M - X) = r_c(M) + r_c(X) \quad (4.13)$$

Os resultados das somas de raios iônicos dos elementos utilizados na dopagem do  $LiMn_2O_4$  estão resumidos na **tabela 4.4**. Utilizando estas estimativas para comprimento de ligações é possível explicar a tendência nos valores de  $a$ , apresentados na **tabela 4.2**.

**Tabela 4.4** – Estimativa do comprimento de possíveis ligações entre cátions e ânions, presentes na estrutura cristalina do manganato de lítio e seus derivados dopados.

$d(\text{Mn} - \text{O})$	$d(\text{Mn} - \text{S})$	$d(\text{Al} - \text{O})$	$d(\text{Al} - \text{S})$	$d(\text{Ga} - \text{O})$	$d(\text{Ga} - \text{S})$
2,04 Å	2,48 Å	1,94Å	2,38 Å	1,87 Å	2,31 Å

O valor obtido para o material comercial é bem próximo ao do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por micro-ondas, com diferença em torno de 0,2%. A dopagem do material eleva o valor de  $a$  de 8,1940 Å para 8,2245 Å no  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , e para 8,2289 Å no  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ . A dopagem com  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  substitui algumas ligações Mn-O por ligações Al-O e Ga-O, que são ligações de 5 a 8% menores que a ligação Mn-O. Por este motivo esperava-se uma diminuição do parâmetro de rede para os materiais dopados com estes cátions. No entanto, o observado é um aumento no valor de  $a$ . Provavelmente isto ocorre devido à dopagem concomitante com  $\text{S}^{2-}$ , uma vez que ligações Mn-S são 18% maiores que as ligações Mn-O. A pequena diferença entre os valores de  $a$  obtidos para  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  e para o  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  pode estar relacionada ao fato das ligações Ga-O serem ligeiramente menores que as ligações Al-O. Com o aumento de dopantes era esperado que mais ligações Mn-O fossem substituídas por Mn-S, e por um aumento ainda maior do parâmetro de rede. No entanto, o que se observa é a diminuição de  $a$  quando comparados com o  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  e o  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ .

A presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ , e de  $\text{LiGaO}_2$  no  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ , indica que a dopagem não ocorreu de maneira completa, o que levaria a índices estequiométricos inferiores a 0,10 para o Al e o Ga. Já para o S, a proposição do índice de 0,10 é mais aceitável, uma vez que por

DRX não se detectou nenhuma outra fase secundária contendo este elemento. Mesmo não conhecendo o grau de dopagem para o Al e Ga, espera-se que estes elementos estejam em maior quantidade do que no  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  e no  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ .

Como já dito anteriormente, a substituição de  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Ga}^{3+}$  deveria diminuir o valor de  $a$ , quando comparado com o material não dopado, o que também não ocorre para o  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  e para o  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ . Assim como no caso do  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  e  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , a diferença entre o parâmetro de rede do  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  e do  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  com a do material não dopado também pode ser explicada pela formação de ligações Mn-S, que são maiores que as ligações Mn-O.

Mesmo não conhecendo o grau de dopagem do Al e do Ga, uma explicação pode ser sugerida para interpretar a quebra na tendência de aumento de  $a$  com o aumento na disponibilidade de material dopante. O aumento de S favorece a formação de ligações Al-S e Ga-S, ambas apresentando comprimentos inferiores ao da ligação Mn-S, o que poderia provocar uma diminuição no parâmetro de rede destes materiais quando comparado aos do  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  e  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ .

Mesmo não conhecendo a real estequiometria dos materiais produzidos, a variação do parâmetro de rede fornece indícios de que o processo de dopagem, independentemente da magnitude, ocorreu em todos os óxidos sintetizados por radiação de micro-ondas.

Além de indicar a ocorrência do processo de dopagem com  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{S}^{2-}$ , os valores de  $a$ , obtidos para os materiais dopados e para o material não dopado, pode fornecer mais informações da estrutura e da estequiometria destes materiais. Em geral, o espinélio estequiométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  apresenta  $a \approx 8,25 \text{ \AA}$  (ENDRES et al., 1996). No entanto, como já comentado no **item 1.2.2**, existe a possibilidade de pequenas quantidade de  $\text{Li}^+$  substituírem alguns dos

$Mn^{3+}$ , que estão coordenados por 6 ânions  $O^{2-}$ , de acordo com  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ , onde  $0 \leq x \leq 0,33$  (SCHOONMANS et al., 1999).

O  $Li_{1,33}Mn_{1,97}O_4$  apresenta  $a \approx 8,17 \text{ \AA}$  (ENDRES et al., 1996). Sendo assim, o valor de  $8,1940 \text{ \AA}$ , obtido para o material não dopado com  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  e  $S^{2-}$ , pode ser um indício da ocorrência deste tipo de substituição, uma vez que um excesso de Li foi adicionado à mistura reacional (vide **item 3.2**), utilizada na produção do material.

Segundo SHANNON (1976), para o  $Li^+$  com número de coordenação igual a 6  $r_c = 0,90 \text{ \AA}$ , que resulta em  $d(Li - O) = 2,16 \text{ \AA}$  usando a equação (4.13). Analisando apenas o tamanho da ligação Li – O, esperava-se que a substituição do  $Mn^{3+}$  por  $Li^+$  provocasse o aumento e não a diminuição do valor de  $a$ . No entanto, como os íons diferem em suas valências este fato deve ser levado em consideração.

A inserção de  $Li^+$  nos sítios octaédricos exige um balanço de carga com a inserção de  $Mn^{4+}$ , segundo a fórmula geral  $Li[Li_xMn^{3+}_{1-3x}Mn^{4+}_{1+2x}]O_4$  (ENDRES et al., 1996). Enquanto o  $Mn^{3+}$  sofre uma redução de  $3x$ , a quantidade de  $Mn^{4+}$  aumenta de  $2x$ , ou seja, para a inserção de um  $Li^+$  no lugar de um  $Mn^{3+}$  outros 2  $Mn^{3+}$  têm de ser convertidos em  $Mn^{4+}$ . O  $Mn^{4+}$  com número de coordenação igual a 6 apresenta  $r_c = 0,67 \text{ \AA}$  (SHANNON, 1976), enquanto o  $Mn^{3+}$  tem  $r_c = 0,78 \text{ \AA}$ , como apresentado anteriormente (**tabela 4.3**). A soma de  $r_c$  de dois íons  $Mn^{4+}$  com  $r_c$  de um íon  $Li^+$  fornece um valor de  $2,24 \text{ \AA}$ . Já o somatório de  $r_c$  de 3 íons  $Mn^{3+}$  resulta em  $2,34 \text{ \AA}$ . A diferença entre o resultado das duas somas é  $0,10 \text{ \AA}$ , o que corrobora com a diminuição de  $a$  que ocorre com a substituição de  $Mn^{3+}$  por  $Li^+$ .

Como um excesso de Li também foi empregado na preparação das misturas reacionais utilizadas na síntese dos materiais dopados com  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $S^{2-}$ , é possível que a inserção de  $Li^+$  possa ter ocorrido também no  $LiMn_{1,98}Al_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$ ,  $LiMn_{1,98}Ga_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$ ,  $LiMn_{1,90}Al_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$  e  $LiMn_{1,90}Ga_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$ .

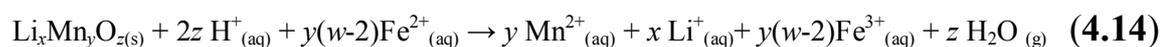
No item subsequente, a estequiometria dos materiais produzidos será novamente discutida com base no número de oxidação médio do Mn, determinado para os referidos materiais.

### 4.3.2.2 – Determinação do número de oxidação médio do Mn no $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e em seus derivados dopados

Assim como o tamanho de célula unitária, o número de oxidação médio do Mn ( $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$ ) no manganato de lítio pode fornecer informações importantes acerca do processo de dopagem.

Para realizar a determinação desta grandeza, em geral são utilizadas titulações potenciométricas, como mostram os trabalhos de AMARAL et al. (2010), ZHENG et al. (2013) e ZHANG et al. (2015). Esta metodologia envolve uma série de titulações que apresentam algumas particularidades, tornando o método complexo. Além disso, métodos titulométricos exigem quantidades apreciáveis de materiais e neste trabalho, os materiais a serem analisados foram produzidos em pequenas quantidades (150 mg). Sendo assim, um grande número de sínteses seria necessário para empregar o método de titulações potenciométricas na determinação de  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$ . Diante disto, para realizar a determinação desta grandeza, foi necessário pensar em uma metodologia que empregasse quantidades menores de material.

Neste trabalho,  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  foi obtido empregando-se técnicas espectroanalíticas, que são bastante sensíveis e têm como característica a determinação de pequenas quantidades de analitos. Assim como no método titulométrico, inicialmente os óxidos foram colocados em contato com uma solução contendo  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido. Nestas condições, todo o manganês contido nos óxidos foi reduzido pelo  $\text{Fe}^{2+}$ , como mostra a reação:



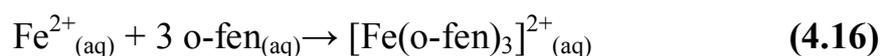
A reação **4.14** é genérica e pode ser aplicada a qualquer óxido que contenha Mn. Nesta equação,  $w$  corresponde ao número de oxidação médio do material de fórmula genérica  $Li_xMn_yO_z$ .

O número de oxidação médio depende da razão entre a quantidade de matéria de  $Fe^{2+}$  consumida ( $n(Fe^{2+})_c$ ) e de  $Mn^{2+}$  formado ( $n(Mn^{2+})$ ), como mostra a equação **(4.15)**, derivada da equação química **(4.14)**.

$$\frac{y(w-2)}{y} = \frac{n(Fe^{2+})_c}{n(Mn^{2+})} \Rightarrow m = \frac{n(Fe^{2+})_c}{n(Mn^{2+})} + 2 \quad (4.15)$$

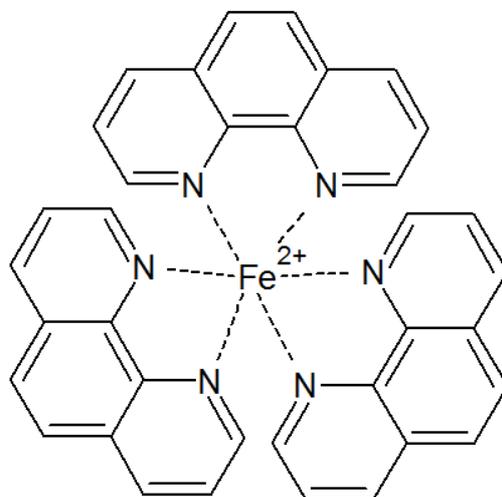
A determinação de  $Mn^{2+}$  foi realizada por EAA, enquanto os íons  $Fe^{2+}$  remanescentes foram quantificados por EAM na região do visível. A determinação de Mn foi realizada de maneira direta, e para isto uma alíquota da solução resultante da reação entre os óxidos e o  $Fe^{2+}$  foi diluída e então submetida à análise.

A análise por EAM na região do visível exige que o analito apresente um grupo cromóforo. Como o  $Fe^{2+}$  é instável em meio aquoso, a determinação deste íon por EAM exige a formação de um grupo cromóforo estável, que pode ser conseguido por meio de uma reação química de complexação. A reação entre  $Fe^{2+}$  e o composto 1,10-fenantrolina, também conhecido como o-fenantrolina (o-fen), resulta na formação de um complexo de cor vermelha intensa e com absorção na região espectral do visível. A equação **4.16** mostra a reação entre o íon Fe e o-fen (JEFFERY et al., 1989).

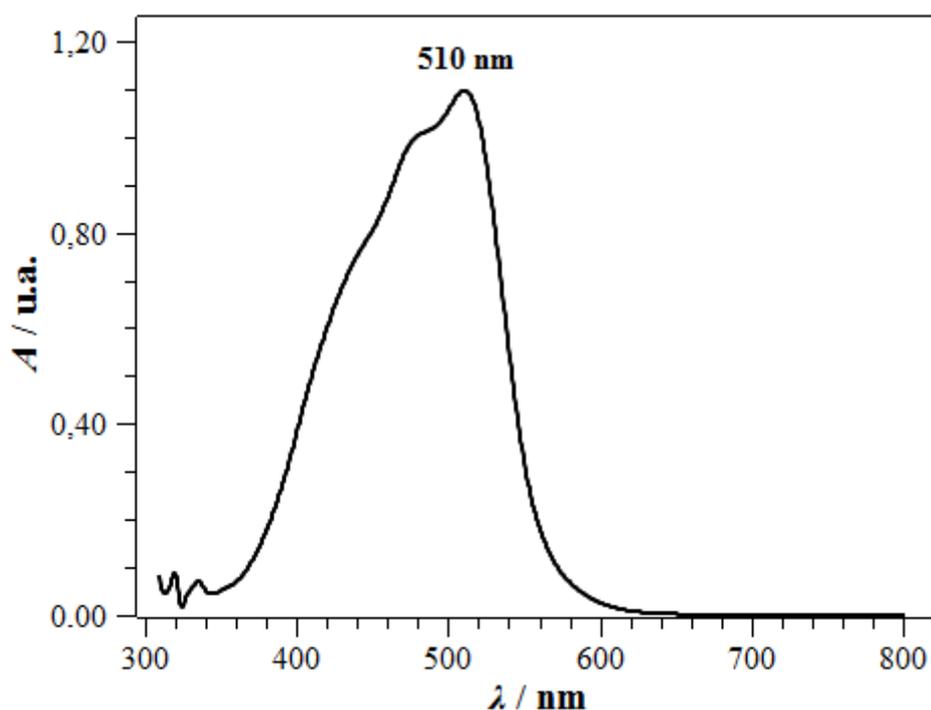


A **Fig. 4.29** apresenta um esquema para a estrutura molecular do complexo  $[Fe(\text{o-fen})_3]^{2+}$ , que é estável em solução aquosa em pH entre 3 e 9

(JEFFERY et al.,1989) e apresenta o máximo de absorção a 510 nm, como mostra o espectro de absorção da **Fig. 4.30**.



**Figura 4.29** – Representação esquemática da estrutura molecular do complexo  $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$ .



**Figura 4.30** – Espectro de absorção na região do visível, obtido para o complexo  $[\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}$  em solução aquosa a  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} \approx 5$ .

Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  formados na redução do Mn não são interferentes na determinação do  $\text{Mn}^{2+}$  e nem na quantificação do  $\text{Fe}^{2+}$ , uma vez que apenas  $\text{Fe}^{2+}$  reage com o-fen. Os demais íons presentes nos materiais dopados ( $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) também não são interferentes na complexação do  $\text{Fe}^{2+}$  com o-fen (JEFFERY et al., 1989).

Em ambas as determinações foram utilizadas curvas analíticas, que estão contidas nos **Apêndice A.3**.

Para determinar a quantidade (em mol) de  $\text{Fe}^{2+}$  consumido faz-se necessário o conhecimento da concentração exata da solução de íons Fe utilizada. Por este motivo, antes da sua utilização a solução foi sempre padronizada utilizando o método de titulação potenciométrica com dicromato de potássio. Uma das curvas de titulação obtidas é apresentada no **Apêndice A.6**.

Conhecendo-se a concentração inicial da solução de ferro, fica simples calcular a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  consumida pela reação com os óxidos, como mostra a **equação 4.17**.

$$n(\text{Fe}^{2+})_c = c(\text{Fe}^{2+})_i \cdot V - n([\text{Fe}(\text{o-fen})_3]^{2+}) \quad (4.17)$$

Nesta equação,  $V$  corresponde ao volume de solução utilizado para realizar a reação com os óxidos, sendo o seu valor fixado em 50 mL quando massas em torno de 10 a 30 mg de óxidos foram utilizados nos experimentos. O produto entre  $V$  e a concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $c(\text{Fe}^{2+})_i$ ) fornece a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  disponível no início da reação ( $n(\text{Fe}^{2+})_i$ ). Os valores para  $n(\text{Fe}[\text{o-fen}]_3^{2+})$  e  $n(\text{Mn}^{2+})$  foram obtidos pelas equações de retas ajustadas aos pontos experimentais das respectivas curvas analíticas obtidas para cada análise.

Calculados todos os parâmetros citados acima, foi possível então obter a razão entre  $n(\text{Fe}^{2+})_c$  e  $n(\text{Mn}^{2+})$  e, por fim, determinar  $w$ .

Antes de aplicar esta metodologia ao manganato de lítio e todos os seus derivados dopados, o mesmo foi testado para  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , pois ambos

apresentam estequiometria bem definida, fato que facilita a determinação dos números de oxidação do Mn nestes materiais. Os números de oxidação teóricos para o Mn ( $N_{\text{ox}}(\text{Mn})_t$ ) no  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e no  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  são respectivamente, + 3,00 e + 2,67. Os valores de  $w$ , obtidos em duplicata para estes materiais, são apresentados na **tabela 4.5**.

**Tabela 4.5** – Valores de  $w$  obtidos em duplicata para  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

$w$		
Análise	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
<b>1</b>	2,99	2,66
<b>2</b>	2,96	2,64
<b>Valor médio</b>	2,98	2,65

Como ambos os óxidos  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  são materiais estequiométricos e não apresentam impurezas, como mostra a análise por DRX (vide **item 4.1.2.3**), o valor de  $w$  equivale a  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  destes materiais. Estes valores estão bem próximos aos valores teóricos dos respectivos materiais, o que indica que o método funciona bem e pode ser usado na determinação do  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  para o manganato de lítio e os demais espinélios dopados.

Sendo assim, o método foi aplicado a todos os materiais produzidos por radiação de micro-ondas e os resultados de  $w$ , também obtidos em duplicata, são apresentados na **tabela 4.6**.

As análises de DRX indicaram a presença de fases secundárias que também contêm Mn e por este motivo, os valores de  $w$  apresentados na **tabela 4.5**, não correspondem aos de  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  dos respectivos materiais. Usando o percentual de fases, obtidos pela aplicação do método de Rietveld, é possível calcular  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  relativo à fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

**Tabela 4.6** – Valores de  $w$  obtidos em duplicata para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e para todos os derivados dopados.

Material	$w$		
	Análise 1	Análise 2	Valor médio
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	3,46	3,46	3,46
$\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$	3,50	3,53	3,52
$\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$	3,46	3,46	3,46
$\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$	3,30	3,33	3,32
$\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$	3,37	3,30	3,34

Para os materiais que apresentam misturas de fases,  $w$  pode ser entendido como um número de oxidação global, sendo o seu valor resultado de uma média ponderada das valências de todos os íons Mn que compõem o referido material. Nesta média, o peso que multiplica cada valência, ou número de oxidação, nada mais é do que a fração molar do íon de respectiva valência  $y(\text{M}^{i+})$ . Sendo assim, para o manganato de lítio e seus derivados dopados  $w$  é dado por:

$$w = 3 \cdot y(\text{Mn}^{3+}) + 2,67 \cdot y(\text{Mn}^{2,67+}) + y(\text{Mn}^{N_{\text{ox}}(\text{Mn})+}) \cdot N_{\text{ox}}(\text{Mn}) \quad (4.18)$$

Rearranjando a equação acima,  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  pode ser facilmente calculado:

$$N_{\text{ox}}(\text{Mn}) = \frac{w - 3 \cdot y(\text{Mn}^{3+}) - 2,67 \cdot y(\text{Mn}^{2,67+})}{y(\text{Mn}^{N_{\text{ox}}(\text{Mn})+})} \quad (4.19)$$

Para cada determinação de  $w$ , uma massa de material foi pesada e através de EAA a quantidade total de Mn foi determinada. Combinando-se a massa do material, a fração percentual das fases e a quantidade de matéria

referente ao Mn, as frações molares dos íons podem ser calculadas, assim como  $N_{\text{ox}}$  (Mn). As deduções de equações e o modo de calcular as frações molares para os diferentes tipos de íons Mn fazem parte do **Apêndice A.6**. A tabela **4.7** contém os valores de  $N_{\text{ox}}$  (Mn) calculados para todos os materiais produzidos por síntese assistida por micro-ondas.

**Tabela 4.7** – Valores de  $N_{\text{ox}}$  (Mn) calculados para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e para todos os derivados dopados.

Material	$N_{\text{ox}}$ (Mn)		
	Análise 1	Análise 2	Valor médio
<b><math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math></b>	3,54	3,54	3,54
<b><math>\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}</math></b>	3,58	3,62	3,60
<b><math>\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}</math></b>	3,53	3,53	3,53
<b><math>\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}</math></b>	3,41	3,45	3,43
<b><math>\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}</math></b>	3,54	3,45	3,50

O valor de  $N_{\text{ox}}$  (Mn) obtido para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  foi ligeiramente superior a 3,50, valor esperado para o manganato de lítio puro e estequiométrico. Assim como a dopagem, a estequiometria do material apresenta grande influência sobre o  $N_{\text{ox}}$  (Mn). A estequiometria do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pode ser afetada comumente de duas maneiras, sendo uma delas a substituição de  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Li}^+$ , que ocorre em sítios octaédricos, e a outra é a formação de defeitos por deficiência de oxigênio, representado de forma geral por  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$  (SUGIYAMA et al., 1997).

A formação dos defeitos por deficiência de oxigênio é termodinamicamente influenciada pela temperatura e pela pressão parcial de  $\text{O}_2$  ( $p(\text{O}_2)$ ) no ambiente onde o material é produzido ou aquecido, como mostra o trabalho de SUGIYAMA et al. (1997). Em seu trabalho, SUGIYAMA et al. (1997) apresentam de maneira bem clara a influência de  $p(\text{O}_2)$  e da temperatura sobre a

formação dos defeitos estruturais causados pelas vacâncias de oxigênio. A 873 K (600 °C), as vacâncias de oxigênio começam a se formar em ambiente com  $p(\text{O}_2)$  bem baixas, da ordem 0,001 atm. Já em 973 K (700 °C) a ocorrência de defeitos é iniciada em atmosfera com  $p(\text{O}_2) \approx 0,01$  atm. O valor necessário de  $p(\text{O}_2)$  para iniciar a formação dos defeitos aumenta de 0,01 para 0,03 atm quando a temperatura sobe de 700 para 750 °C (1023 K). Para temperaturas da ordem de 800° C são exigidas  $p(\text{O}_2)$  maiores que 0,3 atm para formar vacâncias de oxigênio na estrutura do espinélio de manganês e lítio.

No presente trabalho, todos os materiais foram produzidos no interior de um forno de micro-ondas convencional, onde a atmosfera é estática e de pressão não controlada. No entanto, pelo fato do sistema ser aberto, é plausível estimar que a pressão no interior do forno de micro-ondas seja igual à pressão atmosférica, onde  $p(\text{O}_2) \approx 0,2$  atm (STROBEL et al., 2004).

Considerando que  $p(\text{O}_2) \approx 0,2$  atm e que a temperatura no interior da cavidade de aquecimento se mantém entre 750 e 800 °C quando sistema é irradiado por 2,5 min (vide **item 4.1.2.2**), com base no trabalho de SUGIYAMA et al. (1997) não é de se esperar que este tipo de defeito ocorra em grandes proporções nos materiais produzidos.

No entanto, o controle do resfriamento do material também é um fator importante na formação das vacâncias de oxigênio. Em geral, para produzir  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$  após aquecimento demandado pela reação de síntese do mesmo, o material deve ser resfriado rapidamente (ENDRES et al., 1996; STROBEL et al., 1998; CHIDA et al., 1999; KOIWAI et al., 1997; KANNO et al. 2001; CHO et al. 2006). KANNO et al. (2001) mostram em seu trabalho a influência da taxa de resfriamento do material na formação dos defeitos estequiométricos, onde o aumento desta taxa leva a uma diminuição do coeficiente estequiométrico do oxigênio no  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Sendo assim, como no presente trabalho o resfriamento após a síntese não foi controlado, é possível que este tipo de defeito estequiométrico possa vir a ocorrer.

Sabendo da possibilidade da ocorrência da substituição de  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Li}^+$ , e da formação de defeitos estequiométricos causadas por vacâncias de oxigênio na estrutura do espinélio, com base no  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  é possível estimar duas possíveis fórmulas estequiométricas para o espinélio produzido por radiação por micro-ondas.

A primeira é obtida considerando apenas a inserção de  $\text{Li}^+$  em sítios octaédricos, representado de forma genérica por  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . A outra possibilidade é supor, além da ocorrência da substituição do  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Li}^+$ , a formação de defeitos por deficiência de oxigênio, representado de forma genérica por  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ .

O fato do valor médio de  $N_{\text{ox}}(\text{Mn}) = 3,54$  obtido para material sem dopantes ser superior ao valor esperado para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  estequiométrico corrobora a hipótese da substituição de  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Li}^+$ . Usando o valor de 3,54, a estequiometria obtida para o material é  $\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_{1,97}\text{O}_4$ . Esta é a fórmula química teórica esperada para o material com este  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  (GUMMOW et al., 1994). No entanto, para materiais com índice estequiométrico de Li variando entre 1,00 e 1,05 espera-se que o valor de  $a$  resida entre 8,23 e 8,21 Å (GUMMOW et al., 1994; ZHENG et al., 2013).

Como mostrado anteriormente no texto, o valor de  $a$  obtido para o material não dopado foi de 8,1940 Å, o que segundo os trabalhos de GUMMOW et al. (1994) e ZHENG et al., 2013, corresponde a tamanho de célula unitária de materiais com índice estequiométrico de  $\approx 1,10$  para o Li. Sendo assim, a proposição da ocorrência concomitante de inserção de  $\text{Li}^+$  em sítios octaédricos e a formação de defeitos estequiométricos oriundos da deficiência de oxigênio ganha força, uma vez que segundo ENDRES et al. (1996) as lacunas formadas pela falta de  $\text{O}^{2-}$ , quando ocorrem em pequena extensão, não afetam de maneira expressiva o valor de  $a$ .

Considerando que os materiais precursores de síntese foram pesados analiticamente mantendo a proporção de 1,05 Li : 2 Mn, usando os

percentuais em massa obtidos por DRX e a quantidade de Mn determinada por EAA, os cálculos apresentados no **Apêndice A.7** fornecem a seguinte estequiometria para o material não dopado:  $\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_{3,91}$ . Com base na literatura científica, a referida estequiometria consegue explicar conjuntamente o valor de  $a$  e de  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$ , obtidos para o material não dopado sintetizado a 2,5 min de irradiação por micro-ondas.

Os valores médios de  $N_{\text{ox}}$  (Mn) obtidos para o  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  e para o  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  também são superiores a 3,50, comportamento esperado para materiais dopados, como mostram os trabalhos de AMARAL et al.(2010), ZHANG et al.(2012a), ZHANG et al.(2012b) e ZHANG et al.(2015). Para a análise estequiométrica destes materiais, assim como no caso do material não dopado, foram utilizados os resultados de  $N_{\text{ox}}$  (Mn), a proporção de 1,05 Li : 2 Mn, que também foi utilizada na síntese de todos os materiais dopados, e por fim a quantidade de Mn determinada por EAA. Além disso, foi considerado que todo o material dopante foi incorporado pela fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , uma vez que a análise por DRX não detectou nenhuma fase contendo Al, Ga ou S em ambos materiais.

Sendo assim, foi possível estimar as seguintes fórmulas químicas:  $\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,88}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,92}\text{S}_{0,02}$  e  $\text{Li}_{1,08}\text{Mn}_{1,90}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,02}$  (vide **Apêndice A.7**). O material dopado com Ga apresentou maior fração em massa para a fase espinélio (vide **item 4.3.2.1**), conseqüentemente o referido material deve apresentar maior índice estequiométrico para o Mn e menor índice para o Li. Com base nos valores de  $N_{\text{ox}}$  (Mn) é possível concluir que ambos os materiais devem apresentar deficiência de oxigênio, assim como o material não dopado.

Para o  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ , os cálculos presentes no **Apêndice A.7** mostram que o Al provavelmente não participou da dopagem do material, pois o percentual em massa da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  corresponde a todo Al adicionado à mistura reacional antes da calcinação usando micro-ondas. Como neste material não foi encontrada nenhuma fase secundária contendo enxofre, foi considerado

que todo o  $S^{2-}$  foi incorporado à fase referente ao espinélio. Mantendo as proporções dos precursores e utilizando os valores de  $N_{ox}$  (Mn) e a quantidade de Mn, foi possível chegar a uma estequiometria média igual a  $Li_{1,15}Mn_{1,85}O_{3,64}S_{0,10}$ .

Já para  $LiMn_{1,90}Ga_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$  foi estimada uma estequiometria média de  $Li_{1,09}Mn_{1,87}Ga_{0,04}O_{3,77}S_{0,10}$  (vide **Apêndice A.7**). A presença da fase  $LiGaO_2$  diminui a disponibilidade de íons Ga que podem ser incorporados pela fase espinélio, e por este motivo espera-se para o Ga um índice estequiométrico menor que 0,10.

A estequiometria estimada para os dois materiais obtidos com maior quantidade de dopantes explica o  $N_{ox}$  (Mn) e a tendência nos valores de  $a$ . A não incorporação de Al no  $LiMn_{1,90}Al_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$  faz com que o valor de  $a$  seja ligeiramente menor que o do  $LiMn_{1,90}Ga_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$ .

Na estimativa da estequiometria para todos os materiais sintetizados propôs-se a ocorrência da deficiência por falta de oxigênio. Como já comentado anteriormente, a ocorrência deste defeito é influenciada pela quantidade de  $O_2$  e pelo resfriamento aplicado ao material. A síntese por micro-ondas, por realizar o aquecimento de maneira bem rápida, provavelmente deve contribuir para a formação destes defeitos. No entanto, é importante ressaltar que as fórmulas estequiométricas apresentadas no texto são uma tentativa de explicar os dados de DRX e de  $N_{ox}$  (Mn), sendo estas consideradas como estimativas.

Para uma determinação exata da estequiometria destes materiais tem-se que quantificar todos os elementos constituintes dos materiais. Isto pode ser realizado utilizando outras técnicas espectroanalíticas de emissão atômica, como ICP-OES (espectrometria de emissão atômica acoplada ao plasma). Quanto aos defeitos estequiométricos relacionados à falta de oxigênio, eles podem ser detectados e quantificados por TG e DSC (calorimetria de varredura diferencial).

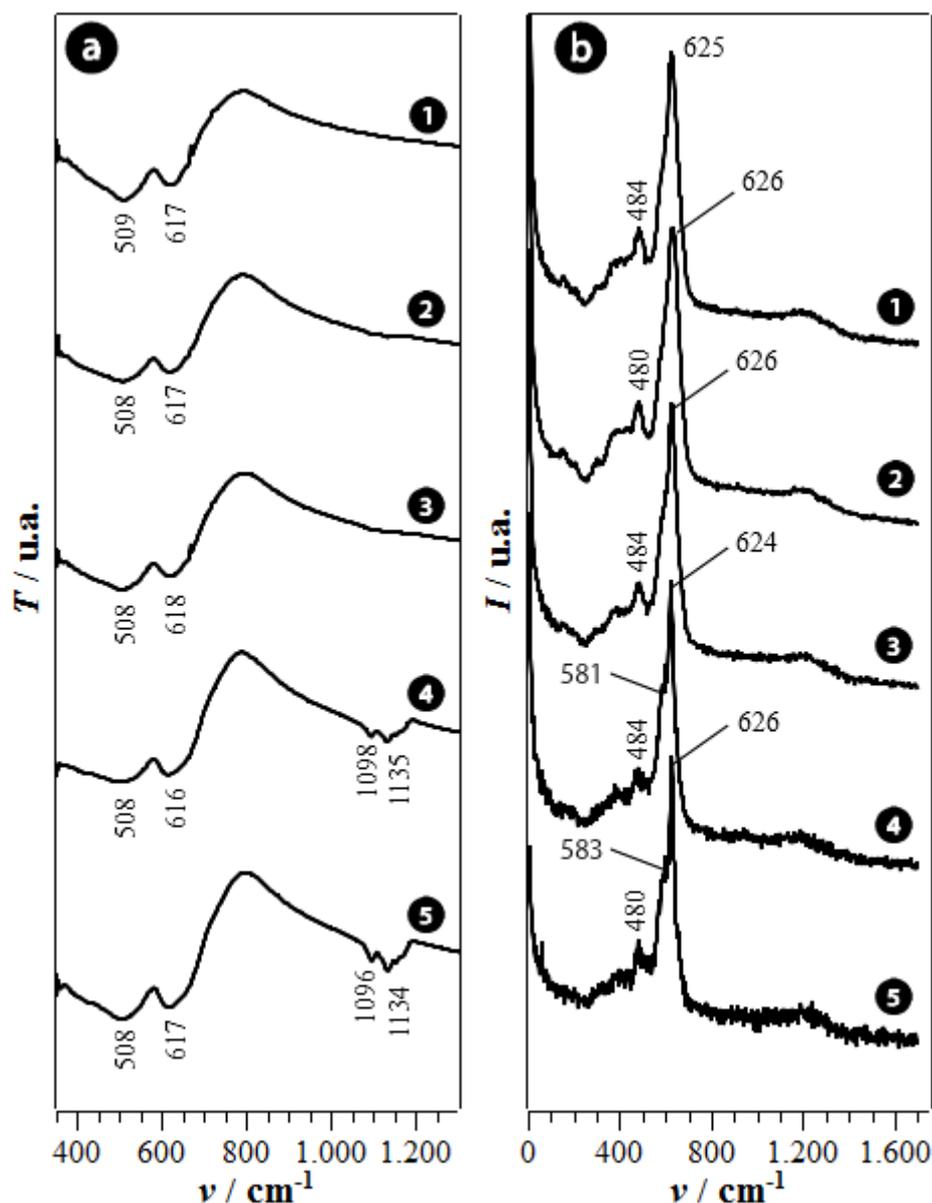
### 4.3.2.3 – Caracterização espectroscópica por FTIR e Raman

O espinélio e seus derivados dopados foram submetidos à análise espectroscópica por FTIR e Raman. O espectro para FTIR foi obtido na região entre 350 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  e para Raman entre 0 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

O óxido  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$ , tem simetria que permite nove modos vibracionais, cinco deles são ativos no Raman e os outros quatro no FTIR (CHITRA et al., 1999). Apenas dois modos vibracionais são intensos e bem visíveis no espectro FTIR do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Estes modos vibracionais estão localizados entre 614 e 633  $\text{cm}^{-1}$  e entre 510 e 513  $\text{cm}^{-1}$  (WU et al., 2001). Ambos estão relacionados com o estiramento assimétrico das ligações Mn – O, do octaedro  $\text{MnO}_6$ , presente na estrutura cristalina do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (CHITRA et al., 1999; WU et al., 2001; JULIEN e MASSOT., 2003a; JULIEN e MASSOT., 2003b). Já para análise por Raman, o espectro de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  é dominado por uma forte banda entre 625 e 631  $\text{cm}^{-1}$  (WU et al., 2001; JULIEN e MASSOT., 2003a; JULIEN e MASSOT., 2003b), relacionada com o estiramento simétrico das ligações Mn – O do grupo  $\text{MnO}_6$ . São esperados também absorções com média intensidade em 580  $\text{cm}^{-1}$ , também relacionadas com vibrações das ligações Mn – O, e em 480  $\text{cm}^{-1}$ , oriundas de vibrações das ligações Li – O (CHITRA et al., 1999).

A Fig. 4.31 (a) e (b) apresentam respectivamente os espectros de FTIR e Raman, obtidos para todos os materiais sintetizados por irradiação de micro-ondas. A caracterização do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados por FTIR apresenta bandas que variam de 508 a 509  $\text{cm}^{-1}$  e 616 a 618  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas, que correspondem a vibrações da ligação Mn – O, são sensíveis à substituição de Mn por íons Li. Em seu trabalho, WU et al. (2001) reportam bandas de 513 e 614  $\text{cm}^{-1}$  para o  $\text{Li}_{0,97}\text{Mn}_{1,93}\text{O}_4$ . Quando a quantidade de Li aumenta e a de Mn reduz, a banda de 614  $\text{cm}^{-1}$  desloca-se para 618  $\text{cm}^{-1}$  no caso do  $\text{Li}_{1,07}\text{Mn}_{1,93}\text{O}_4$ , e para 633  $\text{cm}^{-1}$  no caso do  $\text{Li}_{1,27}\text{Mn}_{1,73}\text{O}_4$ . Enquanto isto, a banda em 513  $\text{cm}^{-1}$

praticamente não se altera com a mudança nos índices estequiométricos. Isto mostra que a banda próxima a  $610\text{ cm}^{-1}$  é sensível à substituição do Mn por Li, que ocorre nos sítios octaédricos da estrutura cristalina do espinélio.



**Figura 4.31** – Caracterizações espectroscópicas por FTIR (a) e Raman (b), obtidas para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados sintetizados usando 2,5 min de irradiação de micro-ondas e o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  como precursor: (1)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , (2)  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , (3)  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , (4)  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ , (5)  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ .

Os espectros de FTIR obtidos para os materiais produzidos por radiação de micro-ondas praticamente não apresentam diferenças entre si. Isto provavelmente deve estar relacionado ao fato de todos os materiais apresentarem excesso de íons Li, que ocorrem praticamente com a mesma magnitude. Se forem consideradas as fórmulas estequiométricas obtidas no item anterior, nota-se que todos os materiais apresentam um índice estequiométrico de  $\approx 0,10$  para o Li. A substituição de Mn por outros cátions, como  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$ , também apresenta influência nas bandas de absorção de FTIR. No entanto, a substituição de íons Mn por íons Li ocorrem em maior extensão que a substituição usando  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ga}^{3+}$ , segundo as estequiometrias sugeridas anteriormente. Sendo assim, as conseqüências do excesso de Li, refletidas sobre os espectros de FTIR obtidos para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados, devem prevalecer sobre o efeito da dopagem utilizando os demais cátions.

Ainda na caracterização por FTIR, os materiais com fórmulas nominais  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  e  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  apresentam bandas de absorção próximas a 1100 e 1135  $\text{cm}^{-1}$ . O que difere estes dois materiais dos demais é a presença de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  em maiores quantidades, junto à presença de fases secundárias contendo Al e Ga, como mostram os resultados de DRX. Além disso, existe o fato de maiores quantidades de S terem sido utilizadas no processo de dopagem.

O  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  não apresenta bandas de absorção nesta região, como mostra o espectro apresentado anteriormente no **item 4.3.1.1**. Excluída a fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , restam as fases contendo Al e Ga, que estão em quantidades bem menores que  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (vide **item 4.3.2.1**), e por este motivo não devem apresentar grande influência no espectro. Sendo assim, o que acaba restando é correlacionar ocorrências destas bandas com a dopagem usando maiores quantidades de S.

Os espectros de Raman obtidos para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados, assim como os espectros de FTIR, não apresentam grandes diferenças entre si.

Todos apresentam uma intensa banda de absorção a  $\approx 625 \text{ cm}^{-1}$  e uma banda de média absorção a  $\approx 480 \text{ cm}^{-1}$ .

Devido às suas características semicondutoras, o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  apresenta forte absorção ótica, o que faz com que o espectro apresente baixa intensidade (RAMANA et al., 2005; JULIEN et al., 2003b). Com isso, as demais absorções características do material, que apresentam baixa intensidade e que ocorrem entre  $200$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$ , são difíceis de serem visualizadas. A razão entre as quantidades de  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  apresenta grande influência sobre a banda de absorção a  $\approx 625 \text{ cm}^{-1}$  (CHITRA et al., 1999; JULIEN et al., 2001). A diminuição da quantidade de  $\text{Mn}^{3+}$ , acompanhada com o aumento do número de oxidação médio do Mn, provoca um alargamento desta banda e o aparecimento de um ombro a  $\approx 580 \text{ cm}^{-1}$  (JULIEN e MASSOT., 2003a; JULIEN e MASSOT., 2003b; RAMANA et al., 2005).

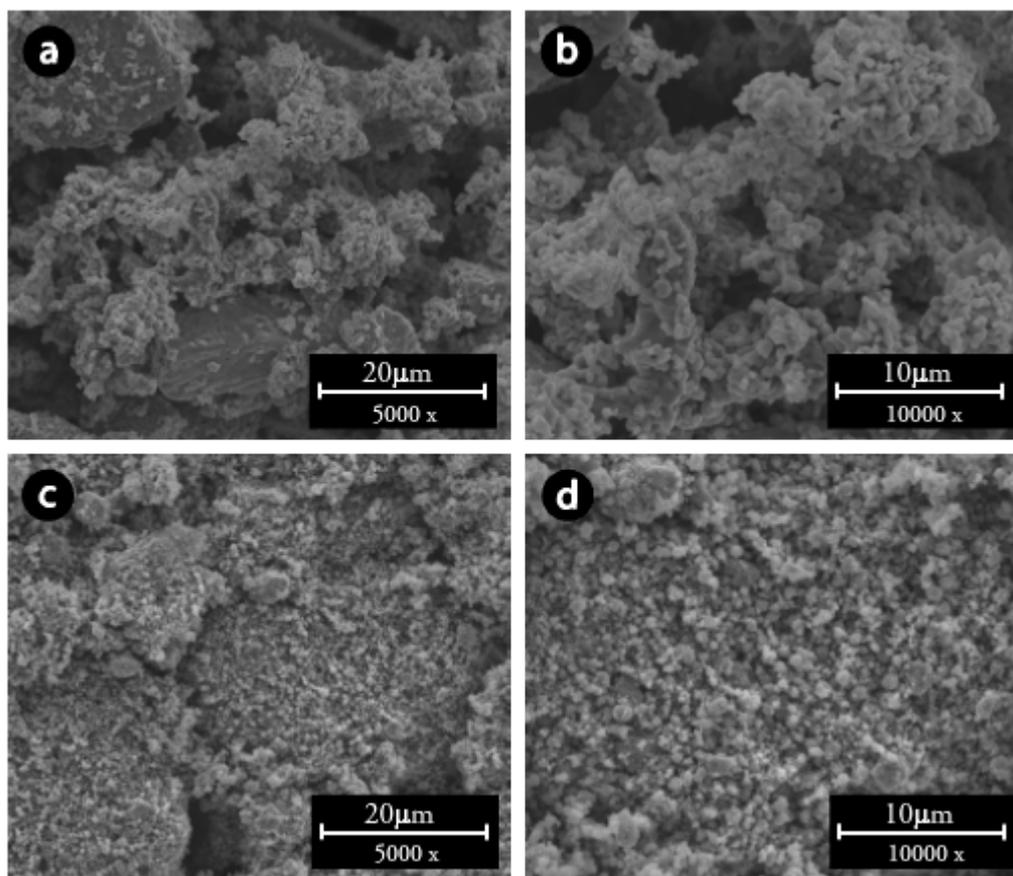
A ocorrência deste ombro praticamente não é observada no  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e nos materiais dopados com pequenas quantidades de Al, Ga e S. Já nos materiais obtidos com maiores quantidades de dopantes é possível observar de maneira discreta a ocorrência de um ombro a  $581 \text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  e a  $583 \text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ . Segundo mostram os trabalhos de HWANG et al. (2004) e WEI et al. (2004), para observar absorções de maiores intensidades na região próxima a  $580 \text{ cm}^{-1}$ , e ainda observar deslocamento nestas bandas oriundos de variações na quantidade de dopantes, índices estequiométricos maiores que 0,10 devem ser empregados.

### **4.3.2.4 – Caracterização morfológica por MEV e mapeamento de elementos químicos por EDX**

A técnica de MEV foi utilizada para analisar a morfologia do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  produzido a 2,5 min por irradiação de micro-ondas. Ela também foi

utilizada para verificar o efeito do tratamento mecânico sobre o tamanho de partícula do material, igualmente como no caso do  $Mn_3O_4$ .

Na **Fig. 4.32** são apresentadas as micrografias de MEV obtidas para o  $LiMn_2O_4$  antes e após o tratamento mecânico ao qual o material foi submetido após a síntese (vide **item 3.4**).



**Figura 4.32** – Micrografias de MEV obtidas para  $LiMn_2O_4$ , produzido a 2,5 min por irradiação de micro-ondas, sem tratamento mecânico: 5000 x **(a)** e 10000 x **(b)**, e após 30 min de tratamento mecânico: 5000 x **(c)** e 10000 x **(d)**.

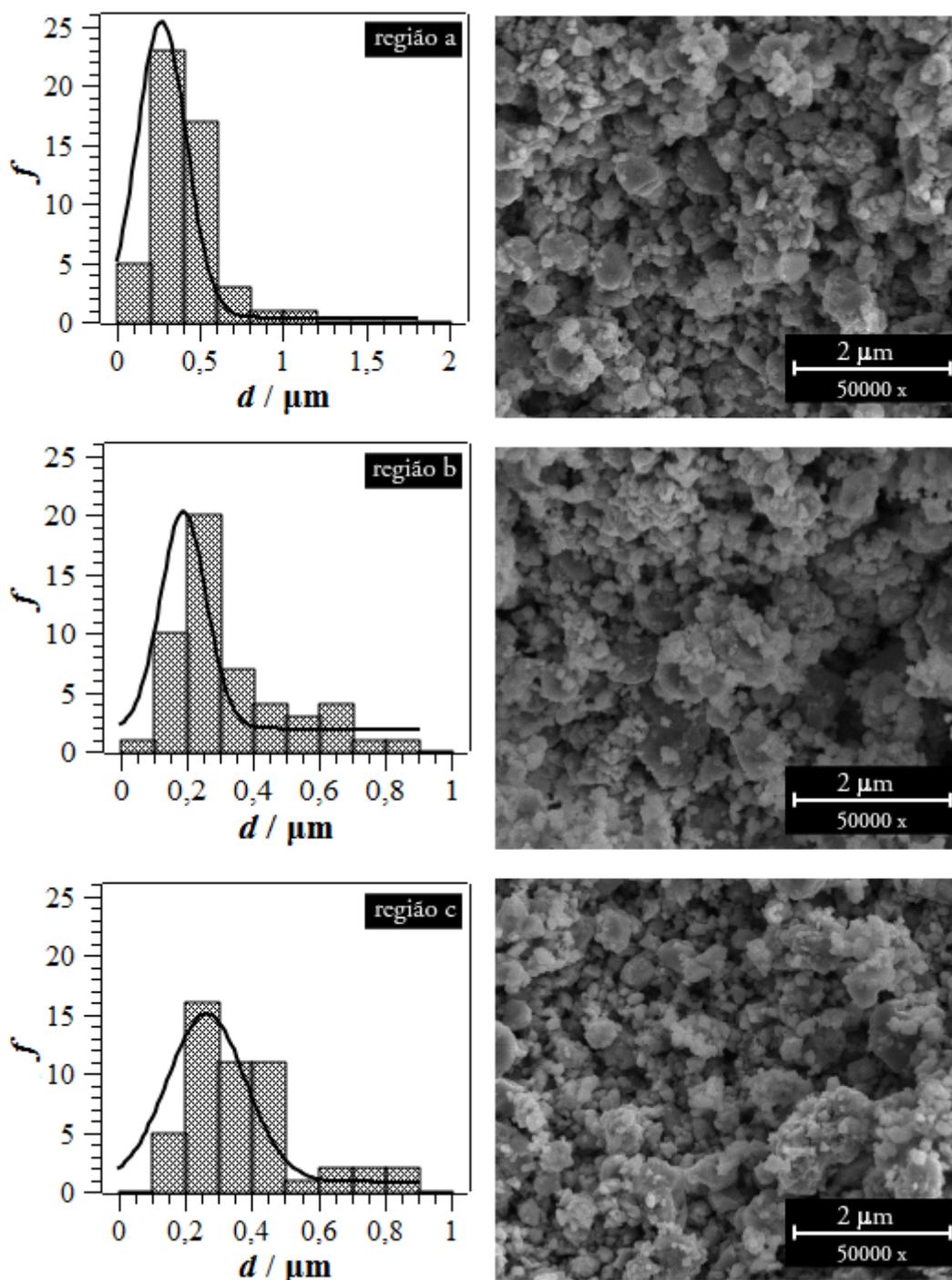
Antes do tratamento mecânico, o material apresentava algumas partículas livres com tamanhos da ordem de 1 μm e aglomerados de partículas que chegam a atingir 20 μm, como pode ser observado nas **Figs. 4.32(a)** e **(b)**. As **Figs. 4.32(c)** e **(d)** mostram que o tratamento mecânico, aplicado pelo tempo

de 30 min, foi capaz de desagregar de maneira bastante eficiente os aglomerados. Isto contribui de maneira considerável para o aumento da área ativa do material.

Assim como no caso do  $Mn_3O_4$ , os aumentos microscópicos de 5000 e 10000x não foram suficientemente grandes para realizar a análise morfológica e a estimativa do tamanho de partículas do material. Sendo assim, o material desagregado foi submetido à nova análise microscópica com aumento de 50000 x, em três distintas regiões de uma mesma amostra, denominadas de regiões **a**, **b** e **c**. As micrografias obtidas podem ser visualizadas na **Fig. 4.33**.

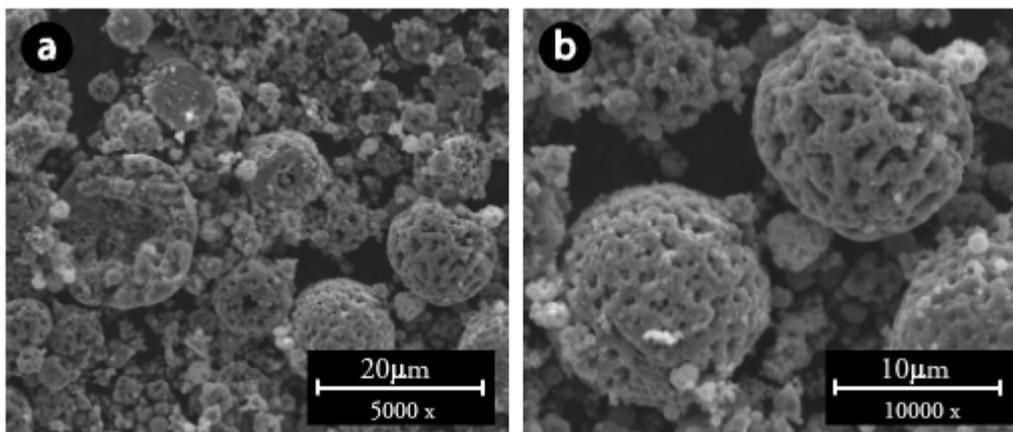
Nestas micrografias, observa-se que o material apresenta uniformidade morfológica, pois nas três diferentes regiões são observadas partículas com formato globular. Além disso, estas partículas apresentaram tamanhos ( $d$ ) que variam entre 0,2 e 1,0  $\mu m$ , de acordo com os gráficos de distribuição do tamanho de partícula obtidos para cada uma das micrografias (**Fig. 4.33**). Dentro deste intervalo, os três histogramas da **Fig. 4.33** apresentam o máximo de frequência entre 0,2 e 0,3  $\mu m$ , sugerindo um tamanho médio de  $\approx 250$  nm para o material produzido a 2,5 min por irradiação de micro-ondas. Este valor médio é menor do que o obtido em trabalho anterior (SILVA et al.; 2014), o que representa um ganho significativo em área superficial para o material produzido neste trabalho.

Para fins comparativos, micrografias de MEV em aumentos de 5000 e 10000 x foram obtidas para o  $LiMn_2O_4$  de procedência comercial. A **Fig. 4.34** apresenta micrografias que mostram aglomerados perfeitamente esféricos com tamanhos maiores que 10  $\mu m$ . Se comparado a este material, o  $LiMn_2O_4$  obtido neste trabalho e submetido a tratamento mecânico apresenta maior área superficial, característica desejável para materiais com aplicações em dispositivos de armazenamento de energia.



**Figura 4.33** – Estimativa do tamanho de partícula obtida para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  após tratamento mecânico, utilizando micrografias de 3 diferentes regiões da amostra, denominadas regiões **a**, **b** e **c**; em cada região foram contadas aleatoriamente 50 partículas.

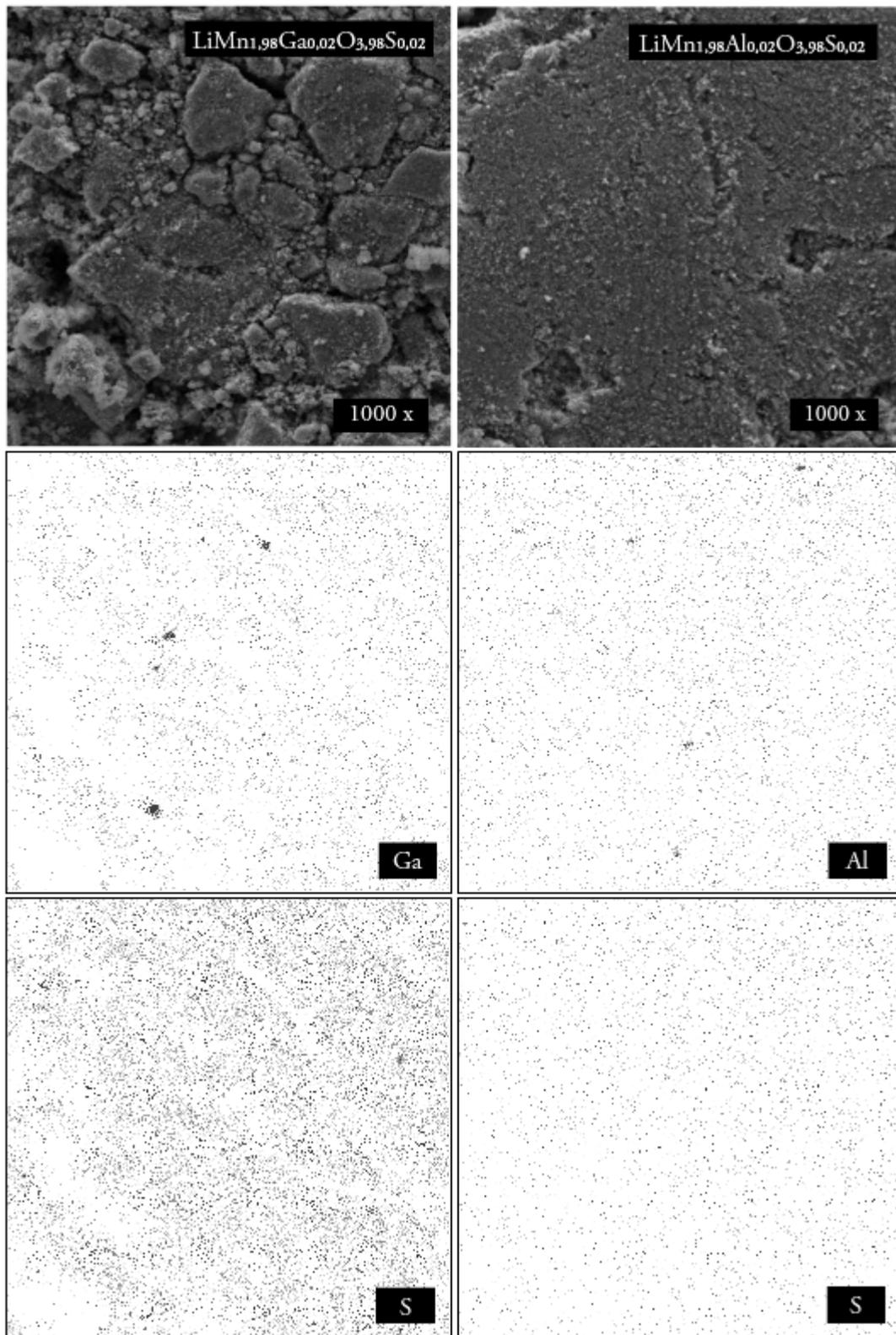
A técnica de MEV também foi utilizada na análise dos derivados dopados do espinélio. No entanto, como o precursor e o tempo de síntese são os mesmos para todos os materiais produzidos, não se esperam grandes mudanças morfológicas e de tamanho de partícula; deste modo, estas análises não foram realizadas para os derivados dopados.



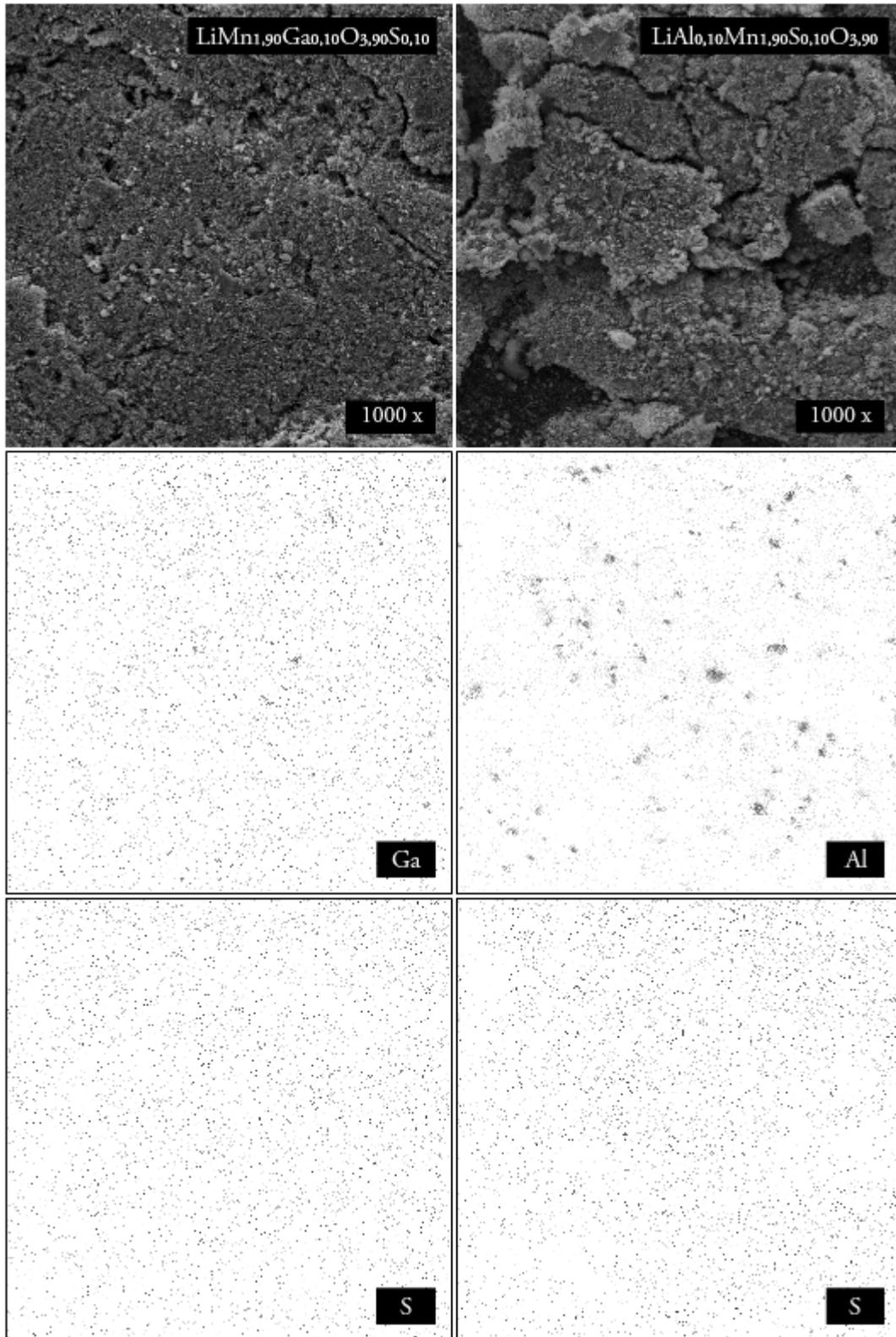
**Figura 4.34** – Micrografias de MEV obtidas em aumentos de 5000 x (a) e 10000 x (b), para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de procedência comercial.

Utilizou-se resultados de MEV com EDX para mapear os elementos químicos dopantes, em amostras dos diferentes materiais produzidos pela síntese assistida por micro-ondas. As imagens de mapeamento obtidas para  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  e  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  são apresentadas nas **Fig. 4.35**, enquanto que para  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  e  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  são apresentadas na **Fig.4.36**.

Em ambas as análises, as imagens obtidas para o mapeamento do elemento S indicam que o mesmo está presente de maneira homogênea por toda a extensão dos materiais, o que pode ser entendido como um indício da substituição de átomos de O por átomos de S na matriz estrutural do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Além disso, este dado condiz com a análise por DRX, que não indicou a presença de fases secundárias contendo o elemento S.



**Figura 4.35** – Micrografias de MEV obtidas para  $\text{LiMn}_{1.98}\text{Ga}_{0.02}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$  e  $\text{LiMn}_{1.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$ , em aumentos de 1000 x, acompanhadas das imagens de mapeamento de seus respectivos elementos dopantes.



**Figura 4.36** – Micrografias de MEV obtidas para  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  e  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$ , em aumentos de 1000 x, acompanhadas das imagens de mapeamento de seus respectivos elementos dopantes.

Já o mapeamento de Ga e Al para os materiais  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  e  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  apresentam uma distribuição uniforme dos pontos com algumas aglomerações, que podem ser indícios da presença de fases secundárias contendo Ga e Al, como  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  remanescentes da reação de formação dos respectivos materiais. No entanto, o resultado da análise por DRX não confirma a presença de nenhuma fase secundária contendo Al, no caso do  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , ou Ga, no caso do  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ . Já no caso do  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,10}$  a presença de aglomerados é mais expressiva e concordante com os resultados de DRX, onde foi detectada a fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 4.4 – Caracterização eletroquímica dos materiais produzidos utilizando radiação de micro-ondas

No texto a seguir serão apresentados os resultados das caracterizações eletroquímicas realizadas com os materiais produzidos pela síntese assistida por micro-ondas. Assim como fora feito para as caracterizações físicas, os resultados das análises eletroquímicas serão apresentados em duas partes, uma com as análises realizadas com o  $Mn_3O_4$ , e outra com as análises aplicadas ao  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados.

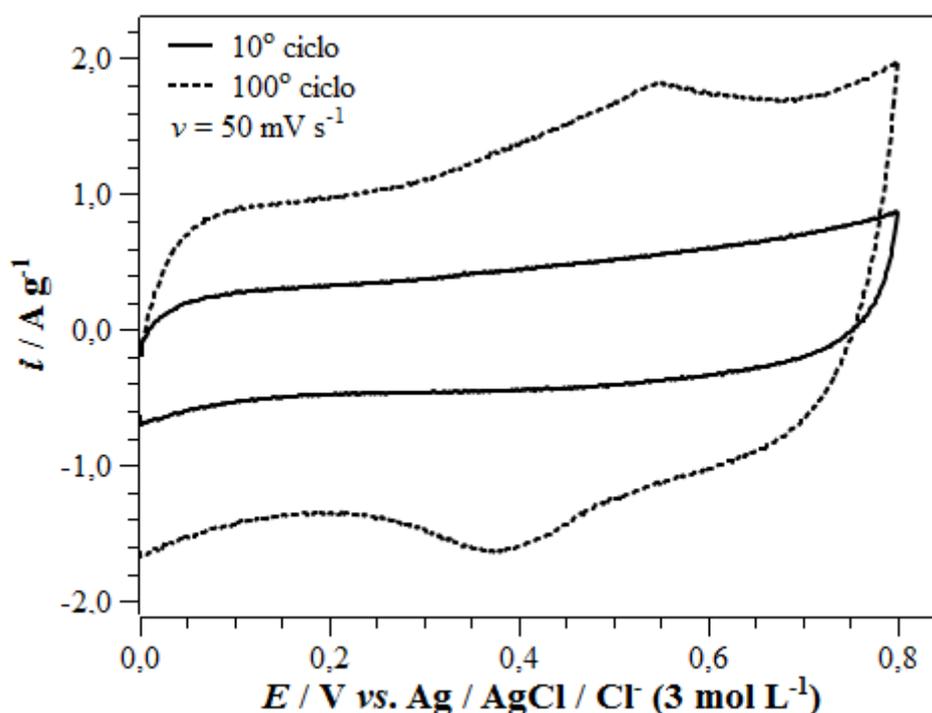
#### 4.4.1 – Caracterização eletroquímica do $Mn_3O_4$

Para a caracterização eletroquímica do  $Mn_3O_4$  foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica e de cronopotenciometria. O estudo eletroquímico realizado com o  $Mn_3O_4$  tem foco na aplicação deste material como eletrodo em supercapacitores. Nesse sentido, a voltametria cíclica foi utilizada para a ativação eletroquímica do material e para a estimativa de sua capacitância específica. A voltametria cíclica também foi utilizada para verificar a eficiência do tratamento mecânico aplicado ao  $Mn_3O_4$ . Já a cronopotenciometria foi aplicada aos testes prolongados que simulam a carga e a descarga de um supercapacitor. Além de fornecer a capacitância específica do material, a cronopotenciometria também avalia a estabilidade eletroquímica e a retenção de carga após os múltiplos ciclos de carga e descarga.

##### 4.4.1.1 – Caracterização voltamétrica do $Mn_3O_4$

O  $Mn_3O_4$  foi submetido à análise voltamétrica utilizando solução eletrolítica de  $Na_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e intervalo de potencial entre 0 a  $0,8 \text{ V vs. Ag / AgCl / Cl}^-$  (3 M). A **Fig. 4.37** apresenta os perfis voltamétricos dos  $10^\circ$  e

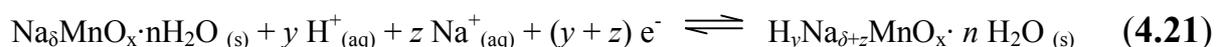
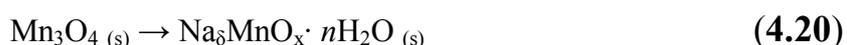
100º ciclos voltamétricos obtidos para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sintetizado a 5 min de irradiação por micro-ondas e submetido a 30 min de tratamento mecânico. Inicialmente o material apresenta apenas comportamento capacitivo, como mostra o 10º ciclo voltamétrico desta Figura. Sucessivos ciclos de voltametria provocam um aumento da carga elétrica e o aparecimento de picos redox, o que indica mudança de comportamento capacitivo para pseudocapacitivo.



**Figura 4.37** – Perfis voltamétricos obtidos a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico; o eixo das ordenadas corresponde à densidade de corrente mássica ( $i$ ), dada pela razão entre a corrente elétrica ( $I$ ) e a massa de material eletroativo ( $m = 0,42 \text{ mg}$ ).

As propriedades eletroquímicas do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  em solução aquosa contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  são muito estudadas pela comunidade científica (DAI et al., 2007; XIAO et al., 2014; DUBAL et al., 2010a; DUBAL et al., 2010b; CAO et al., 2012; DUBAL et al., 2012; KOMOBA et al., 2012; DUBAL & HOLZE, 2013a;

DUBAL & HOLZE, 2013b; RAJ et al., 2015a e RAJ et al., 2015b), no entanto, o mecanismo que confere comportamento pseudocapacitivo a este material ainda não está bem definido, como já comentado no capítulo introdutório deste trabalho. Os trabalhos de DAI et al. (2007), DUBAL et al. (2010a), CAO et al. (2012), DUBAL et al. (2012) e RAJ et al. (2015a) apresentam as seguintes reações químicas para explicar o mecanismo de armazenamento de carga no  $Mn_3O_4$ :



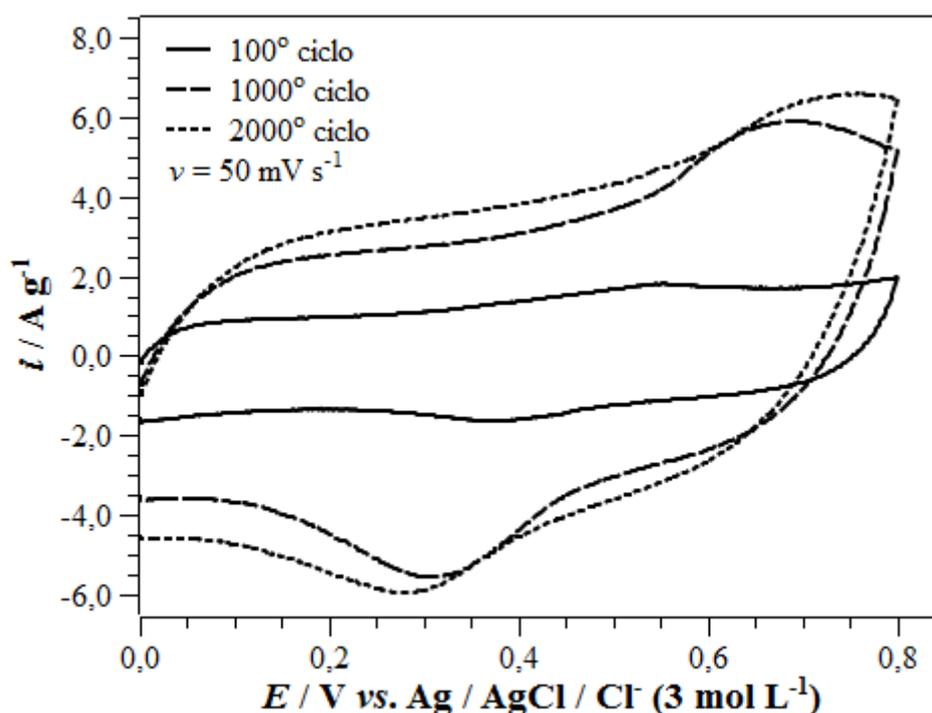
A primeira **equação (4.20)** corresponde à conversão de  $Mn_3O_4$  a  $Na_\delta MnO_x$ , que ocorre na presença de  $Na_2SO_4$ . Todos os referidos autores relatam esta conversão como sendo um processo de estado sólido complexo e irreversível. No entanto, KOMOBA et al. (2012) apresentam uma possível explicação para o mecanismo de formação do  $Na_\delta MnO_x$ .

O  $Mn_3O_4$  é composto por  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{2+}$  e, segundo o trabalho de KOMOBA et al. (2012),  $Mn^{2+}$  é liberado da estrutura do material ao mesmo tempo que é oxidado durante a polarização anódica, o que resulta na gradual formação de  $MnO_2$  sobre a superfície do eletrodo. A liberação de  $Mn^{2+}$  pode ser explicada pela reação de desproporcionamento que  $Mn^{3+}$  pode sofrer. Neste processo, dois íons  $Mn^{3+}$  se convertem em um  $Mn^{2+}$  e um  $Mn^{4+}$  e a mudança de configuração eletrônica de  $t_{2g}^3 - e_g^1$ , pertencente ao  $Mn^{3+}$ , para  $t_{2g}^3 - e_g^2$  e  $t_{2g}^3$ , que pertencem respectivamente aos  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{4+}$ , é termodinamicamente favorável. Assim,  $Mn^{2+}$  podem ser liberados e convertidos em  $MnO_2$  pela polarização anódica. Em uma consecutiva polarização catódica o  $MnO_2$ , formado sobre a superfície do eletrodo, é então reduzido e conjuntamente íons presentes na solução são inseridos na matriz estrutural do material, de acordo com a reação:



onde  $M^+$  representa o cátion inserido na estrutura do material. Neste caso,  $M^+ = Na^+$ , pois o eletrólito utilizado é o  $Na_2SO_4$ .

A reação de formação do  $Na_\delta MnO_x$  é irreversível e ocorre de maneira gradativa até determinado ponto. O aumento da quantidade de  $Na_\delta MnO_x$  leva à intensificação do comportamento pseudocapacitivo do material. Isto é observável experimentalmente, como mostram os perfis voltamétricos da **Fig. 4.38**.



**Figura 4.38** – Perfis voltamétricos em diferentes ciclos a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e em solução aquosa de  $Na_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidos para  $Mn_3O_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico; massa de material eletroativo igual a  $0,42 \text{ mg}$ .

O aumento de carga que ocorre entre os  $100^\circ$  e  $1000^\circ$  ciclos voltamétricos é decorrente da intensificação do comportamento pseudocapacitivo do material. Já entre os  $1000^\circ$  e  $2000^\circ$  ciclos voltamétricos quase nenhuma diferença é observável, o que indica que o processo de ativação eletroquímica, dado pela formação do  $Na_\delta MnO_x$ , está bem próximo do seu

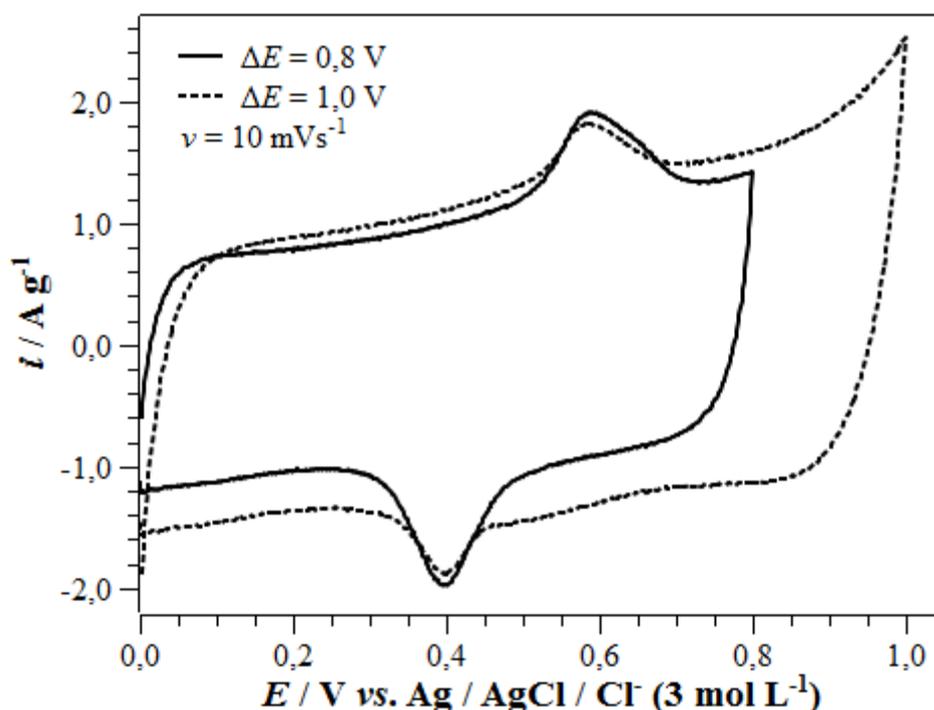
máximo. Acima de 1000° o processo que ocorre majoritariamente é a reação reversível de inserção e extração de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  (**equação 4.21**), reação esta responsável pelo comportamento pseudocapacitivo do referido material.

O aumento de carga evidenciado pelos voltamogramas das **Figs. 4.37** e **4.38** não é oriundo apenas de mudanças estruturais, já que os sucessivos ciclos voltamétricos também são responsáveis por mudanças morfológicas que ocorrem na superfície do material de eletrodo. Praticamente todos os trabalhos citados até o momento reportam sobre alterações morfológicas no material, que de partículas esféricas são convertidos em lamelas, estruturas semelhantes a folhas ou escamas. Esta alteração morfológica provoca um grande aumento da área superficial do material e, por este motivo, acaba contribuindo para a intensificação e melhoria das propriedades eletroquímicas do mesmo.

Outro fato observável em todos os trabalhos citados neste texto é a utilização de um intervalo de potencial ( $\Delta E$ ) de trabalho ligeiramente maior do apresentado nos voltamogramas das **Figs. 4.37** e **4.38**. Nestes voltamogramas  $\Delta E = 0,8$  V, enquanto que nos trabalhos da literatura científica  $\Delta E = 0,9$  e 1,0 V. Um maior valor de  $\Delta E$  também contribui para a melhoria da capacitância do material, e por este motivo decidiu-se realizar um estudo do aumento deste intervalo.

A **Fig. 4.39** apresenta uma comparação entre os dois intervalos de potencial, onde se observa um aumento na área integrada pelo voltamograma com  $\Delta E$  de 1,0 V. Observa-se também, ao final da varredura anódica, um ligeiro aumento de  $i$ , provavelmente relacionado com a oxidação do eletrólito, uma vez que o potencial de oxidação da água é próximo a 1,0 V vs. Ag / AgCl / Cl<sup>-</sup>(3 M), podendo variar com o tipo de eletrodo e pH do meio. Mesmo com este aumento de corrente nenhuma evidência visual, como liberação de gases, formação de precipitados, ou lixiviação do material de eletrodo foi observada após centenas de ciclos voltamétricos. Sendo assim, visando melhorar o fornecimento de carga

do material e também tornar os resultados mais comparáveis com os relatados na literatura científica, o intervalo de potencial de estudo foi fixado em 1,0 V.

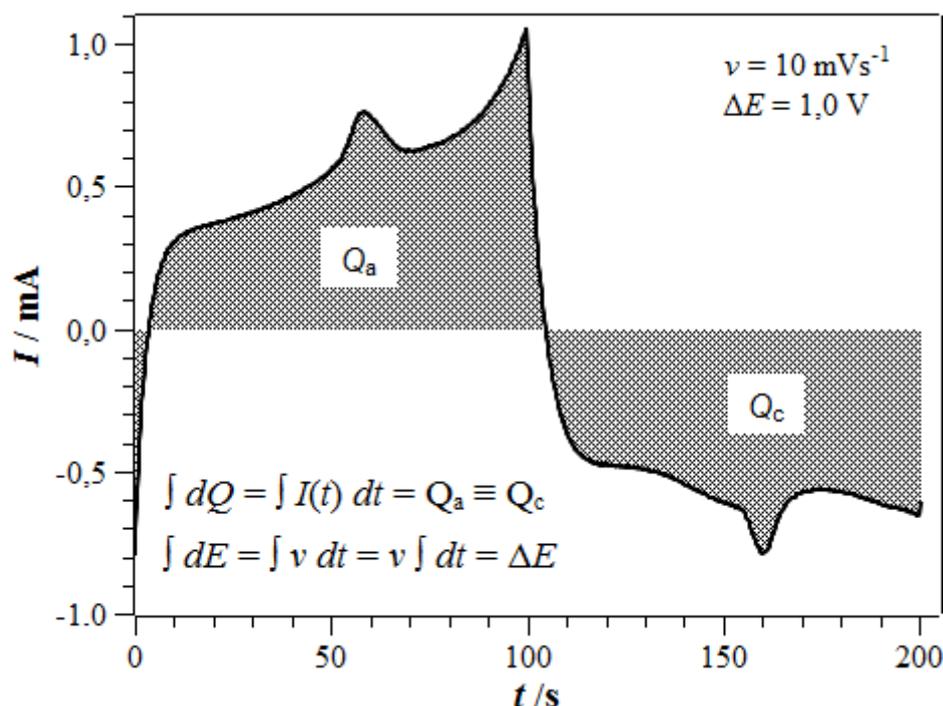


**Figura 4.39** – Perfis voltamétricos obtidos a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e diferentes intervalos de potencial, para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico; massa de material eletroativo igual a  $0,42 \text{ mg}$ .

A capacitância específica ( $C_{\text{esp.}}^*$ ) de determinado material é dada por:

$$C_{\text{esp.}}^* = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dV} \right) \quad (4.23)$$

onde o termo  $dQ$  corresponde à variação infinitesimal de carga elétrica e sua integração fornece a carga armazenada por um capacitor ( $Q$ ), que por sua vez, é equivalente à área integrada de um voltamograma, como mostra a **Fig. 4.40**.



**Figura 4.40** – Voltamograma obtido a  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico, apresentado em função do tempo ao invés do potencial.

De maneira semelhante, o termo  $dE$  corresponde à variação infinitesimal de potencial elétrico que ocorre durante a carga ou descarga de um capacitor. Para a técnica de voltametria, a variação de  $E$  é linear com o tempo; sendo assim, a integração de  $dE$  resulta em  $\Delta E$ , que neste trabalho manteve-se entre 0,8 e 1,0 V. Para tornar comparáveis os resultados obtidos para diferentes eletrodos, o valor de capacitância foi normalizado pela massa de material eletroativo ( $m$ ). Sendo assim, a equação empregada no cálculo da capacitância específica, utilizando medidas de voltametria cíclica, é:

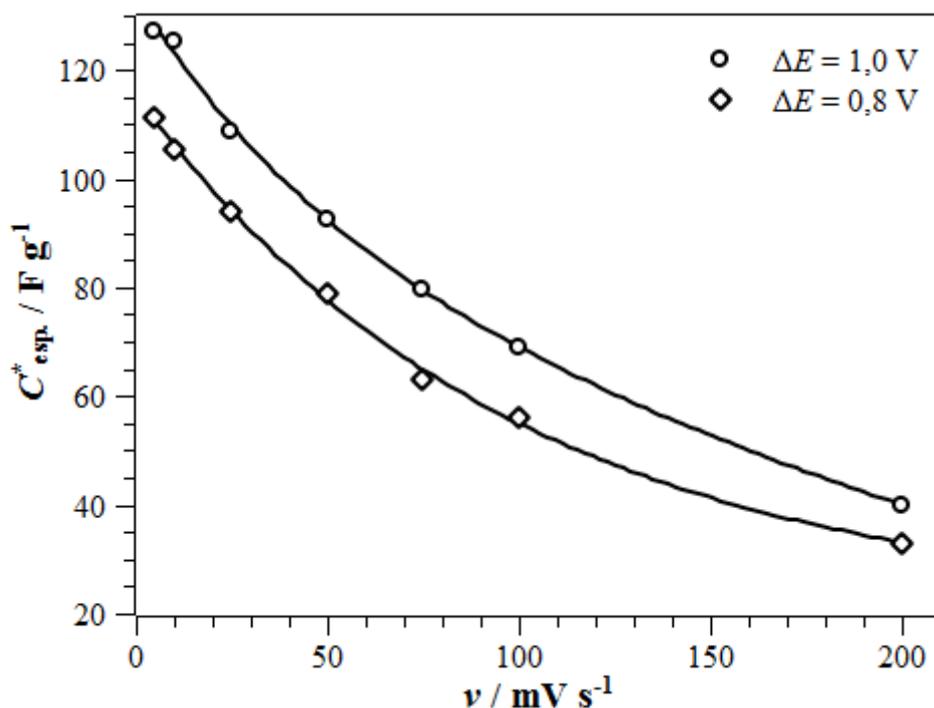
$$C_{\text{esp}}^* = \frac{1}{m} \cdot \left( \frac{dQ}{dE} \right) = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{\Delta E} \quad (4.24)$$

A carga integrada em regiões de corrente elétrica positiva corresponde à carga anódica ( $Q_a$ ), enquanto que a carga integrada na região de corrente negativa é a carga catódica ( $Q_c$ ). Para um dispositivo com eficiência coulômbica ( $EC$ ) de  $\approx 100\%$ ,  $Q_a \approx Q_c$ . Assim,  $C_{\text{esp.}}^*$  pode ser obtida equivalentemente utilizando-se  $Q_a$  ou  $Q_c$ , ou seja:

$$C_{\text{esp.}}^* \approx \frac{1}{m} \cdot \frac{Q_a}{\Delta E} \approx \frac{1}{m} \cdot \frac{Q_c}{\Delta E} \quad (4.25)$$

No presente trabalho, os valores de capacitância do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , obtidos por voltametria ou por cronopotenciometria, foram calculados utilizando  $Q_c$ , o que corresponde à carga fornecida no processo de descarga do dispositivo capacitivo. Poucos são os trabalhos da literatura científica que apresentam de forma clara qual carga foi empregada no cálculo da capacitância. Dos trabalhos citados neste texto, apenas o de DAI et al. (2007) relata que para o cálculo de  $C_{\text{esp.}}^*$  foi considerada apenas metade da área integrada no perfil voltamétrico completo. A falta desta informação torna difícil a comparação dos resultados de capacitância obtidos neste trabalho com os resultados presentes na literatura científica. Deste modo, a comparação com os valores de capacitância presentes na literatura será realizada utilizando a capacitância obtida por cronopotenciometria, sendo o resultado apresentado no item subsequente.

A **Fig. 4.41** apresenta a variação da  $C_{\text{esp.}}^*$  decorrente das alterações da velocidade de varredura utilizadas nas análises voltamétricas. O aumento no valor de  $v$  provoca um decaimento exponencial de  $C_{\text{esp.}}^*$ , que pode ser explicado como consequência da diminuição do caráter pseudocapacitivo do material quando o mesmo é submetido a menores tempos de polarização. Em outras palavras, o aumento de  $v$  provoca diminuição do tempo para ocorrência dos fenômenos capacitivos e faradáicos que são os responsáveis pelo fornecimento de carga do material.



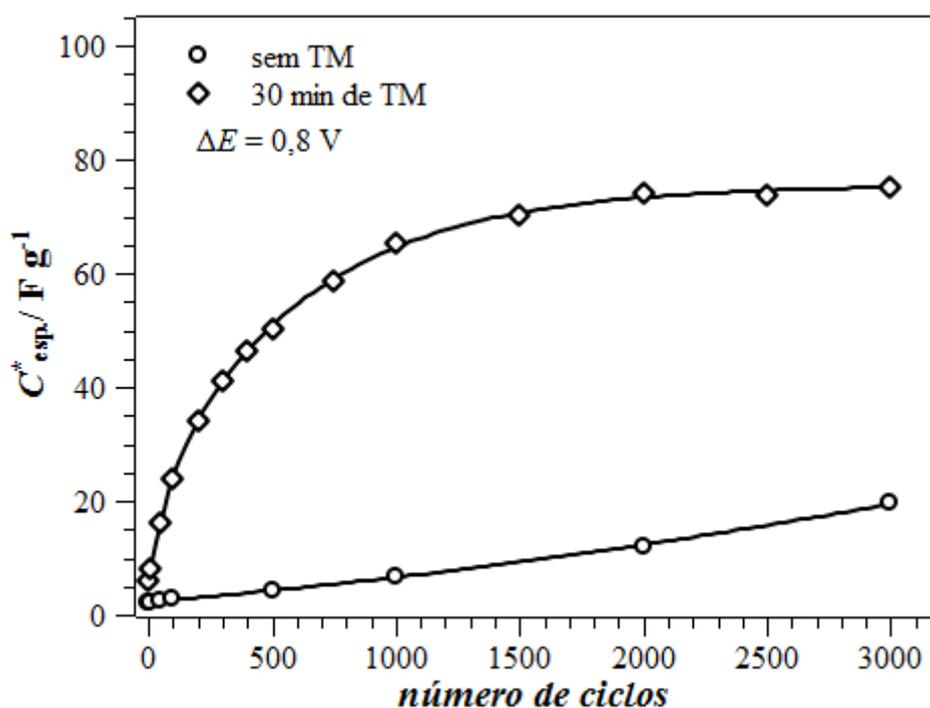
**Figura 4.41** – Dependência da capacitância específica com a velocidade de varredura, para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico, em dois intervalos de potenciais diferentes; todos os resultados de  $C_{\text{esp.}}^*$  foram obtidos após 1000º ciclos voltamétricos realizados a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Ainda na **Fig. 4.41**, como já comentado anteriormente, é possível observar o ganho de capacitância que ocorre com o aumento de  $\Delta E$ . Aumentando o intervalo de potencial de 0,8 para 1,0 V, a carga elétrica sofre um aumento considerável, que por sua vez acaba provocando aumento de 10 a 20% nos valores de  $C_{\text{esp.}}^*$ .

Mesmo obtendo-se maiores valores de  $C_{\text{esp.}}^*$  a baixas velocidades de varredura, estas são inviáveis para testes de materiais eletroativos com aplicação em capacitores que geralmente operam a tempos reduzidos. Devido a este fato, fazendo-se um balanço entre tempo e capacitância, a velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  foi a escolhida para realizar os testes de estabilidade eletroquímica.

Para o intervalo de 1,0 V, a carga e a descarga ocorrem em 100 s e capacitâncias da ordem de  $90 \text{ F g}^{-1}$  são atingidas.

A estabilidade eletroquímica do material foi estudada observando-se a variação de  $C_{\text{esp}}^*$  após um grande número de ciclos voltamétricos. Com esta análise também é possível verificar a quantidade de ciclos voltamétricos exigidos para completar a ativação eletroquímica do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Analisando a **Fig. 4.42** é possível observar que a  $C_{\text{esp}}^*$  aumenta exponencialmente até atingir um valor constante de  $\approx 75 \text{ F g}^{-1}$  após 1000 ciclos voltamétricos, o que equivale dizer que é necessário no mínimo este número de ciclos para converter toda a superfície do eletrodo em  $\text{Na}_5\text{MnO}_x$  e praticamente completar a ativação eletroquímica do material.



**Figura 4.42** – Variação da capacitância específica com o número de ciclos voltamétricos, obtida para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas e submetido ou não a tratamento mecânico. As análises voltamétricas foram realizadas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e em um intervalo de potencial de 0,8 V; TM = tratamento mecânico.

A estabilização do valor de  $C_{\text{esp}}^*$  em  $\approx 75 \text{ F g}^{-1}$ , entre 2000 e 3000 ciclos, é indicativo de elevada estabilidade eletroquímica que o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  apresenta quando submetido a sucessivos ciclos de carga e descarga.

Mesmo trazendo esta grande quantidade de informações, a característica mais marcante na **Fig. 4.42** é a diferença entre os valores de  $C_{\text{esp}}^*$  apresentados pelo material submetido ou não a tratamento mecânico. Diferentemente do material submetido a tratamento mecânico, o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sem este tratamento apresenta aumento praticamente linear de  $C_{\text{esp}}^*$  com o aumento do número de ciclos voltamétricos. Além disso, os valores de capacitância obtidos para os materiais sem tratamento mecânico são bastante inferiores aos do material submetido ao referido tratamento, onde ao final de 3000 ciclos são obtidos valores da ordem de 20 e 90  $\text{F g}^{-1}$  respectivamente.

Este comportamento, também observado por KOMOBA et al. (2012), deixa clara a influência da área superficial nos processos pseudocapacitivos que ocorrem no  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Os 30 min de tratamento mecânico reduzem aglomerados da ordem de 20  $\mu\text{m}$  em partículas com tamanhos entre 0,3 e 0,4  $\mu\text{m}$  (vide micrografias de MEV apresentadas no **item 4.3.1.2**).

A redução do tamanho de partícula contribui em muito para ativação eletroquímica do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , bem como para o aumento de fornecimento de carga do material. Sendo assim, todos os testes galvanostáticos de carga e descarga, que serão apresentados no item subsequente, foram realizados com o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tratado mecanicamente.

### **4.4.1.2 – Testes galvanostáticos de carga e descarga aplicados ao $\text{Mn}_3\text{O}_4$**

Assim como na análise por voltametria cíclica, o eletrólito utilizado nos testes cronopotenciométricos aplicados ao  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  foi uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$ . O potencial de eletrodo variou entre 0 a 1,0 V vs. Ag / AgCl

/ Cl<sup>-</sup> (3 M), o que resulta em um  $\Delta E$  de 1,0 V, e o material foi carregado e descarregado a diferentes densidades de corrente.

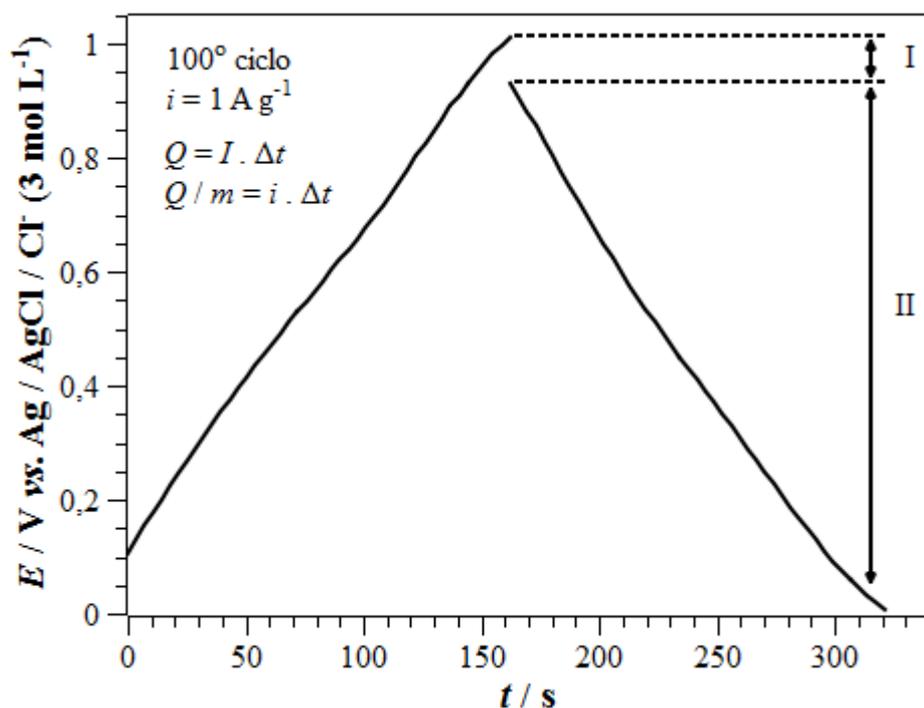
A **Fig. 4.43** apresenta os perfis cronopotenciométricos obtidos para o Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ao 100º ciclo de carga e descarga a  $i = 1 \text{ A g}^{-1}$ , que correspondem a perfis típicos de material com comportamento pseudocapacitivo (DUBAL & HOLZE, 2013a). A região **I** corresponde à queda ôhmica ( $IR_{\Omega}$ ) provocada pela resistência elétrica do material ( $R_{\Omega}$ ) (DUBAL & HOLZE, 2013a; LI et al., 2013), enquanto que a variação linear do potencial com o tempo, observada na região **II**, corresponde aos fenômenos capacitivos e faradáicos, já comentados anteriormente.

A **equação 4.25**, apresentada no item anterior, mostra que a capacitância específica é proporcional à razão entre  $Q$  e  $\Delta E$ . Na cronopotenciometria, como a corrente é constante, a carga é dada pelo produto entre  $I$  e o intervalo de tempo ( $\Delta t$ ). A razão entre  $Q$  e a massa de material eletroativo  $m$ , é igual ao produto de  $i$  por  $\Delta t$ , como apresentado na **Fig. 4.43**.

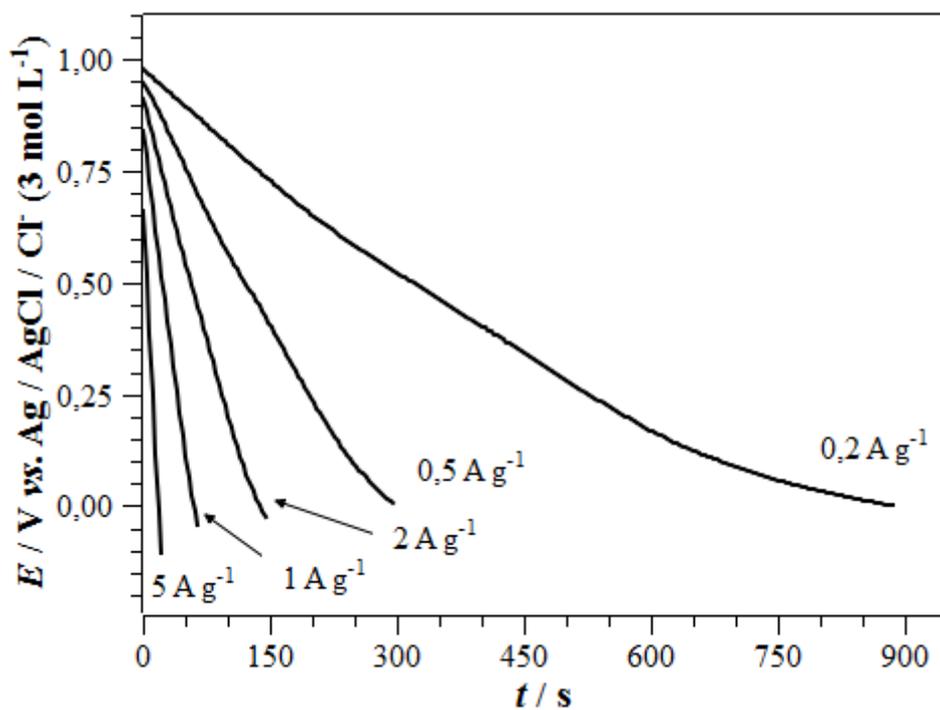
Assim, a capacitância específica é dada por:

$$C_{\text{esp.}}^* = i \cdot \frac{\Delta t}{\Delta E} \quad (4.26)$$

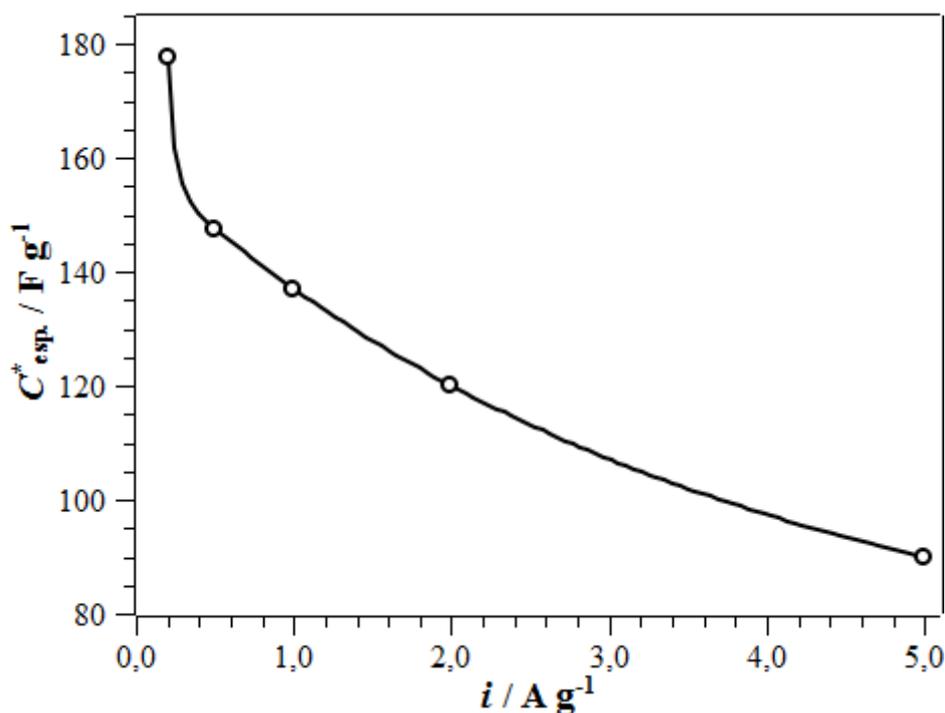
Do mesmo modo que  $v$  apresenta influência nos valores de  $C_{\text{esp.}}^*$  obtidos por voltametria cíclica, variações em  $i$  também alteram as capacitâncias obtidas nos experimentos cronopotenciométricos. Na **Fig. 4.44** são apresentados perfis de descarga para o mesmo eletrodo contendo Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidos a diferentes densidades de correntes. Um aumento no valor de  $i$  provoca a diminuição no tempo de descarga, que leva à diminuição da capacitância específica do material de eletrodo, como mostra a **Fig. 4.45**.



**Figura 4.43** – Perfil de carga e descarga obtido para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , em condições galvanostáticas;  $m = 0,49 \text{ mg}$  e  $i_{\text{carga}} = i_{\text{descarga}}$ .



**Figura 4.44** – Perfis de descarga obtidos para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a diferentes densidades de corrente;  $i_{\text{carga}} = i_{\text{descarga}}$ .

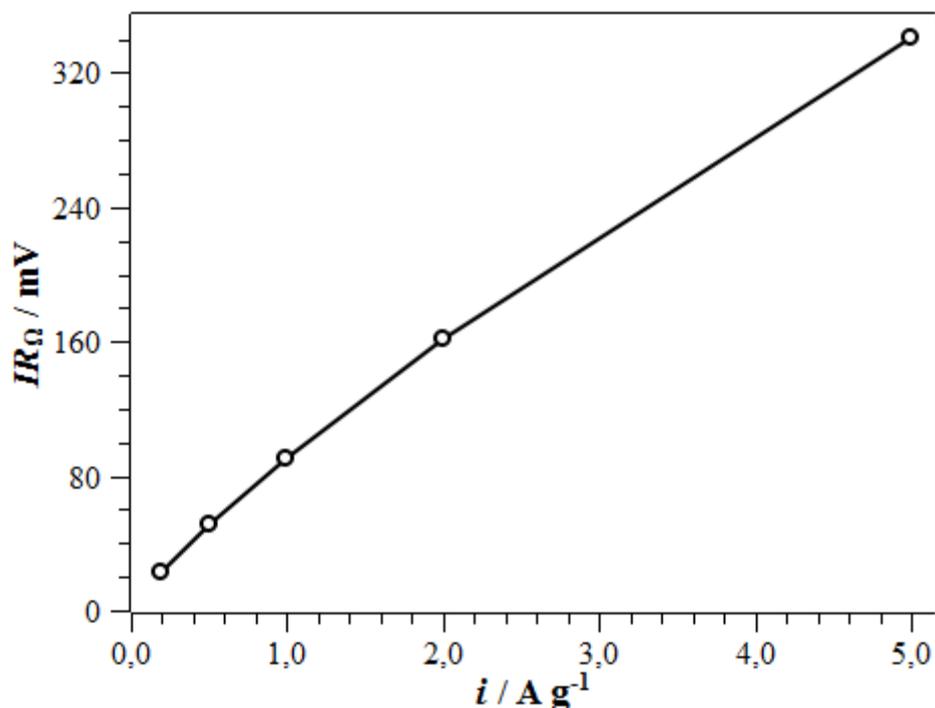


**Figura 4.45** – Capacitâncias específicas obtidas para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a diferentes densidades de corrente.

A redução dos valores de  $C_{\text{esp}}^*$ , provocados pelo aumento de  $i$  pode ser explicada por argumentação análoga à apresentada anteriormente para a técnica de voltametria cíclica. A corrente elétrica determina a velocidade com que os processos faradáicos e capacitivos ocorrem. Sendo assim, fixar um valor para  $i$  corresponde a fixar a taxa de velocidade para que os referidos processos ocorram. O aumento da taxa de descarga resulta em diminuição de tempo hábil para a ocorrência do processo pseudocapacitivo, o que prejudica o fornecimento de carga por parte do material.

Além de diminuir a  $C_{\text{esp}}^*$ , o aumento de  $i$  contribui para o aumento da queda ôhmica que atinge o potencial de eletrodo, como mostra a **Fig. 4.46**. Esta Figura expõe a relação entre a densidade de corrente elétrica, utilizada nos experimentos, e o valor de  $IR_{\Omega}$ , correspondente à região I apresentada anteriormente na **Fig. 4.43**. Os dados não apresentam uma correlação linear perfeita, sugerindo que a resistência elétrica associada ao material de eletrodo

não apresenta comportamento ôhmico, o que é esperado para dispositivos de armazenamento de energia.



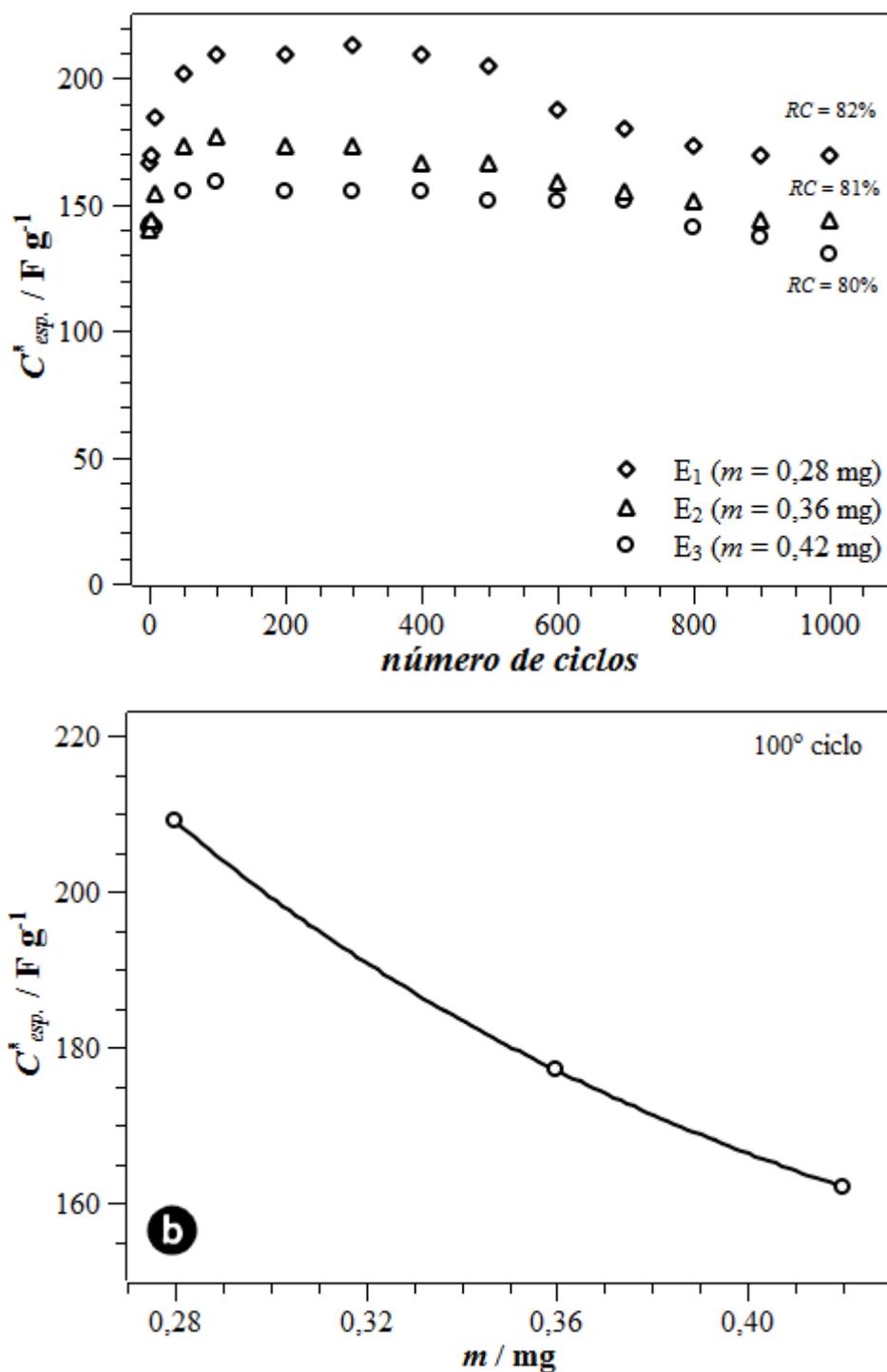
**Figura 4.46** – Queda ôhmica apresentada pelo  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a diferentes densidades de corrente.

Na **Fig. 4.45** observa-se valores de  $C_{\text{esp}}^*$  da ordem de  $180 \text{ F g}^{-1}$ , para  $i = 0,2 \text{ A g}^{-1}$ , chegando a valores próximos a  $90 \text{ F g}^{-1}$  para  $i = 5 \text{ A g}^{-1}$ . Elevados tempos de descarga não são desejáveis para sistemas capacitivos, o que impossibilita a utilização de densidades de correntes muito baixas. Como altas densidades de corrente prejudicam o fornecimento de carga e aumentam a queda ôhmica, valores intermediários de  $1$  e  $2 \text{ A g}^{-1}$  são os mais viáveis para os testes de carga e descarga, sendo o valor de  $1 \text{ A g}^{-1}$  um dos mais utilizados, como mostram os trabalhos de CAO et al. (2012), ZHANG et al. (2012), LI, D., et al. (2013), LI, L., et al. (2013), WU et al. (2013) e ZHU et al. (2013). Deste modo, para facilitar a comparação de resultados com os que estão presentes na

literatura científica, os testes prolongados de carga e descarga foram realizados empregando-se a densidade de corrente de  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

A **Fig. 4.47** apresenta os resultados de testes prolongados de carga e descarga para 3 diferentes eletrodos, denominados de  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$ , produzidos com o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sintetizado a 5 min por radiação de micro-ondas e submetido a tratamento mecânico por 30 min. Antes de serem submetidos aos testes cronopotenciométricos, os eletrodos foram submetidos a 1000 ciclos voltamétricos para ativação eletroquímica do material que se dá pela formação  $\text{Na}_x\text{MnO}_y$ , como já comentado anteriormente. Feito isto, todos os eletrodos foram então carregados e descarregados por 1000 vezes, utilizando uma densidade de corrente de  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

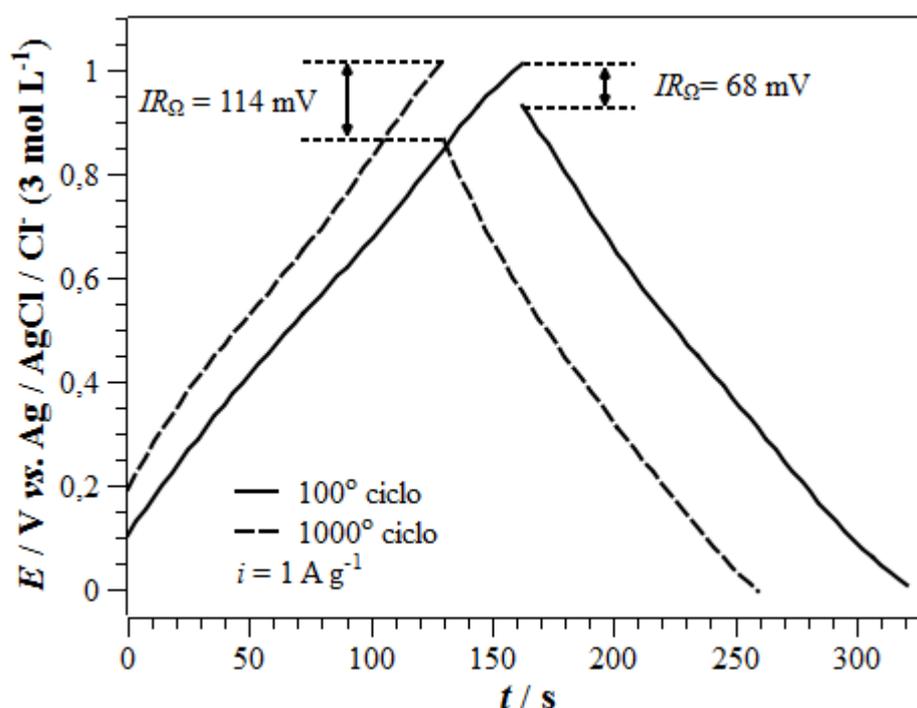
Como mostra a **Fig. 4.47**, todos os eletrodos testados apresentam um aumento no valor de  $C_{\text{esp}}^*$  nos primeiros ciclos, valor este que atinge o seu máximo após  $\approx 100$  ciclos de carga e descarga. No entanto, observa-se que este valor máximo varia com a massa do material de eletrodo. Todos os eletrodos testados apresentavam uma área geométrica de  $\approx 0,25 \text{ cm}^2$  (vide **item 3.10**), deste modo, um aumento de massa provoca um aumento na espessura do depósito de material de eletrodo. Os fenômenos pseudocapacitivos são de origem superficial, sendo assim, o aumento da espessura do depósito contribui negativamente para a capacitância específica do material. Os valores máximos de  $C_{\text{esp}}^*$  obtidos para  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_3$  foram respectivamente, 209, 177 e  $162 \text{ F g}^{-1}$ . Mesmo com diferentes valores de capacitâncias, os três eletrodos apresentaram o mesmo perfil de estabilidade eletroquímica, representado por um aumento da capacitância nos primeiros 100 ciclos até atingir um valor estável, que se mantém até o 500º ciclo e então decresce suavemente até atingir, no 1000º ciclo, um valor que corresponde a  $\approx 80\%$  do máximo valor de  $C_{\text{esp}}^*$ . Este valor percentual é denominado de retenção de carga (*RC*)



**Figura 4.47 – (a)** Testes de carga e descarga a  $1 A g^{-1}$  mostrando a dependência da capacitância específica com a massa de material eletroativo para três diferentes eletrodos constituídos de  $Mn_3O_4$ ; **(b)** variação nos valores de capacitância específica obtidos observados no 100º ciclo.

Além de  $C_{esp}^*$ , o valor de  $IR_{\Omega}$  também pode ser utilizado para verificar a estabilidade eletroquímica do material no decorrer das ciclagens de carga e descarga.

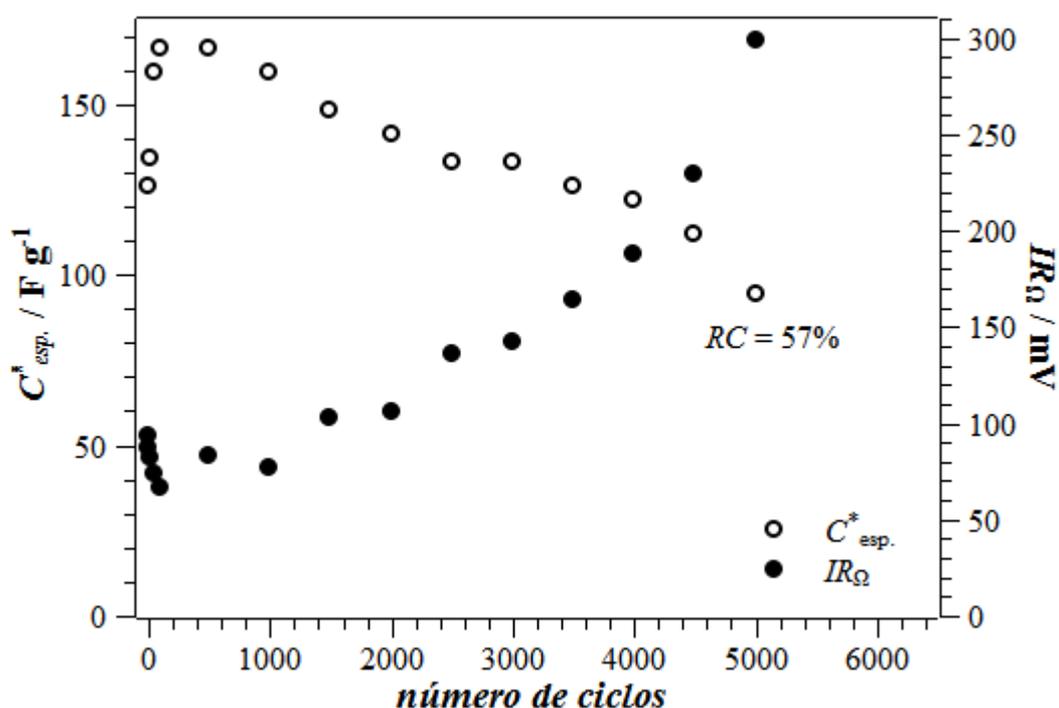
Na **Fig. 4.48** estão presentes dois perfis de carga e descarga, correspondentes aos 100º e 1000º ciclos redox, que apresentam queda ôhmica de 68 e 114 mV, respectivamente. Com o aumento do número de ciclos, alterações morfológicas e estruturais ocorrem no material, o que acaba aumentando sua resistência elétrica.



**Figura 4.48** – Comparação da queda ôhmica do material de eletrodo contendo  $Mn_3O_4$ , determinada para dois diferentes ciclos de carga e descarga, ambos realizados a  $1 \text{ A g}^{-1}$ .

Para checar a estabilidade eletroquímica do  $Mn_3O_4$  produzido por micro-ondas, um eletrodo contendo este material foi submetido a 5000 ciclos de carga e descarga usando  $i = 1 \text{ A g}^{-1}$ , e os resultados de  $C_{esp}^*$  e  $IR_{\Omega}$  obtidos no decorrer destes ciclos são apresentados na **Fig. 4.49**. Assim como no caso

anterior, os resultados da **Fig. 4.49** foram obtidos após o eletrodo ser submetido a 1000 ciclos voltamétricos. Na **Fig. 4.49** novamente observa-se um aumento nos valores de  $C_{\text{esp.}}^*$  até o 100º ciclo de carga e descarga, onde o valor se mantém constante até o 500º ciclo. Ao milésimo ciclo, a retenção de carga, calculada em relação ao valor máximo de  $C_{\text{esp.}}^*$  ( $166 \text{ F g}^{-1}$ ), é de 96%, valor superior aos resultados da **Fig. 4.47**. Esta diferença pode ocorrer caso a ativação eletroquímica não ocorra de maneira equivalente em todos os eletrodos. Mesmo com esta diferença de  $RC$ , os valores de  $C_{\text{esp.}}^*$  obtidos ao milésimo ciclo de carga e descarga, presentes nas **Figs. 4.47 e 4.49** são comparáveis e estão entre  $130$  e  $170 \text{ F g}^{-1}$ .



**Figura 4.49** – Estudo da estabilidade eletroquímica do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , analisando-se a variação da capacitância específica e da queda ôhmica no decorrer de ciclos de carga e descarga, realizados a  $1 \text{ A g}^{-1}$ ;  $m_{\text{eletrodo}} = 0,31 \text{ mg}$  e  $EC \approx 100 \%$ .

Ainda na **Fig. 4.49**, após o 500º ciclo,  $C_{\text{esp.}}^*$  decresce quase que linearmente até atingir o valor de  $94 \text{ F g}^{-1}$  no 5000º ciclo, o que corresponde a

57 % do valor máximo obtido para  $C_{\text{esp.}}^*$ . Ao contrário de  $C_{\text{esp.}}^*$ ,  $IR_{\Omega}$  sofre um aumento considerável após 5000 ciclos de carga e descarga. Tanto a diminuição de  $C_{\text{esp.}}^*$  quanto o aumento de  $IR_{\Omega}$  indicam a queda de estabilidade eletroquímica após longos ciclos de carga e descarga, consequência do “*stress*” mecânico devido à degradação do material. Mesmo com a perda de estabilidade eletroquímica, a eficiência coulômbica para o processo de carga e descarga manteve-se próxima a 100% .

Uma grande variedade de valores de capacitância específica para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é encontrada na literatura científica. LEE et al. (2012) produzem o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  por síntese hidrotermal com aquecimento a 120 °C por 4 horas, o que resulta em um material que apresenta capacitância de 22 F g<sup>-1</sup>, quando testado a 1 A g<sup>-1</sup>. WU et al. (2013) também obtêm o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  por via hidrotermal a 180 °C em 11 horas, resultando em um material com capacitância da ordem de 50 F g<sup>-1</sup>, também obtida a 1 A g<sup>-1</sup>.

Outros trabalhos também reportam baixos valores de capacitância específica para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , como os de LIU et al. (2012), LI, L., et al. (2013), FENG et al. (2014) e ZHAO et al. (2014), situados entre 20 e 60 F g<sup>-1</sup>. Em alguns outros trabalhos foram relatadas capacitâncias com valores superiores e comparáveis aos obtidos neste trabalho, de 133 F g<sup>-1</sup> após 1000 ciclos voltamétricos realizados a 50 mV s<sup>-1</sup> (DAI et al., 2007). KOMOBA et al. (2012) reportam capacitância de 160 F g<sup>-1</sup> para o material tratado mecanicamente, de maneira semelhante ao material produzido neste trabalho.

Na tentativa de melhorar o fornecimento de carga e a estabilidade eletroquímica do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a técnica mais empregada atualmente é a associação deste material com o grafeno (LEE et al., 2012; LIU et al., 2012; ZHANG et al., 2012; LI, L., et al., 2013; ZHU et al., 2013; WU et al., 2013; FENG et al., 2014; XIAO et al., 2014; RAJ et al., 2015b). Observam-se também trabalhos onde este material é associado a nanotubos de carbono (CUI et al., 2011), esferas de carbono ativado (WANG et al., 2009), MnO (YANG et al., 2015) e até dopagem

com Sn (ZHAO et al., 2014). Os compósitos de  $Mn_3O_4$  e grafeno apresentam capacitância entre  $300\text{ F g}^{-1}$  (RAJ et al., 2015b) e  $97\text{ F g}^{-1}$  (LEE et al., 2012) e em geral retenção de carga entre 80 (WU et al., 2013) e  $\approx 100\%$  (FENG et al., 2014) ao milésimo ciclo e quando carregados e descarregados a  $1\text{ A g}^{-1}$ . Além do  $Mn_3O_4$  puro, os resultados obtidos neste trabalho também são comparáveis a resultados obtidos para alguns compósitos contendo o referido material. O material também apresenta desempenho comparável ao do  $RuO_2$  (XIA et al., 2012), que é comumente indicado para uso em capacitores.

Como já comentado anteriormente (**item 4.1.1.3**), o  $Mn_3O_4$  é produzido usualmente pela decomposição térmica de óxidos ou sais contendo Mn. Dos trabalhos citados acima, apenas o de KOMOBA et al. (2012) produz o  $Mn_3O_4$  por calcinação direta do  $MnO_2$  eletrolítico, processo que ocorre a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  por 72 h. YANG et al. (2015) utilizam a decomposição térmica de um precursor orgânico contendo Mn. DAI et al. (2007) produzem o  $Mn_3O_4$  por deposição eletrostática por spray com posterior calcinação a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 h. YOUSEFI et al. (2012) sintetizam o  $Mn_3O_4$  por eletrodeposição com posterior aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Entre os trabalhos restantes, a grande maioria relata a produção do  $Mn_3O_4$  e seus compósitos através do método de deposição química (DUBAL et al., 2010a; DUBAL et al., 2010b; DUBAL et al., 2012; DUBAL & HOLZE, 2013b; FENG et al., 2014; RAJ et al., 2015a; RAJ et al., 2015b) ou de síntese hidrotermal (LEE et al., 2012; ZHANG et al., 2012; LI, D., et al., 2013a; WU et al., 2013; XIAO et al., 2014). Em alguns casos a deposição química é seguida de aquecimento, como mostram os trabalhos de WANG et al. (2009), onde o material é calcinado a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h, DUBAL & HOLZE (2013),  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, ZHU et al. (2013),  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h, e CUI et al. (2014),  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, e ZHAO et al. (2014),  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. A síntese hidrotermal também pode ser assistida por radiação de micro-ondas, como reportam LIU et al. (2012) ( $100\text{ W}$ ,  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 min) e LI, L., et al. (2013) ( $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min). A radiação de micro-ondas também é utilizada

por CAO et al. (2012), que produzem o  $Mn_3O_4$  aquecendo a suspensão precursora por 10 min a 800 W, com o forno operando a 2,45 GHz.

O método por deposição química pode ser composto por uma grande quantidade de passos experimentais, necessitar de grandes quantidades de tempo e ainda exigir tratamentos posteriores, como a calcinação.

O tempo de aquecimento no método hidrotermal também pode chegar a horas. A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas diminui bastante o tempo de síntese, que de horas passa a ser realizada em minutos. No entanto, os resultados eletroquímicos obtidos para o  $Mn_3O_4$  produzido neste trabalho mostram valores de capacitância muito superiores aos do  $Mn_3O_4$  puro produzido nos trabalhos de LIU et al. (2012) e LI, L., et al. (2013).

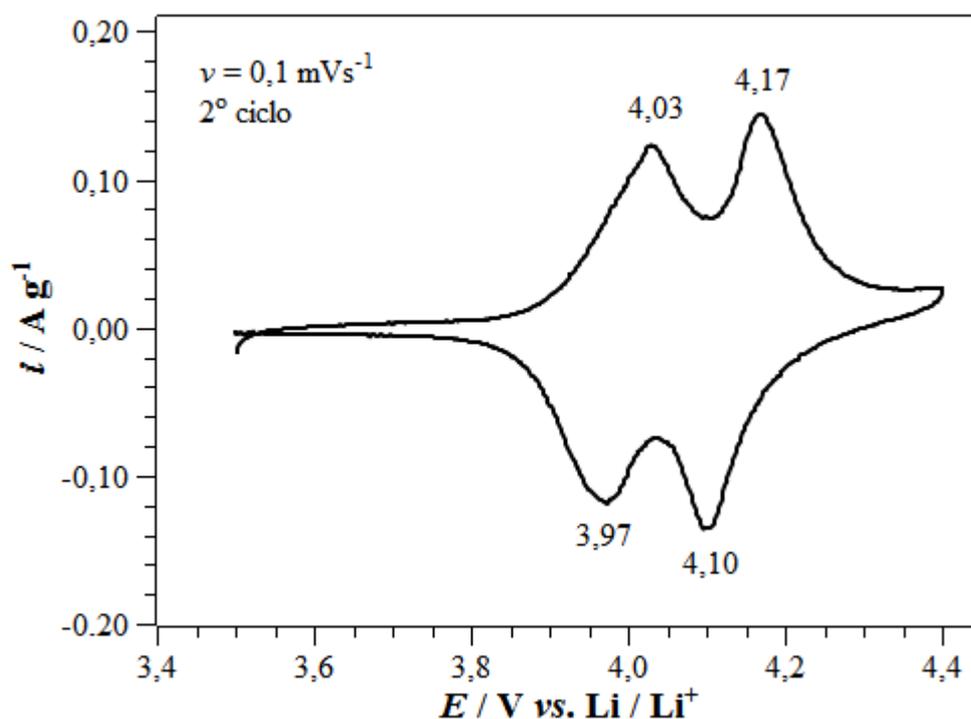
Sendo assim, os 5 min de aquecimento por micro-ondas, somados aos 30 min de tratamento mecânico utilizados neste trabalho, representam uma vantagem estratégica importante, ainda mais considerando os resultados eletroquímicos obtidos para o referido material, o que torna promissora sua utilização como material de eletrodo em capacitores.

### **4.4.2 – Caracterização eletroquímica do $LiMn_2O_4$ e seus derivados dopados**

Assim como no caso do  $Mn_3O_4$ , na análise eletroquímica do  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados também foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica e de cronopotenciometria. O  $LiMn_2O_4$  apresenta atividade eletroquímica em dois distintos intervalos de potencial, 3,0 e 4,0 vs.  $Li / Li^+$ . No entanto, por motivos já discutidos no capítulo introdutório deste trabalho, apenas a região de 4 V foi considerada para a realização dos estudos voltamétricos e de carga e descarga.

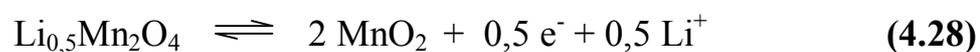
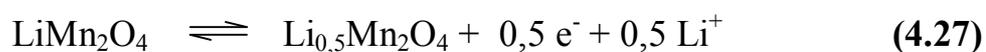
#### 4.4.2.1 – Caracterização voltamétrica do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

A atividade eletroquímica do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas foi inicialmente analisada por voltametria cíclica, realizada a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  a fim de se obter boa definição para os picos associados aos processos redox. A **Fig. 4.50** apresenta o voltamograma obtido para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a 2,5 min de irradiação de micro-ondas, que é o perfil típico do manganato de lítio e observado por uma série de outros autores (FU et al., 2004; HA et al., 2007; HUANG et al., 2009; RAJA et al., 2009; LIU et al., 2009; e GUO et al., 2010).



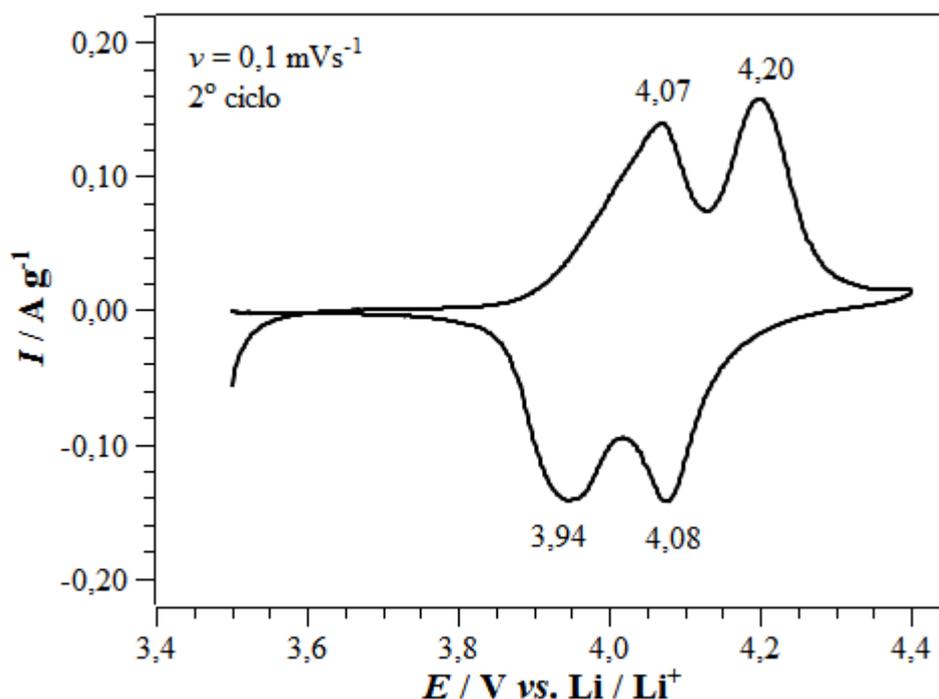
**Figura 4.50** – Perfil voltamétrico do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  produzido a 2,5 min de irradiação de micro-ondas, a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC/DMC 50 %  $V/V$ ; o eixo das ordenadas corresponde à densidade de corrente, dada pela razão entre a corrente elétrica ( $I$ ) e a massa de material eletroativo ( $m = 0,51 \text{ mg}$ ).

Os picos catódicos e anódicos presentes no voltamograma estão relacionados com a oxidação e redução do par redox  $Mn^{3+} / Mn^{4+}$  e a consequente extração e inserção dos íons  $Li^+$  na estrutura do material. A presença de dois picos tanto para os processos anódicos quanto para os catódicos na região de 4 V é consequência da extração e inserção de íons  $Li^+$  ocorrer em duas etapas (FANG et al., 2008; XIE et al., 2008; GUO et al., 2013 e JIN et al., 2014):



O primeiro pico de oxidação (a 4,03 V) está relacionado com a extração de íons  $Li^+$  dos sítios tetraédricos onde existem interações Li – Li, já o segundo (a 4,17 V) é oriundo da extração em sítios onde não há estas interações (FANG et al., 2008). O recíproco ocorre para o processo inverso com a inserção de íons  $Li^+$ . Sendo assim, a diferença de potencial entre os dois picos anódicos e os dois picos catódicos resulta das diferentes energias de sítio devido à presença ou não das interações Li – Li.

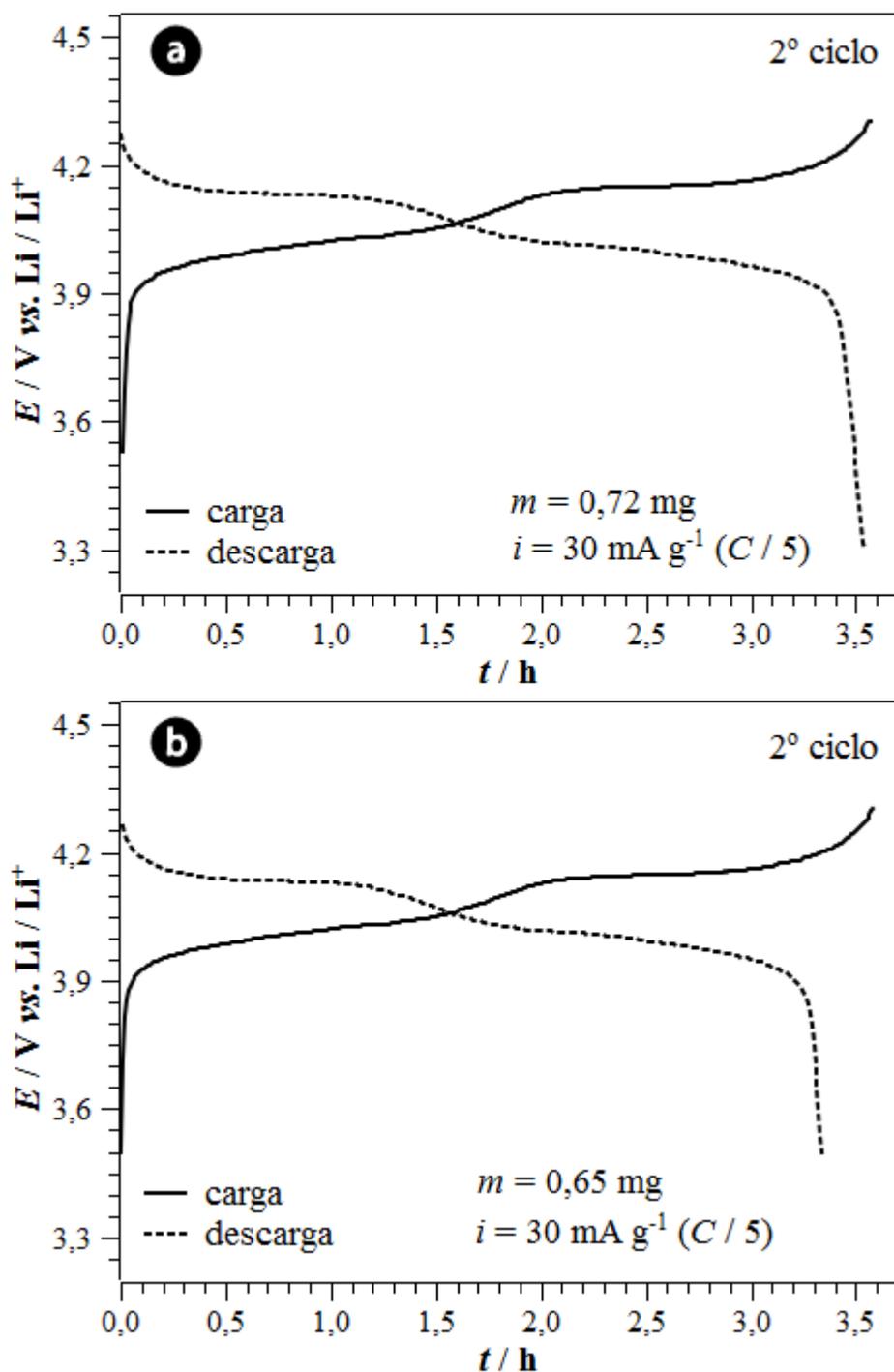
Para fins comparativos, um voltamograma realizado nas mesmas condições foi obtido para  $LiMn_2O_4$  de procedência comercial, cujo resultado é apresentado na **Fig. 4.51**. Em ambos os voltamogramas é possível visualizar perfis bem definidos e com razão entre as correntes de pico próximas a 1, que é um indício da reversibilidade do sistema. Informações sobre o fornecimento de carga e estabilidade eletroquímica do material produzido serão apresentados no item subsequente.



**Figura 4.51** – Perfil voltamétrico de um  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial, a  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de  $\text{LiClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  em EC/DMC 50 %  $V/V$ ; o eixo das ordenadas corresponde à densidade de corrente, dada pela razão entre a corrente elétrica ( $I$ ) e a massa de material eletroativo ( $m = 1,01 \text{ mg}$ ).

#### 4.4.2.2 – Caracterização cronopotenciométrica do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Testes cronopotenciométricos, assim como voltamétricos, foram aplicados para estudar os processos de intercalação de lítio na matriz do espinélio de manganês e lítio e também dos seus derivados dopados. A **Fig. 4.52** apresenta os perfis de carga e descarga para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas e para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de procedência comercial. Ambos os materiais apresentaram perfis característicos para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , como era esperado, de acordo com a análise voltamétrica. Para os dois materiais, os perfis tanto de carga como de descarga apresentam dois patamares, com valores de potenciais correspondentes aos picos presentes nos voltamogramas apresentados no **item** anterior.



**Figura 4.52** – Perfis de carga e descarga obtidos para **(a)**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a 2,5 min por irradiação de micro-ondas, e **(b)**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de procedência comercial.

A carga corresponde ao processo não espontâneo, referente à oxidação de Mn e extração de  $\text{Li}^+$  da matriz do material. Para este processo, os patamares apresentam valores de potencial próximos a 4,0 V e 4,2 V. No

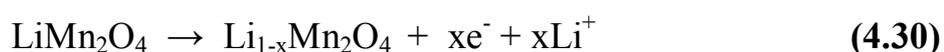
processo espontâneo de descarga, íons  $\text{Li}^+$  são inseridos na matriz do espinélio enquanto o manganês sofre redução, e os patamares para o perfil de descarga apresentam potencial em torno de 4,1 V e 3,9 V.

A partir dos perfis cronopotenciométricos é possível obter a quantidade de carga elétrica ( $C$ ) armazenada pelo material durante o processo de carga, ou extraída do material durante os processos de descarga. A razão entre esta carga elétrica e a massa de um determinado material eletroativo define a grandeza conhecida como capacidade específica ( $C_{\text{esp.}}$ ).

O valor de  $C_{\text{esp.}}$  é dependente do tempo ( $t$ ), gasto na carga ou descarga, da corrente ( $I$ ) utilizada nos processos e da massa ( $m$ ) de material eletroativo. Como a razão entre  $I$  e  $m$  fornece a densidade de corrente mássica  $i$ ,  $C_{\text{esp.}}$  também pode ser calculada pelo produto entre  $i$  e  $t$ .

$$C_{\text{esp.}} = \frac{I \cdot t}{m} = i \cdot t \quad (4.29)$$

Os processos de extração e inserção de íons  $\text{Li}^+$  no espinélio de manganês podem ser representados genericamente pelas equações 4.30 e 4.31, respectivamente, onde  $x \leq 1$ . Para  $x = 1$ , tem-se a extração de todos os átomos de lítio do material, o que fornece valor de  $C_{\text{esp.}}$  teórica de  $148 \text{ mA h g}^{-1}$  para o material. No entanto, o que se observa experimentalmente são valores máximos em torno de  $120 \text{ mA h g}^{-1}$ , o que corresponde a 80% do valor teórico e, conseqüentemente, a extração/inserção de 0,8 Li por fórmula unitária ( $x \approx 0,8$ ), como já discutido no **item 1.5** da parte introdutória.



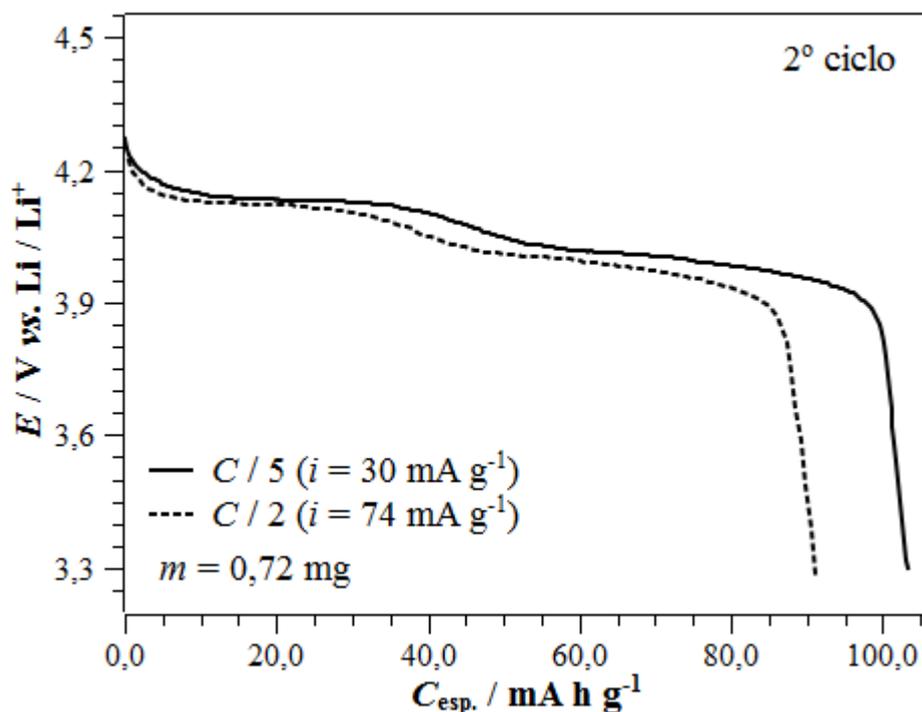
O valor de  $C_{\text{esp}}$  teórico multiplicado pela massa ativa fornece a carga elétrica teórica armazenada pelo material, denominada anteriormente como  $C$ . A razão  $C / n$  é denominada de taxa de carga ou descarga e define a corrente elétrica em que estes processos ocorrem, sendo  $n$  o número de horas esperado para atingir o valor da carga elétrica  $C$ . Por exemplo, a razão  $C / 2$  define uma corrente elétrica capaz de carregar e descarregar completamente o material em 2 horas.

Em todos os resultados de carga e descarga apresentados até o presente momento, assim como nos que serão apresentados posteriormente, a taxa de carga ou descarga foi calculada utilizando a capacidade específica teórica do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Este método de cálculo foi utilizado até mesmo no caso dos materiais dopados, onde a capacidade específica teórica é influenciada pelas alterações estequiométricas que ocorrem nestes materiais. Como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados não armazenam e nem fornecem 100% de sua capacidade específica teórica, o perfis cronopotenciométricos destes materiais podem apresentar discordâncias entre as taxas e o tempos de carga e descarga.

A taxa de carga ou descarga apresenta grande influência nos processos de intercalação de íons lítio no  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . A **Fig. 4.53** apresenta dois perfis cronopotenciométricos obtidos a diferentes taxas de descarga, um a  $C / 5$  e o outro a  $C / 2$ . O aumento da densidade de corrente provoca diminuição do fornecimento de carga, representado pela diminuição da capacidade específica de 103 para  $91 \text{ mA h g}^{-1}$ .

A diminuição dos valores de  $C_{\text{esp}}$  ocasionada pelo aumento da corrente elétrica também é observada por HU et al. (1998) e LIU et al. (1998). Este fenômeno é consequência da alteração da cinética de intercalação de íons  $\text{Li}^+$  conforme a corrente elétrica é alterada: correntes maiores (ou maiores taxas de carga ou descarga) levam a velocidades maiores de extração e inserção de lítio, o que faz com que quantidades menores de íons vençam os caminhos difusionais do interior do óxido e des/ocupem os sítios octaédricos da estrutura

cristalina do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Com isto, espera-se que com a diminuição dos valores de corrente elétrica,  $C_{\text{esp}}$  aumente até atingir um valor próximo de  $120 \text{ mA h g}^{-1}$  e que não seja mais influenciado pela variação de corrente.



**Figura 4.53** – Perfis de descarga obtidos para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a 2,5 min por irradiação de micro-ondas, a diferentes densidades de corrente.

Sendo assim, para determinar  $C_{\text{esp}}$  dos materiais obtidos pela síntese assistida por micro-ondas, e do material obtido comercialmente, uma taxa de  $C/5$  ( $i = 30 \text{ mA g}^{-1}$ ) foi empregada nos testes galvanostáticos de carga e descarga. Já para os testes de estabilidade eletroquímica, que se baseiam na análise da retenção de carga ( $RC$ ) em sucessivos ciclos de carga e descarga, a taxa de corrente empregada foi de  $C/2$  ( $i = 74 \text{ mA g}^{-1}$ ).

Uma série de eletrodos, contendo como material eletroativo o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial, o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados sintetizados por micro-ondas, que receberam ou não tratamento mecânico, foram submetidos a

experimentos cronopotenciométricos a taxa de  $C / 5$ . Para cada tipo de material, 10 eletrodos foram utilizados.

Os valores de  $C_{\text{esp}}$  obtidos para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial mantiveram-se entre 84 e 102  $\text{mA h g}^{-1}$ , enquanto que para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas os valores ficaram entre 74 e 102  $\text{mA h g}^{-1}$  para o material sem tratamento mecânico, e entre 73 e 114  $\text{mA h g}^{-1}$  para o material submetido a tratamento mecânico por 30 min. Os referidos valores foram obtidos para o processo de descarga ao final do 2º ciclo de carga e descarga.

Estes testes indicaram que todos os materiais testados apresentaram ampla variação nos valores de capacidade específica, mas sempre abaixo de 120  $\text{mA h g}^{-1}$ , que é o valor prático que pode ser obtido a baixas taxas de descarga.

Os baixos valores de  $C_{\text{esp}}$  provavelmente estão relacionados à presença de fases eletroinativas, como o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  presente no material produzido por micro-ondas, ou o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  presente no  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial, como foi constatado pela análise de DRX (vide **item 4.3.2.1**).

Já a variação de valores de  $C_{\text{esp}}$  pode estar relacionada à homogeneidade do material de eletrodo. Para constatar esta hipótese, a homogeneidade dos materiais de eletrodo contendo o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  foi estudada utilizando-se dados de EAA, que serão apresentados no item subsequente.

### **4.4.2.3 – Quantificação da fase $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ no material de eletrodo e correção dos valores de capacidade para o $\text{LiMn}_2\text{O}_4$**

Para realizar a análise da homogeneidade do material depositado sobre os substratos de Pt, alguns eletrodos, depois de submetidos a breves testes eletroquímicos (2 ciclos de carga e descarga a  $C / 5$ ), tiveram o material ativo dissolvido em solução aquosa contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A solução de peróxido acidificada transforma todo o manganês presente no espinélio em  $\text{Mn}^{2+}$ . Para

garantir a total decomposição do material, os eletrodos foram deixados imersos na solução por 24 horas e, após este tempo, as soluções resultantes foram transferidas para balões volumétricos. A quantidade total de Mn foi analisada por EAA e para isto foi necessário utilizar uma curva analítica, que é apresentada no **apêndice A.2**.

Antes de serem utilizados na análise, os eletrodos foram pesados para determinar a massa de material eletroativo. Na preparação do eletrodo o material eletroativo foi adicionado à mistura em proporção em massa de 85%. Feito isto, apenas uma fração desta mistura é depositada sobre Pt para então confeccionar um eletrodo. Sendo assim, neste trabalho a massa de material eletroativo ( $m$ ) foi estimada como sendo 85% da massa determinada pela balança ( $m_b$ ).

$$m = m_b \cdot 0,85 \quad (4.32)$$

No entanto, como apenas uma fração da mistura é utilizada para produzir o eletrodo, não é possível garantir uma perfeita homogeneidade do material depositado sobre Pt. Para considerar que a massa de material eletroativo fosse equivalente em todos os eletrodos, ou seja, correspondesse a 85% da massa do material de eletrodo, a razão entre a quantidade de Mn ( $n(\text{Mn})$ ) e  $m_b$  deve ser uma constante.

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \text{cte} \quad (4.33)$$

A **tabela 4.8** reúne os resultados obtidos para análise de 6 eletrodos, todos produzidos com o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a 2,5 min por irradiação de micro-ondas. A quantidade de Mn foi determinada por EAA e a razão entre esta grandeza e a massa do material de eletrodo está presente nesta Tabela.

Para o eletrodo contendo 85 % de material eletroativo, razão mostrada pela **equação 4.33** deve ser igual a  $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ , como mostra o cálculo no **Apêndice A.8**. Este valor foi obtido considerando apenas a presença do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . No entanto, como já apresentado anteriormente, os resultados de DRX obtidos para o material produzido por micro-ondas indicam a presença do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a 7,66% em massa. A presença desta fase afeta o valor da razão entre  $n$  (Mn) e  $m_b$ , mas como o percentual do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é pequeno esta influência também é pouco expressiva, obtendo-se então  $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  para esta razão.

Sendo assim, a fração em massa de material eletroativo pode ser estimada para cada eletrodo usando a expressão (**Apêndice A.8**):

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \frac{11}{1000} \text{ mol g}^{-1} \cdot f_m \quad (4.34)$$

e os resultados estão apresentados na **Tabela 4.8**.

**Tabela 4.8** – Resultados obtidos para a análise da quantidade de manganês no material de eletrodo.

Eletrodo	$m_b$ / mg	$n$ (Mn) / mol	$(n$ (Mn) / $m_b$ ) / mol $\text{g}^{-1}$	$f_m^*$
E <sub>1</sub>	0,29	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,69
E <sub>2</sub>	0,38	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	0,86
E <sub>3</sub>	0,48	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	0,74
E <sub>4</sub>	0,54	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,75
E <sub>5</sub>	0,30	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,82
E <sub>6</sub>	0,41	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,75

\* fração em massa para o material de eletrodo

Os valores calculados para  $f_m$  estão entre 0,69 e 0,86, onde a maioria se manteve abaixo de 0,85, valor esperado para a perfeita homogeneidade do material de eletrodo. Com os valores calculados foi possível estimar os valores reais de massa para o material eletroativo e então recalculou os valores de capacidade específica para os eletrodos utilizados nos testes. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 4.9**.

**Tabela 4.9** – Resultados de massa eletroativa e capacidades específicas corrigidas após a análise química do material de eletrodo.

<b>Eletrodo</b>	<b><math>m</math> / mg</b>	<b><math>C_{esp.}</math> / mA h g<sup>-1</sup></b>	<b><math>C_{esp.}^{**}</math> / mA h g<sup>-1</sup></b>
E <sub>1</sub>	0,20	80	100
E <sub>2</sub>	0,33	106	103
E <sub>5</sub>	0,35	92	108
E <sub>6</sub>	0,40	88	101
E <sub>7</sub>	0,25	85	102
E <sub>8</sub>	0,31	91	103

\* massa de material eletroativo obtida usando os percentuais da **tabela 4.8**

\*\* capacidade específica corrigida pelos novos valores de massa de material eletroativo

A correção, utilizando  $f_m$  obtida por EAA, aumenta os valores de capacidade específica e os mantém mais uniformes entre 100 e 108 mA h g<sup>-1</sup>. A uniformidade nos valores de capacidade específica, obtidos após a análise química, é um indicativo de que a preparação do eletrodo é um passo fundamental para a obtenção de bons resultados de fornecimento de energia.

Não foi possível determinar a homogeneidade de todos os eletrodos empregados nas medidas eletroquímicas. Sendo assim, como uma grande quantidade de eletrodos foi utilizada nas análises eletroquímicas, os resultados de  $C_{esp.}$  mais discrepantes foram descartados, e a análise do comportamento

eletroquímico foi realizada com os eletrodos que apresentaram resultados semelhantes, artifício que contorna o problema da homogeneidade do material de eletrodo.

Para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de procedência comercial os valores de  $C_{\text{esp}}$ , obtidos com maior reprodutibilidade são da ordem de  $97 \text{ mA h g}^{-1}$ , enquanto que para o material obtido por micro-ondas, submetido ou não ao tratamento mecânico, estes valores são de  $87$  e  $85 \text{ mA h g}^{-1}$  respectivamente.

O fato destes valores serem menores do que o esperado na prática ( $120 \text{ mA h g}^{-1}$ ) está relacionado com uma série de fatores, sendo um destes a presença de fases secundárias eletroquimicamente inativas, como  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Os valores de  $C_{\text{esp}}$  podem ser melhorados corrigindo a massa de material eletroativo com a fração em massa para a fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $f_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ ), obtida na análise por DRX (vide **item 4.3.2.1**).

$$m = m_b \cdot 0,85 \cdot f_{\text{LiMn}_2\text{O}_4} \quad (4.35)$$

Os valores de  $f_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$ , obtidos para cada material produzido e para o material de procedência comercial, extraídos da análise por DRX, são apresentados na **Tabela 4.10**.

**Tabela 4.10** – Fração em massa da fase espinélio, obtida pela análise de DRX, para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial e para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  produzido pela síntese assistida por micro-ondas.

<b>Material</b>	<b><math>f_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}</math></b>
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (comercial)	0,9310
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	0,9234

A capacidade específica corrigida é obtida combinando-se as equações 4.29 e 4.35.

$$C_{\text{esp.}} = \frac{I \cdot t}{m_b \cdot 0,85 \cdot f_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}} \quad (4.36)$$

Sendo assim, o valor de 97 mA h g<sup>-1</sup>, obtido para o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comercial, passa a ser de 104 mA h g<sup>-1</sup>. Já para o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado por radiação de micro-ondas, com ou sem tratamento mecânico, são corrigidos para 94 e 92 mA h g<sup>-1</sup>, respectivamente.

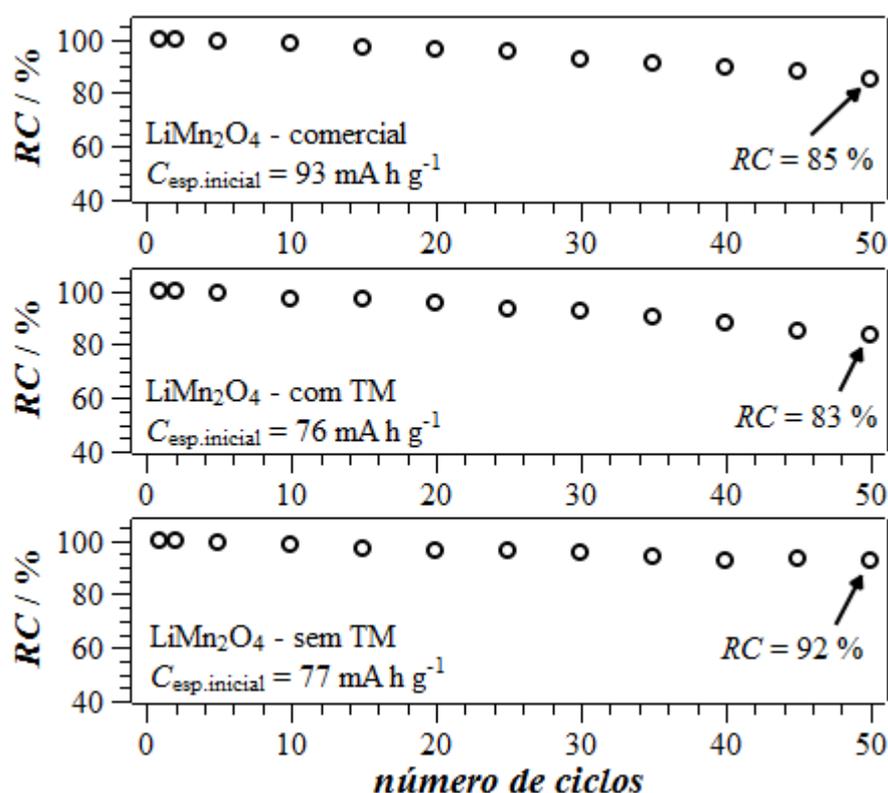
#### 4.4.2.4 – Análise da influência do tratamento mecânico sobre as propriedades eletroquímicas do LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Os valores de capacidade específica obtidos para o material com e sem tratamento mecânico são bem próximos, o que dificulta a verificação da influência do tratamento mecânico sobre as propriedades eletroquímicas do LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Sendo assim, a única propriedade eletroquímica dos dois materiais que pode ser comparada é a estabilidade, refletida pela retenção de carga (*RC*) no decorrer de sucessivos ciclos de carga e descarga. *RC* é calculada pela razão entre os valores de *C*<sub>esp.</sub> nos respectivos ciclos e o seu valor no primeiro ciclo (*C*<sub>esp. inicial</sub>) (equação 4.37).

$$RC = \frac{C_{\text{esp.}}}{C_{\text{esp. inicial}}} \cdot 100\% \quad (4.37)$$

A Fig. 4.54 apresenta o estudo da retenção de carga para o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com e sem tratamento mecânico. Para comparação, também é apresentado o resultado obtido para o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de procedência comercial. Os valores de *C*<sub>esp. inicial</sub>, presentes na figura, foram obtidos a *i* = 74 mA g<sup>-1</sup>, o que corresponde

a uma taxa de  $C/2$ , e por este motivo são menores que os valores apresentados anteriormente. Os referidos valores não foram corrigidos pela equação 4.37.



**Figura 4.54** – Estudo da estabilidade eletroquímica para LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de procedência comercial, e para LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado por micro-ondas com e sem tratamento mecânico (TM); em todos os casos  $EC \approx 100\%$ .

Ao final de 50 ciclos redox, os valores de retenção de carga obtidos para o material de procedência comercial e para o material sintetizado por micro-ondas e submetido a tratamento mecânico são próximos, iguais a 83% e 85%, respectivamente. O material sem tratamento mecânico apresentou maior retenção de carga ( $RC = 92\%$ ),  $\approx 10\%$  maior que a do material tratado mecanicamente.

Estranhamente o tratamento mecânico aplicado ao material afeta a estabilidade eletroquímica do LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtido por síntese assistida por micro-

ondas. O aumento de área, ocasionado pelo referido tratamento, de alguma maneira parece afetar os processos faradáicos envolvidos com a inserção/extração de íons Li. No entanto, é possível que o aumento de área também favoreça cineticamente as reações envolvidas com o desproporcionamento do  $Mn^{3+}$  e conseqüentemente a dissolução do material eletroativo, o que leva à maior perda de *RC*.

Sabendo-se que o tratamento mecânico não adicionou nenhuma característica positiva, os demais materiais submetidos a testes eletroquímicos não passaram por a tal tratamento.

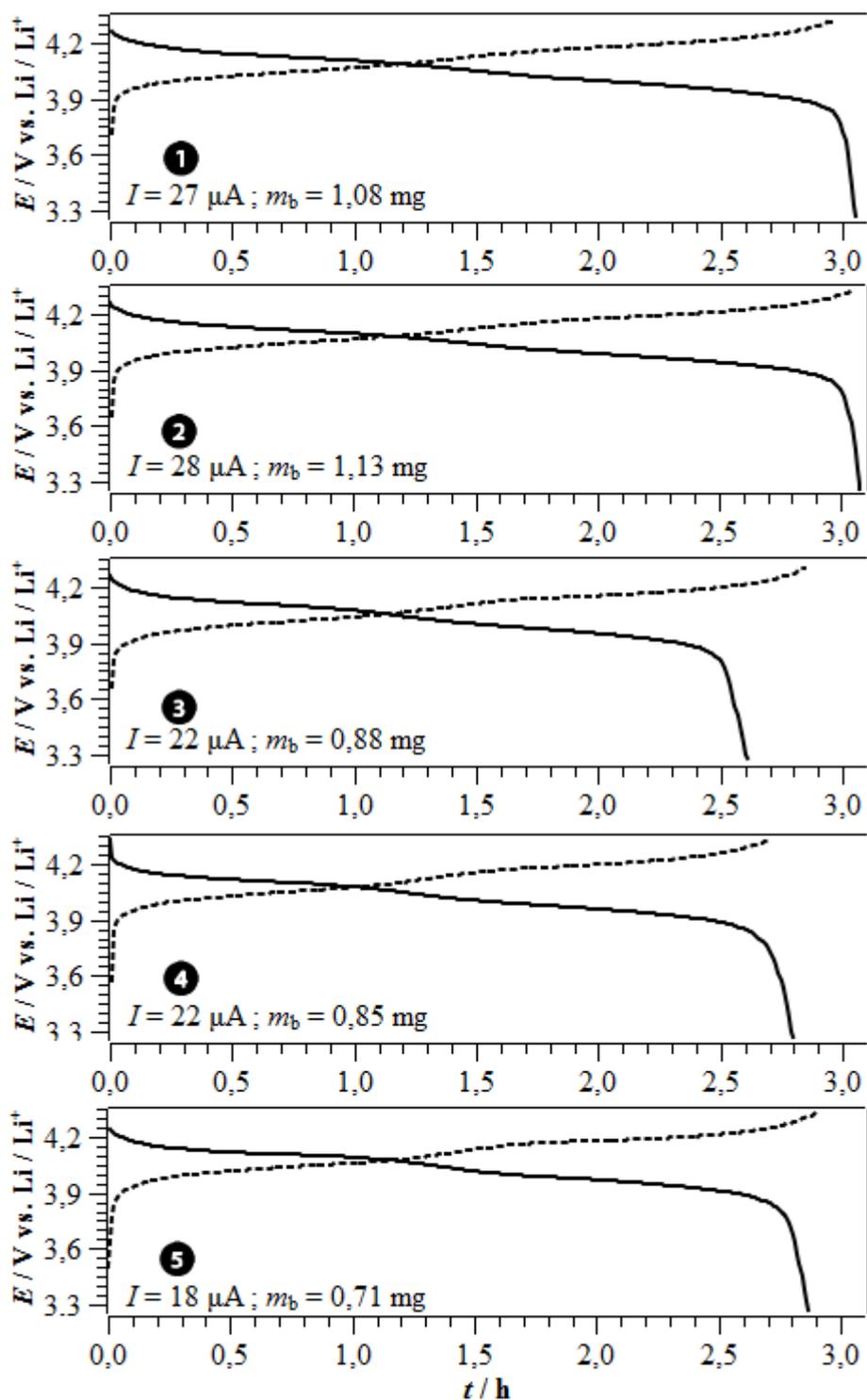
### 4.4.2.5 – Caracterização cronopotenciométrica dos derivados dopados do $LiMn_2O_4$

Assim como no caso do  $LiMn_2O_4$ , uma série de eletrodos contendo  $LiMn_{1,98}Al_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$ ,  $LiMn_{1,98}Ga_{0,02}O_{3,98}S_{0,02}$ ,  $LiMn_{1,90}Al_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$  e  $LiMn_{1,90}Ga_{0,10}O_{3,90}S_{0,10}$  foram submetidos a testes cronopotenciométricos usando uma taxa  $C/5$ .

Um perfil de carga e descarga de cada material dopado e do material não dopado é apresentado na **Fig. 4.55**. Todos os materiais apresentaram perfis cronopotenciométricos idênticos ao do  $LiMn_2O_4$ , tanto para o processo de carga quanto para o de descarga.

Os valores de  $C_{esp.}$  obtidos para estes materiais também foram corrigidos utilizando a **equação 4.36** e os valores de  $f_{LiMn_2O_4}$ , determinados por DRX e apresentados na **Tabela 4.11**.

Os resultados de capacidade específica obtidos para os referidos materiais estão organizados na **Tabela 4.12**, junto com o resultado obtido para o  $LiMn_2O_4$  sem tratamento mecânico.



**Figura 4.55** – Perfis cronopotenciométricos de carga e descarga obtidos a  $C/5$  para os diferentes materiais produzidos por síntese assistida por micro-ondas: **(1)**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , **(2)**  $\text{LiGa}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  **(3)**  $\text{LiAl}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ , **(4)**  $\text{LiGa}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$ , e **(5)**  $\text{LiAl}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$ .

**Tabela 4.11** – Fração em massa da fase espinélio, obtida pela análise de DRX, para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e para os demais materiais produzidos pela síntese assistida por micro-ondas.

Material	$f_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}$
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	0,9234
$\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$	0,9234
$\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$	0,9333
$\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$	0,8340
$\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$	0,8160

**Tabela 4.12** – Valores do número de oxidação médio do Mn e da capacidade específica de eletrodos confeccionados com os diferentes materiais sintetizados por radiação de micro-ondas, utilizando densidade de corrente de  $30 \text{ mA g}^{-1}$  ( $C/5$ ) nos testes de carga e descarga.

Material de eletrodo	$C_{\text{esp.}} / \text{mA h g}^{-1}$	* $C_{\text{esp.}} / \text{mA h g}^{-1}$	** $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	84 – 85	91 – 92	3,54
$\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$	80 – 82	87 – 89	3,60
$\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$	90 – 92	96 – 99	3,53
$\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$	84 – 90	101 – 108	3,43
$\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$	76 – 78	93 – 96	3,50

\* valores corrigidos pela equação 4.36

\*\* valor médio obtido para os diferentes materiais

O processo de dopagem tende a diminuir o fornecimento de carga do material, como consequência das alterações que ocorrem na estequiometria do material e consequentemente no número de oxidação do Mn. O fornecimento de carga é inversamente proporcional ao  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$ , e esta prerrogativa explica a

tendência observada nos valores de  $C_{\text{esp.}}$  presentes na **Tabela 4.12**, onde menores valores de  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  estão relacionados a maiores valores de  $C_{\text{esp.}}$ .

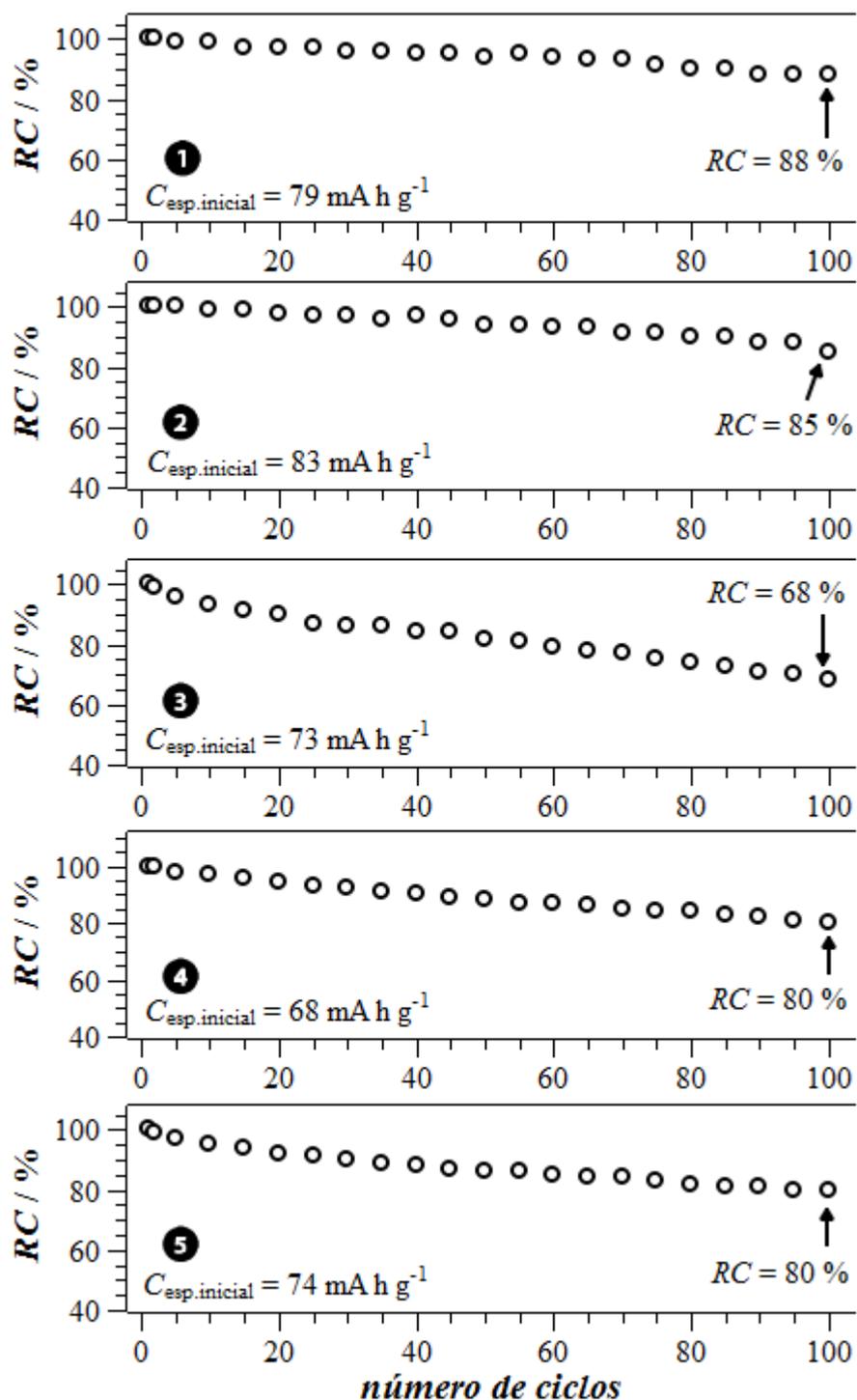
Os valores de  $C_{\text{esp.}}$ , corrigidos pela **equação 4.36**, correspondem a 67 e 75 % dos valores teóricos calculados usando as estequiometrias sugeridas no **item 4.3.2.2** e apresentadas no **Apêndice A.7**. Ressalta-se aqui que para o espinélio são esperadas capacidades da ordem de 80% do valor teórico, quando são utilizadas baixas taxas de carga e descarga como, por exemplo,  $C / 10$ .

### **4.4.2.6 – Estudo da estabilidade eletroquímica do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e seus derivados dopados**

O principal objetivo do processo de dopagem do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  é melhorar a estabilidade eletroquímica do material quando o mesmo é submetido a sucessivos ciclos de carga e descarga. A motivação para realizar a dopagem do espinélio partiu da experiência de trabalhos anteriores realizados por nosso grupo de pesquisa (AMARAL, 2001; AMARAL, 2005; AMARAL et al., 2010). A escolha dos dopantes Ga, Al e S também foi influenciada pelo trabalho de AMARAL et al. (2010), que mostrou melhor desempenho eletroquímico para os espinélios dopados concomitantemente com  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{S}^{2-}$ , ou  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{S}^{2-}$ . Além disso, o Al é um dos elementos mais utilizados no processo de dopagem do espinélio (JULIEN et al., 2001; LEE et al., 2001; SONG et al., 2003, YANG et al., 2009; YUAN et al., 2010; PRABU et al., 2013).

Tendo em vista, portanto, esses resultados, a possibilidade de utilizar as micro-ondas para reduzir o elevado tempo de síntese empregado na produção dos espinélios dopados (72 horas) foi considerada muito atrativa.

No entanto, apesar dos resultados de DRX e  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  apresentarem indícios da ocorrência de efetiva dopagem, o resultados de estabilidade eletroquímica obtidos para os materiais produzidos por radiação de micro-ondas (**Fig. 4.56**) não condizem com os resultados esperados para materiais dopados.



**Figura 4.56** – Estudo da estabilidade eletroquímica no decorrer de ciclos de carga e descarga, obtido para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados sintetizados por micro-ondas: **(1)**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , **(2)**  $\text{LiGa}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$  **(3)**  $\text{LiAl}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ , **(4)**  $\text{LiGa}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$ , e **(5)**  $\text{LiAl}_{0,10}\text{Mn}_{1,90}\text{S}_{0,10}\text{O}_{3,90}$ . Em todos os casos  $EC \approx 100\%$ .

Os resultados de *RC* obtidos para todos os materiais dopados são inferiores aos obtidos para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  não dopado. Comportamento contrário era esperado para estes materiais.

Após 100 ciclos de carga e descarga, o material que apresentou *RC* mais próximo aos 88%, obtido para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  não dopado, foi o  $\text{LiAl}_{0,02}\text{Mn}_{1,98}\text{S}_{0,02}\text{O}_{3,98}$ , que apresentou  $RC = 85\%$ . Este comportamento anômalo pode estar relacionado aos possíveis defeitos estequiométricos gerados pela deficiência de oxigênio, comentados e propostos para as estequiometrias apresentadas no **item 4.3.2.2**. Segundo trabalho de CHIDA et al. (1999), pequenas frações de defeitos por falta de oxigênio são capazes de provocar diminuição expressiva na retenção de carga do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

A metodologia empregando radiação de micro-ondas diminui consideravelmente o tempo de síntese, quando horas de síntese são substituídas por minutos. Entretanto, o rápido aquecimento provocado pelas micro-ondas provavelmente contribui para a formação de defeitos estequiométricos e formação de fases secundárias. WHITFIELD e DAVIDSON (2000), que produzem o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por síntese de estado sólido assistida por micro-ondas, relatam que em seu trabalho foi praticamente impossível obter o referido material sem a presença de fases secundárias, devido ao rápido aquecimento provocado pela radiação de micro-ondas.

Em síntese, a radiação de micro-ondas diminui o tempo de reação às custas da redução da qualidade do material obtido ao final do processo de produção. Talvez tratamentos térmicos posteriores à síntese assistida por micro-ondas, realizados em atmosferas adequadas e finalizados por resfriamento controlado, possam melhorar as propriedades eletroquímicas do material.

Desde que o tempo total empregado na síntese destes materiais não ultrapasse as horas empregadas nos métodos tradicionais de síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , que podem chegar a 72 horas (AMARAL et al., 2010), a união da síntese por

micro-ondas a tratamentos térmicos posteriores ainda seria vantajosa do ponto de vista de economia energética e de tempo.

Nesta situação, as micro-ondas seriam responsáveis por obter o material de maneira mais rápida, e os tratamentos posteriores poderiam conferir melhor qualidade estrutural e eletroquímica aos produtos da síntese. Além disso, a análise do material, empregando outras técnicas analíticas, poderia fornecer informações mais precisas sobre a estequiometria e a ocorrência de defeitos estruturais. Como já comentado anteriormente, é possível determinar as frações molares de Li, Mn e dos elementos dopantes utilizando a técnica de ICP-OES. Além disso, os defeitos estequiométricos por deficiência de oxigênio podem ser detectados e quantificados por TG e DSC, como mostram os trabalhos de CHIDA et al. (1999), KOIWAI et al. (1999) e KANNO et al. (2001).

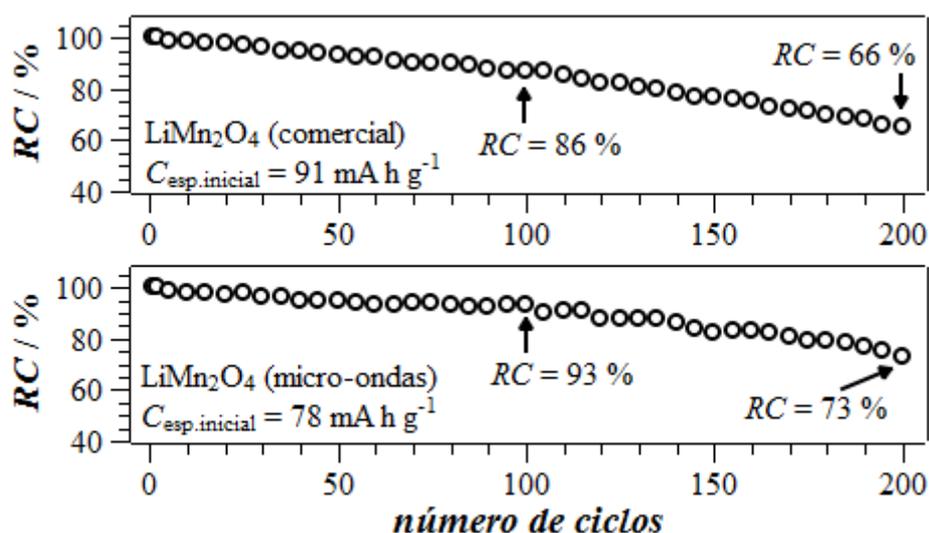
Diferentemente dos resultados obtidos para os materiais dopados, o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  apresentou estabilidade eletroquímica interessante, refletida pela retenção de carga, que chega a ser maior que a do material de procedência comercial (vide **Fig. 4.54**).

Visando explorar melhor este resultado, foi decidido fazer um teste de carga e descarga para um número maior de ciclos, usando um eletrodo contendo o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial e outro com o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtido a 2,5 min de micro-ondas. O ensaio foi realizado por 200 ciclos, e para otimizar o tempo do experimento empregou-se  $i = 148 \text{ mA h g}^{-1}$ , o que corresponde a uma taxa de  $C / 1$ . Os resultados são apresentados na **Fig. 4.57**, com valores de capacidade específica não corrigidos pela fração em massa da fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Mesmo com a correção usando a **equação 4.36**, que eleva o valor de 78 para  $84 \text{ mA h g}^{-1}$ , e o valor de 91 para  $98 \text{ mA h g}^{-1}$ , o resultado obtido para o material de procedência comercial se mantém superior ao do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por radiação de micro-ondas.

Entretanto, no quesito estabilidade eletroquímica, o material produzido a 2,5 min de micro-ondas apresenta  $RC = 73\%$ , enquanto que o

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial apresenta  $RC = 66\%$ . Além disso, o decaimento de  $RC$  é mais brando no material obtido por micro-ondas, onde até o 100º ciclo o gráfico registra uma queda de  $0,07\%$  / ciclo, aumentando para  $0,10\%$  / ciclo após o 100º ciclo. Já o outro material apresenta o dobro de razão de decaimento, de  $0,14\%$  / ciclo até o 100º ciclo e  $0,20\%$  / ciclo após o 100º ciclo.

Para o material comercial não foram fornecidas as informações técnicas sobre a metodologia de produção empregada na síntese do mesmo. Possivelmente o material deve ter sido produzido pelo método tradicional de síntese, que demanda aquecimentos a elevadas temperaturas por horas. Já para produzir o material utilizando as micro-ondas, o tempo de síntese foi de 2,5 min. Ambos os materiais apresentam fases secundárias, com a fase de interesse correspondendo a  $\approx 90\%$  em massa do material.



**Figura 4.57** – Estabilidade eletroquímica em testes de carga e descarga para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comercial e o sintetizado neste trabalho; em ambos os casos  $EC \approx 100\%$ .

Considerando o baixo tempo de síntese e os resultados de estabilidade eletroquímica, pode-se concluir que o material obtido pela síntese

assistida por micro-ondas apresenta desempenho eletroquímico superior, ou no mínimo igualável, quando se compara o fornecimento de carga ao do material disponibilizado comercialmente pela empresa ALDRICH.

Mesmo com este resultado positivo, as análises eletroquímicas deixam claro que a metodologia de produção do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados com Ga, Al e S, empregando radiação de micro-ondas, necessita de ajustes e refinamentos, visando obter materiais de melhor qualidade.

### 5 – CONCLUSÕES

#### 5.1 – Conclusões sobre a síntese e caracterização do $Mn_3O_4$

Resultados de DRX confirmaram que o  $Mn_3O_4$  pôde ser obtido em fase única, a somente 4 min de irradiação por micro-ondas. Análises complementares por TG, FTIR e RAMAN também apresentaram resultados característicos do óxido  $Mn_3O_4$ .

As análises morfológicas realizadas por MEV indicaram a ocorrência de um processo de sinterização durante o aquecimento induzido por radiação de micro-ondas, produzindo aglomerados com tamanhos superiores a 20  $\mu m$ . Entretanto, o tratamento mecânico aplicado ao material após a síntese mostrou-se eficiente para desagregar as partículas, transformando os grandes aglomerados em partículas da ordem de 350 nm.

Por originar partículas pequenas, o tratamento mecânico apresentou influência sobre as propriedades pseudocapacitivas do  $Mn_3O_4$ , que foram estudadas por voltametria cíclica e cronopotenciometria.

O perfil voltamétrico do  $Mn_3O_4$  tratado mecanicamente apresentou comportamento capacitivo, com estabilização no aumento de carga após 1000 ciclos realizados a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Quanto aos testes de carga e descarga, realizados a  $1 \text{ A g}^{-1}$ , o material apresentou capacitância dependente da massa do material de eletrodo, onde para a menor massa (0,28 mg) a capacitância máxima obtida foi de  $209 \text{ F g}^{-1}$ , enquanto que para a maior massa (0,42 mg) o valor de capacitância máxima foi de  $162 \text{ F g}^{-1}$ . Além disso, os materiais apresentaram boa estabilidade eletroquímica, com retenções de carga entre 80 e 90 % para o 1000º ciclo de carga e descarga, e de  $\approx 60\%$  após 5000 ciclos de carga e descarga.

O material produzido apresentou bom desempenho eletroquímico, fornecendo resultados de capacitância e retenção de carga superiores aos de muitos presentes na literatura científica. As propriedades pseudocapacitivas

deste material podem ser melhoradas associando o mesmo a outros materiais de elevada área superficial, como o grafeno, o que origina materiais compósitos. Esta seria uma proposta para estudos futuros.

### **5.2 – Conclusões sobre a síntese e caracterização do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ e seus derivados dopados**

Durante a otimização de síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  uma série de condições foram propostas e testadas. Os resultados obtidos pela análise por DRX indicaram que, para o arranjo experimental utilizado neste trabalho, as melhores condições de síntese baseiam-se na utilização de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  como precursor, 150 mg de mistura reacional e tempo de aquecimento por micro-ondas de 2,5 min. Nestas condições, o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  correspondeu a  $\approx 92\%$  do material obtido ao final da síntese, sendo o percentual restante correspondente ao  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  não convertido no material de interesse.

Análises por DRX realizadas com  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de procedência comercial também indicaram a presença de fases secundárias; 93 % do material correspondem à fase de interesse. Deste modo, comparativamente, o percentual obtido para o material sintetizado pelas micro-ondas corresponde a um bom resultado.

As mesmas condições de síntese foram aplicadas na produção dos derivados dopados com Ga, Al e S. Para estes materiais dopados, a análise por DRX mostrou que a presença do elemento dopante provoca um aumento da fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e o aparecimento de fases contendo Al e Ga. Como consequência, a fase espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ocorreu em percentuais menores, que variaram entre 81 e 93 %.

As análises por DRX também forneceram informações cristalográficas importantes, como o tamanho de célula unitária do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e dos respectivos derivados dopados. O processo de dopagem altera os parâmetros

de rede e as alterações observadas nos tamanhos de célula unitária indicaram a efetividade da dopagem em todos os materiais. As tendências observadas nos tamanhos de célula unitária também indicaram que o excesso de Li, adicionado à mistura reacional usada na síntese do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados, também atuaram como elementos dopantes, substituindo o  $\text{Mn}^{3+}$  em alguns sítios octédricos do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

O processo de dopagem também foi estudado determinando-se o número de oxidação médio do Mn nos materiais sintetizados por radiação de micro-ondas, que também apresentaram alterações indicando a efetividade do processo de dopagem. Para esta análise, utilizou-se um método diferente do tradicional, que emprega titulações de oxi-redução com o íon permanganato. No presente trabalho, o número de oxidação médio do Mn foi determinado utilizando técnicas espectroanalíticas como EAA e EAM. Devido à presença de fases secundárias contendo Mn, os resultados obtidos na determinação do número de oxidação médio do Mn tiveram de ser corrigidos pelos percentuais em massa obtidos na análise por DRX.

Em uma análise semi-quantitativa, as informações obtidas por DRX, EAA e pela determinação do número de oxidação médio do Mn foram utilizadas para propor a possível estequiometria dos materiais sintetizados por radiação de micro-ondas. A partir destas estequiometrias, foi possível estimar a capacidade específica teórica de cada material sintetizado.

A síntese assistida por micro-ondas rendeu materiais com morfologia globular, contendo partículas da ordem de 1  $\mu\text{m}$  e aglomerados de partículas maiores que 20  $\mu\text{m}$ . Estes materiais também foram tratados mecanicamente, e os aglomerados foram transformados em partículas com tamanho médio de 250 nm.

Apenas o material livre de dopantes foi caracterizado por voltametria cíclica, onde foi possível observar um perfil contendo todos os picos

característicos do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Perfil voltamétrico semelhante foi observado para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de procedência comercial.

Na análise por cronopotenciometria aplicada a todos os materiais produzidos e ao material de procedência comercial, todos os perfis de carga e descarga obtidos foram os característicos do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Diferentemente dos resultados obtidos para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , o tratamento mecânico não promoveu melhorias nas propriedades eletroquímicas do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Além disso, estranhamente o referido tratamento provocou diminuição da estabilidade eletroquímica do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  produzido por radiação de micro-ondas, provavelmente por favorecer as reações de desproporcionamento do Mn.

Os valores de capacidade específica obtidos para os materiais produzidos por radiação de micro-ondas, a uma taxa de  $C / 5$ , mantiveram-se entre 87 e 108  $\text{mA h g}^{-1}$ . Os maiores valores foram obtidos para materiais que apresentaram menor número de oxidação médio para o Mn. Inesperadamente, o material que apresentou maior estabilidade eletroquímica, característica refletida pela maior retenção de carga durante sucessivos ciclos de carga e descarga, foi o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  produzido na ausência de materiais dopantes. A explicação deste resultado pôde ser dada pela possível formação de defeitos estequiométricos por deficiência de oxigênio nos processos envolvendo a dopagem, o que contribuiu para a redução da retenção de carga durante os processos redox. No entanto, o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por micro-ondas apresentou estabilidade eletroquímica superior à do material de procedência comercial, fato corroborado pelo maior valor de retenção de carga obtido para o referido material ao final de 200 ciclos de carga e descarga.

Mesmo com este resultado positivo, as análises eletroquímicas deixam claro que a metodologia de produção do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados com Ga Al e S, empregando radiação de micro-ondas, necessita de ajustes e refinamentos com o objetivo de se obter materiais de melhor qualidade.

## CONCLUSÕES

---

As melhorias do processo de síntese, bem como a realização de caracterizações complementares que podem contribuir para o melhor entendimento da estequiometria dos materiais produzidos por micro-ondas, podem ser consideradas como propostas de estudos futuros.

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMANKWAH, R. K. & PICKLES, C. A. “Thermodynamic, thermogravimetric and permittivity studies of hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) in air”. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **98**: 849, 2009.

AMARAL, F. A. “Obtenção, caracterização e avaliação eletroquímica de espinélios de lítio e manganês dopados ou não com íons cobalto, crômio e gálio”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 84 p.

AMARAL, F. A. “Propriedades estruturais e eletroquímicas de espinélios de lítio e manganês dopados para uso em baterias de íons lítio”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2005. Tese de doutorado, 149 p.

AMARAL, F. A.; BOCCHI, N.; BROCCENSCHI, R. F.; BIAGGIO, S. R.; & ROCHA-FILHO, R. C. “Structural and electrochemical properties of the doped spinels  $Li_{1.05}M_{0.02}Mn_{1.98}O_{3.98}N_{0.02}$  ( $M = Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , or  $Co^{3+}$ ;  $N = S^{2-}$  or  $F^-$ ) for use as cathode material in lithium batteries”. *J. Power Sources*, **195**: 3293, 2010.

ARUMUGAM, G. & KALAIIGNAN, G. P. “Synthesis and electrochemical characterizations of Nano- $SiO_2$ -coated  $LiMn_2O_4$  cathode materials for rechargeable lithium batteries”. *J. Electroanal. Chem.*, **624**: 197, 2008.

ARUMUGAM, D.; KALAIIGNAN, G. & MANISANKAR, P. “Development of structural stability and the electrochemical performances of ‘La’ substituted spinel  $LiMn_2O_4$  cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries”. *Solid State Ionics*, **179**: 580, 2008.

ASHOKA, S.; NAGARAJU, G. & CHANDRAPPA, G. T. “Reduction of  $KMnO_4$  to  $Mn_3O_4$  via hydrothermal process”. *Mater. Lett.*, **64**: 2538, 2010.

BALAJI, S.; MUTHARASU, D.; SUBRAMANIAN, N. S.; & RAMANATHAN, K. “A review on microwave synthesis of electrode materials for lithium-ion batteries”. *Ionics*, **15**: 765, 2009.

BAO, S.-J.; LI, C.-M.; LI, H.-L. & LUONG, J. H. T. “Morphology and electrochemistry of  $LiMn_2O_4$  optimized by using different Mn-sources”. *J. Power Sources*, **164**: 885, 2007.

BAO, S. J.; LIANG, Y.Y. & LI, H. L. “Synthesis and electrochemical properties of  $LiMn_2O_4$  by microwave-assisted sol-gel method”. *Mater. Lett.*, **59**: 3761, 2005.

- BHAT, M.H.; CHAKRAVARTHY, B.P.; RAMAKRISHNAN, P.A.; LEVASSEUR, A. & RAO, K.J. "Microwave synthesis of electrode materials for lithium batteries". *Bull. Mater. Sci.*, **23**: 461, 2000.
- BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C. & BIAGGIO, S. R. "Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental". *Quim. Nova na Escola*, **1**: 3, 2000.
- BROCENSCHI, R. F. "Compósitos de polipirrol e  $\text{Li}_{1,05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ : Preparação por dip coating ou casting e caracterização eletroquímica". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 100 p.
- CAO, J.; WHANG, Y.; ZHOU, Y.; JIA, D.; OUYANG, J.-H. & GUO, L. "Performances of high voltage electrochemical capacitor using ball-milled graphite/ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  composite electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **682**: 23, 2012.
- CHAN, H. W.; DUH, J. G. & SHEEN, S. R. "LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode doped with excess lithium and synthesized by co-precipitation for Li-ion batteries". *J. Power Sources*, **115**: 210, 2003.
- CHEN, S.-M.; RAMACHANDRAN, R.; MANI, V. & SARASWATHI, R. "Recent Advancements in Electrode Materials for the High-performance Electrochemical Supercapacitors: A Review". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**: 4072, 2014.
- CHIDA, Y.; WADA, H. & SHIZUKA, K. "Relationship between cycle life of  $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_{4-\delta}$  and oxygen deficiency  $\delta$ ". *J. Power Sources*, **81-82**: 454, 1999.
- CHITRA, S.; KALYANI, P.; MOHAN, T. & GANGADHARAN, R. "Characterization and Electrochemical Studies of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cathode Materials Prepared by Combustion Method". *J. Electroceram*, **3:4**: 433, 1999.
- CHO, W.; RA, W.; SHIRAKAWA, J.; NAKAYAMA, M. & WAKIHARA, M. "Synthesis and electrochemical properties of nonstoichiometric  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$  as cathode materials for rechargeable lithium ion battery". *J. Solid State Chem.*, **179**: 3534, 2006.
- CUI, T.; HUA, N.; HAN, Y. & KANG, X. "Preparation and electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by a rheological-fase-assisted microwave synthesis method". *Inorg. Mater*, **44**: 542, 2008.
- CUI, X.; HU, F.; WEI, W. & CHEN, W. "Dense and long carbon nanotube arrays decorated with Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for electrodes of electrochemical supercapacitors". *Carbon*, **49**: 1225, 2011.

- DAI, Y.; WANG, K. & XIE, J. “From spinel  $Mn_3O_4$  to layered nanoarchitectures using electrochemical cycling and the distinctive pseudocapacitive behavior”. *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 104, 2007.
- DAS, S.; MUKHOPADHYAY, A. K.; DATTA, S. & BASU, D. “Preparation and electrochemical properties of  $LiMn_2O_4$  by a rheological-fase-assisted microwave synthesis method”. *Bull. Mater. Sci.*, **32**: 1, 2009.
- DAVAGLIO, R. A. “Eltrossíntese, Caracterização e Testes de Compósitos de Polipirrol e Poli(DMcT) e sobre Fibra de Carbono como Catodos de Baterias Secundárias e Eletrodos de Supercapacitores”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2009. Tese de doutorado, 105 p.
- DOSE, W. M. & DONNE, S. W. “Optimising heat treatment environment and atmosphere of electrolytic manganese dioxide for primary Li/ $MnO_2$  batteries”. *J. Power Sources*, **247**: 852, 2014).
- DU, K.; HU, G. R.; PENG, Z. D. & QI, L. “Synthesis of spinel  $LiMn_2O_4$  with manganese carbonate prepared by micro-emulsion method”. *Electrochim. Acta*, **55**: 1733, 2010.
- DUAN, Y.; LIU, Z.; JIANG, H.; YIN, K. & LIU, S. “The effects of annealing treatment on the morphology and microwave absorption properties of  $\alpha$ - $MnO_2$ ”. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Mater. Des. Appl.* **227**: 61, 2013.
- DUAN, Y.; LIU, Z.; JIANG, H.; ZHANG, Y. & LI, S.” Novel microwave dielectric response of Ni/Co-doped manganese dioxides and their microwave absorbing properties”. *J. Mater. Chem.*, **22**: 18291, 2012.
- DUBAL, D. P. & HOLZE, R. “All-solid-state flexible thin film supercapacitor based on  $Mn_3O_4$  stacked nanosheets with gel electrolyte”. *Energy*, **51**: 407, 2013a.
- DUBAL, D. P. & HOLZE, R. “Self-assembly of stacked layers of  $Mn_3O_4$  nanosheets using a scalable chemical strategy for enhanced, flexible, electrochemical energy storage”. *J. Power Sources*, **238**: 274, 2013b.
- DUBAL, D. P.; JAGADALE, A. D. & LOKHANDE, C. D. “Big as well as light weight portable,  $Mn_3O_4$  based symmetric supercapacitive devices: Fabrication, performance evaluation and demonstration”. *Electrochim. Acta*, **80**: 160, 2012.
- DUBAL, D. P.; DHAWALE, D. S.; SALUNKHE, R. R.; FULARI, V.J. & LOKHANDE, C. D. “Chemical synthesis and characterization of  $Mn_3O_4$  thin films for supercapacitor applications”. *J. Alloys Compd.*, **497**: 166, 2010a.

DUBAL, D. P.; DHAWALE, D. S.; SALUNKHE, R. R. & LOKHANDE, C. D. “A novel chemical synthesis of  $Mn_3O_4$  thin film and its stepwise conversion into birnessite  $MnO_2$  during super capacitive studies”. *J. Electroanal. Chem.*, **647**: 60, 2010b.

ENDRES, P.; FUCHS, B.; KEMMLER-SACK, S.; BRANDT, K; FAUST-BECKER, G. & PRAAS, H.-W. “Influence of processing on the Li:Mn ratio in spinel phases of the systems  $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_{4-\delta}$ ”. *Solid State Ionics*, **89**: 221, 1996.

ELUMALAI, P.; VASAN, H. N. & MUNICHANDRAIAH, N. “Microwave synthesis and electrochemical properties of  $LiCo_{1-x}M_xO_2$  (M = Al and Mg) cathodes for Li-ion rechargeable batteries”. *J. Power Sources*, **125**: 77, 2004.

FANG, D.-L; LI, J.-C.; LIU, X.; HUANG, P.-F.; XU, T.-R.; QIAN, M.-C. & ZHENG, C.-H. “Synthesis of a Co–Ni doped  $LiMn_2O_4$  spinel cathode material for high-power Li-ion batteries by a sol–gel mediated solid-state route”. *J. Alloys Compd.*, **640**: 82, 2015.

FANG, H.; Li, L.; Yang, Y.; Yan, G. & Li, G. “Low-temperature synthesis of highly crystallized  $LiMn_2O_4$  from alpha manganese dioxide nanorods”. *J. Power Sources*, **184**: 494, 2008.

FENG, C.; Li, H.; ZHANG, P.; GUO, Z. & LIU, H. “Synthesis and modification of non-stoichiometric spinel ( $Li_{1.02}Mn_{1.90}Y_{0.02}O_{4-y}F_{0.08}$ ) for lithium-ion batteries”. *Mater. Chem. Phys.*, **119**: 82, 2010.

FENG, G.; JIANGYING, Q.; ZONGBIN, Z.; QUAN, Z. BEIBEI, L. & JIESHAN, Q. “A green strategy for the synthesis of graphene supported  $Mn_3O_4$  nanocomposites from graphitized coal and their supercapacitor application”. *Carbon*, **80**: 640, 2014.

FERRACIN, L. C.; AMARAL, F. A. & BOCCHI, N. “Characterization and electrochemical performance of the spinel  $LiMn_2O_4$  prepared from  $\epsilon$ - $MnO_2$ ”. *Solid State Ionics*, **130**: 215, 2000.

FU, Y.-P.; LIN, C.-H.; SU, Y.-H.; JEAN, J.-H. & WU, S.-H. “Electrochemical properties of  $LiMn_2O_4$  synthesized by the microwave-induced combustion method”. *Ceram. Int.*, **30**: 1953, 2004.

GIOVANOLI, R. “Thermogravimetry of manganese dioxides”. *Thermochim. Acta*, **234**: 303, 1994.

- GODARA, P.; AGARWAL, A.; AHLAWAT, N. & SANGHI, S. “Crystal structure refinement, dielectric and magnetic properties of Sm modified BiFeO<sub>3</sub> multiferroic”. *J. Mol. Struct.*, **1097**: 207, 2015.
- GOODENOUGH, J. B. & KIM, Y. “Challenges for Rechargeable Li Batteries”. *Chem. Mater*, **22**: 587, 2010.
- GUAN, H.; CHEN, G.; ZHANG, S. & WANG, Y. “Microwave absorption characteristics of manganese dioxide with different crystalline phase and nanostructures”. *Mater. Chem. Phys.*, **124**: 639, 2010.
- GUMMOW, R. J.; DE KOCK, A. & THACKERAY, M.M. “Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium / lithium-manganese oxide (spinel) cells”. *Solid State Ionics*. **69**: 59, 1994.
- GUO, D.; CHANG, Z.; LI, B.; TANG, H.; YUAN, X.-Z., & WANG, H. “Synthesis and properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from hydrazine hydrate reduced electrolytic manganese dioxide”. *Solid State Ionics*. **237**: 34, 2013.
- GUO, D.; LI, Q.-H.; HE, F.-Y.; LI, X.-H.; WANG, Z.-X. & PENG, W.-J. “The role of sulfate ions coming from source materials on the properties of Li<sub>1.05</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode for lithium ion batteries”. *Mater. Chem. Phys.*, **124**: 922, 2010.
- HAMANN, C. H.; HAMNETT, A. & VIELSTICH, W. *Electrochemistry*. 2<sup>a</sup> ed. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2007, p. 440.
- HA, H. W.; YUN, N. J. & KIM, K. “Improvement of electrochemical stability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by CeO<sub>2</sub> coating for lithium-ion batteries”. *Electrochim. Acta*, **52**: 3236, 2007.
- HAO, J.; ZHONG, L; LIU, J.; YANG, F.; BAIL, H.; SU, C. & GUO, J. “Performance of LiCu<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.10) Cathode Materials Prepared by a Flameless Combustion Synthesis”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**: 4090, 2015.
- HAYES, B. L. *Microwave Synthesis*. Matthews, CEM Publishig, 2002, p. 295.
- HE, B. L.; ZHOU, W. J.; BAO, S. J.; LIANG, Y. Y. & LI, H. L. “Preparation and electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by the microwave-assisted rheological phase method”. *Electrochim. Acta*, **52**: 3286, 2007.
- HE, X.; Li, J.; CAI, Y.; JIANG, C. & WAN, C. “Preparation of spherical spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material for Li-ion batteries”. *Mater. Chem. Phys.*, **95**: 105, 2006.

- HELAN, M.; BERCHMANS, L. J.; JOSE, T. P.; VISUVASAM, A. & ANGAPPAN, S. “Molten salt synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  using chloride–carbonate melt”. *Mater. Chem. Phys.*, **124**: 439, 2010.
- HIGUCHI, M.; KATAYAMA, K.; AZUMA, Y.; YUKAWA, M. & SUHARA, M. “Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  cathodes material by microwave processing”. *J. Power Sources*, **119**: 258, 2003.
- HON, Y. M.; FUNG, K. Z.; LIN, S. P. & HON, M. H. “Effects of Metal Ion Sources on Synthesis and Electrochemical Performance of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Using Tartaric Acid Gel Process”. *J. Solid State Chem.*, **163**: 231, 2002.
- HU, C.-C.; HUNG, C.-Y.; CHANG, K.-H. & YANG, Y.-L. “A hierarchical nanostructure consisting of amorphous  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanocrystallites, and single-crystalline  $\text{MnOOH}$  nanowires for supercapacitors”. *J. Power Sources* **196**: 847, 2011.
- HU, X. H.; AI, X. P.; YANG, H. X. & LI, S. X. “A study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{MnCO}_3$ ”. *J. Power Sources*, **74**: 240, 1998.
- HUANG, Y.; JIANG, R. C.; BAO, S. J.; CAO, Y. & JIA, D. “ $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{Br}_y$  Nanoparticles Synthesized by a Room Temperature Solid-State Coordination Method”. *Nanoscale Res. Lett.*, **4**: 353, 2009.
- HWANG, S.-J.; PARK, D.-H.; CHOY, J.-H. & CAMPET, G. “Effect of Chromium Substitution on the Lattice Vibration of Spinel Lithium Manganate: A New Interpretation of the Raman Spectrum of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ”. *J. Phys. Chem. B* **108**: 12713, 2004.
- JACOB, K. T.; KUMAR, A.; RAJITHA, G. & WASEDA, Y. “Thermodynamic Data for  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}_2$ ”. *High Temp. Mater. Process.*, **30**: (2011).
- JAGADALE, A. D.; KUMBHAR, V. S.; DHAWALE, D. S. & LOKHANDE, C. D. “Potentiodynamically deposited nickel oxide (NiO) nanoflakes for pseudocapacitors”. *J. Electroanal. Chem.*, **704**: 90, 2013.
- JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAN, J. & DENNEY R.C. *Vogel’s Textbook of Chemical Analysis*. 5<sup>a</sup> ed. Harlow, Longman Scientific & Technical, 1989, p. 906.
- JIANG, J & KUCERNAK, A. “ Electrochemical supercapacitor material based on manganese oxide:preparation and characterization”. *Electrochim. Acta*, **47**: 2381, 2002.

JIANG, J.; DU, K.; CAO, Y.; PENG, Z.; HU, G. & DUAN, J. “Syntheses of spherical  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and its electrochemistry performance”. *J. Alloys Compd.*, **577**: 138, 2013.

JIN, G.; QIAO, H.; XIE, H.; WANG, H.; HE, K.; LIU, P.; CHEN, J.; TANG, Y.; LIU, S. & HUANG, C. “Synthesis of single-crystalline octahedral  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as high performance cathode for Li-ion battery”. *Electrochim. Acta*, **150**: 1, 2014.

JU, S. H.; JANG, H. C.; LEE, M.-J. & KANG, Y. C. Effect of manganese oxide precursors on the characteristics  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode particles. *J. Ceram. Process. Res.*, **11**: 138, 2010.

JULIEN, C. M. & MASSOT, M. “Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel”. *Mater. Sci. Eng., B.*, **97**: 217, 2003a.

JULIEN, C. M. & MASSOT, M. “Raman spectroscopic studies of lithium manganates with spinel structure”. *J. Phys. Condens. Matter*, **15**: 3151, 2003b.

JULIEN, C.; ZIOLKIEWICZ, S.; LEMAL, M. & MASSOT, M. “Synthesis, structure and electrochemistry of  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$  prepared by a wet-chemistry method”. *J. Mater. Chem.*, **11**: 1837, 2001.

KANNO, Y.-S.; YONEMURA, M.; KOHIGASHI, T.; KAWAMOTO, Y.; TABUCHI, M. & KAMIYAMA, T. “Synthesis and structures of lithium manganese oxide spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.27$ )”. *J. Power Sources*, **97-98**: 423, 2001.

KATZ, J. D. “Microwave sintering of ceramics”. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22**: 153, 1992.

KITCHEN, H. J.; VALLACE, S. R.; KENNEDY, J.L.; TAPIA-RUIZ, N.; CARASSITI, L.; HARRISON, A.; WHITTAKER, G.; DRYSDALE, T.D.; KINGMAN, S.W. & DUNCAN, H.G. “Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing”. *Chem. Rev.*, **114**: 1170, 2014.

KOIWAI, A.; SUGIYAMA, J.; HIOKI, T. & NODA, S. “A  $^7\text{Li}$  nuclear magnetic resonance study on spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ ”. *J. Power Sources*, **68**: 637, 1997.

- KOMOBA, S.; TSUCHIKAWA, T.; ATSUSHI, O.; YABUUCHI, N.; NAKAGAWA, D. & TOMITA, M. "Nano-structured birnessite prepared by electrochemical activation of manganese(III)-based oxides for aqueous supercapacitors". *Electrochim. Acta*, **59**: 455, 2012.
- KOSOVA, N. V.; ASANOV, N. F.; DEVYATKINA, E. T. & AVVAKUMOV, E. G. "State of Manganese Atoms during the Mechanochemical Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ". *Solid State Chem.*, **146**: 199, 1999.
- KOSOVA, N. V.; UVAROV, I. P.; DEVYATKINA, E. T. & AVVAKUMOV, E. G. "Mechanochemical synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode material for lithium batteries". *Solid State Ionics*, **135**: 107, 2000
- KRISHINAKUMAR, T.; PINNA, N.; KUMARI, K. P.; PERUMAL, K. & JAYAPRAKASH, R. "Microwave-assisted synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles". *Mater. Lett.*, **62**: 3437, 2008.
- KRISHINAKUMAR, T.; JAYAPRAKASH, R.; PINNA, N.; SINGH, V. N.; MEHTA, B. R. & PHANI, A. R. "Microwave-assisted synthesis and characterization of flower shaped zinc oxide nanostructures". *Mater. Lett.*, **63**: 242, 2009a.
- KRISHINAKUMAR, T.; JAYAPRAKASH, R.; PARTHIBAVARMAN, M.; PHANI, A. R.; SINGH, V.N. & MEHTA, B.R. "Microwave-assisted synthesis and investigation of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles". *Mater. Lett.*, **63**: 896, 2009b.
- LAURINDO, E. A.; AMARAL, F. A.; SANTOS, M.; FERRACIN, L. C.; BOCCHI, N. & ROCHAFILHO, R. C. "Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio". *Quim. Nova*, **22**: 600, 1999.
- LEE Y.-S.; KUMADA, N. & YOSHIO, M. "Synthesis and characterization of lithium aluminum-doped spinel ( $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ) for lithium secondary battery". *J. Power Sources*, **96**: 376, 2001.
- LEE, K. S.; MYUNG, S. T.; PRAKASH, J.; YASHIRO, H. & SUN, Y. K. "Optimization of microwave synthesis of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  as a positive electrode material for lithium batteries". *Electrochim. Acta*, **53**: 3065, 2008.
- LEE, J.W.; HALL, A. S, KIM J.-D. & MALLOUK, T.-E. "A Facile and Template-Free Hydrothermal Synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Nanorods on Graphene Sheets for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability". *Chem. Mater.*, **24**: 1158, 2012.

LEVI, E.; LEVI, M. D.; SALITRA, G.; AURBACH, D.; OESTEN, R. HEIDER, U. & HEIDER, L. “In situ XRD study of Li deintercalation from two different types of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel”. *Solid State Ionics*, **126**: 109, 1999.

LI, P.; NAN, C.; WEI, Z.; LU, J.; PENG, Q. & LI, Y. “ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Nanocrystals: Facile Synthesis, Controlled Assembly, and Application”. *Chem. Mater.*, **22**: 4232, 2010.

LI, L.; HE, M.; ZHANG, A. & ZHOU, J. “A study on non-isothermal kinetics of the thermal decompositions of  $\beta$ -manganese dioxide”. *Thermochim. Acta*, **523**: 207, 2011.

LI, D.; MENG, F.; YAN, X.; YANG, L.; HENG, H. & ZHU, Y. “One-pot hydrothermal synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanorods grown on Ni foam for high performance supercapacitor applications”. *Nanoscale Res. Lett.*, **8**: 1, 2013.

LI, L.; SENG, K. H.; LIU, H.; NEVIRKOVETS, I. P. & Guo, Z. “Synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -anchored graphene sheet nanocomposites via a facile, fast microwave hydrothermal method and their supercapacitive behavior”. *Electrochim. Acta*, **87**: 801, 2013.

LI, W.; YING, J.; WAN, C.; JIANG, C.; GAO, J. & TANG, C. “Preparation and characterization of  $\text{LiFePO}_4$  from  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  under different microwave heating conditions”. *J Solid State Electrochem*, **11**: 799, 2007.

LINDEN, D. & REDDY, T. B. *Handbook of batteries*. 3<sup>rd</sup> ed. New York, McGraw-Hill, 2002. cap. 22.

LIU, H.; CHENG, C.; ZONGQIUHU & ZHANG, K. “The effect of ZnO coating on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cycle life in high temperature for lithium secondary batteries”. *Mater. Chem. Phys.*, **101**: 276, 2007.

LIU, B.-S.; WANG, Z.-B.; ZHANG, Y.; YU, F.-D.; XUE, Y.; KE, K. & LI, F.-F. “Preparation of submicrocrystal  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  used  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  as precursor and its electrochemical performance for lithium ion battery”. *J. Alloys Compd.*, **622**: 902, 2015.

LIU, C.-L.; CHANG, K.-H.; HU, C.-C. & WEN, W.-C. “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /reduced graphene oxide composites for high power supercapacitors”. *J. Power Sources*, **217**: 184, 2012.

LIU, H.; HU, C.; ZHU, X.; HAO, H.; LUO, J.; ZHOU, J. & OUYANG, S. “Solid chemical reaction in microwave and millimeter-wave fields for the synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  compound”. *Mater. Chem. Phys.*, **88**: 290, 2004.

- LIU, Q.; YU, L. & WANG, H. “Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with an enhanced performance by mixed liquid and mechanical activations”. *J. Alloys Compd.*, **486**: 886, 2009.
- LIU, Z.; YU, A. & LEE, J.Y. “Cycle life improvement of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode in rechargeable lithium batteries”. *J. Power Sources*, **74**: 228, 1998.
- LU, C. H. & LIN, S. W. “Emulsion-derived lithium manganese oxide powder for positive electrodes in lithium-ion batteries”. *J. Power Sources*, **93**: 14, 2001.
- MALANKAR, H.; UMARE, S. S.; SINGH, K. & SHARMA, M. “Chemical composition and discharge characteristics of  $\gamma\text{-MnO}_2$  prepared using manganese ore”. *J. Solid State Electrochem.*, **14**: 71, 2010.
- MANTHIRAM, A. “Materials aspects: an overview” IN: *Lithium Batteries Science and Technology*. NAZRI, G. A. D. & PISTOIA, G.(Eds.). 3<sup>rd</sup> ed. New York, Springer, 2009. p. 3-41.
- MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D.E.; LOUËR, D. & SCARDI, P. “Rietveld refinement guidelines”. *J. Appl. Cryst.*, **32**: 36, 1999
- MASASHI, H.; KATAYAMA, K.; AZUMA, Y., YUKAWA, M. & SUHARA, M. “Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material by microwave processing”. *J. Power Sources*, **119**: 258, 2003.
- MATEYSHINA, Y. G.; LAFONT, U.; UVAROV, N. F. & KELDER, E. M. “Physical and electrochemical properties of iron-doped lithium–manganese-spinels prepared by different methods”. *Solid State Ionics*, **179**: 192, 2008.
- Microwave processing of materials. Committee on microwave processing of materials. Washington, National Academy Press, 1994. cap. 2.
- MOLENDÁ, M.; DZIEMBAJ, R.; PODSTAWKA, E.; LASOCHA, W. & PRONIEWICA, L. M. “Influence of sulphur substitution on structural and electrical properties of lithium-manganese spinels”. *J. Phys. Chem. Solids*, **67**: 1347, 2006.
- MURALI, K. R.; SARAVANAN, T. & JAYACHANDRAN, M. “Synthesis and characterization of copper substituted lithium manganate spinels. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **19**: 533, 2008.
- MYUNG, S.-T.; LEE, K.-S.; KIM, D.-W.; SCROSATI, B. & SUN, Y.-K. “Spherical core-shell  $\text{Li}[(\text{Li}_{0.05}\text{Mn}_{0.95})_{0.8}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_{0.2}]_2\text{O}_4$  spinels as high performance cathodes for lithium batteries”. *Energy Environ. Sci.*, **4**: 935, 2011.

- NAKAMURA, T. & KAJIYAMA, A. “Synthesis of Li–Mn spinel oxide using  $Mn_2O_3$  particles”. *Solid State Ionics*, **124**: 45, 1999.
- NAKAYAMA, M., WATANABE, K., IKUTA, H., UCHIMOTO, Y. & WAKIHARA, M. “Grain size control of  $LiMn_2O_4$  cathode material using microwave synthesis method”. *Solid State Ionics*, **124**: 35, 2003.
- OGATA, A.; SHIMIZU, T. & KOMOBA, S. “Crystallization of  $LiMn_2O_4$  observed with high temperature X-ray diffraction”. *J. Power Sources*, **174**: 756, 2007.
- OHZUKU, T.; TARI, I. & HIRAI, T. “Thermal gravimetric studies of manganese dioxide”. *Electrochim. Acta*, **27**: 1049, 1982.
- ORERA, A.; PEÑA, J. I.; SERRANO-ZABALETA, S.; LARREA, A. & ORERAR, V. M. “Fibrillar  $Mn_3O_4$ – $YMnSz$  well-ordered eutectics with potential functional applications”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**: 909, 2015.
- PASCUAL, L.; PERÉZ-REVENGA, M. L.; ROJAS, R. M.; ROJO, J. M. & AMARILLA, J. M. “Lithium-deficient  $Li_YMn_2O_4$  spinels ( $0.9 \leq Y < 1$ ): Lithium content, synthesis temperature, thermal behaviour and electrochemical properties”. *Electrochim. Acta*, **51**: 3193, 2006.
- PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T. & THONGTEM, S. “Microwave-assisted synthesis of ZnO nanostructure flowers”. *Mater. Lett.*, **63**: 1224, 2009.
- PISTOIA, G.; ANTONINI, A.; ZANE, D. & PASQUALI, M. “Synthesis of Mn spinels from different polymorphs of  $MnO_2$ ”. *J. Power Sources*, **56**: 37, 1995.
- PRABU, M.; REDDY, M. V.; SELVASEKARAPANDIAN, S. M.; SUBBARAO, G. V. & CHOWDARI, B. V. R. “(Li, Al)-co-doped spinel,  $Li(Li_{0.1}Al_{0.1}Mn_{1.8})O_4$  as high performance cathode for lithium ion batteries”. *Electrochim. Acta*, **88**: 745, 2013.
- PREISLER, E. “Growth of electrodeposited manganese dioxide from a suspension bath”. *J. Appl. Electrochem.*, **19**: 540, 1989.
- QING, C.; BAI, Y.; YANG, J. & ZHANG, W. “Enhanced cycling stability of  $LiMn_2O_4$  cathode by amorphous  $FePO_4$  coating”. *Electrochim. Acta*, **56**: 6612, 2011.

- QUAN, Z.; OHGUCHI, S.; KAWASE, M.; TANIMURA, H. & SONOYAMA, N. "Preparation of nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film by electrodeposition method and its electrochemical performance for lithium battery". *J. Power Sources*, **244**: 375, 2013.
- RAGUPATHY, P., VASAN, H. N & MUNICHANDRAIAH, N. "Microwave driven hydrothermal synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticles as cathode material for Li-ion batteries". *Mater. Chem. Phys.*, **120**: 870, 2010.
- RAJ, B. G. S.; ASIRI, A. M.; WU, J. J. & ANANDAN, S. "Synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles via chemical precipitation approach for supercapacitor application". *J. Alloys Compd.*, **636**: 234, 2015a.
- RAJ, B. G. S.; RAMPRASAD, R. N. R.; ASIRI, A. M.; Wu, J. J. & ANANDAN, S. "Ultrasound assisted synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles anchored graphene nanosheets for supercapacitor applications". *Electrochimica Acta*, **156**: 127, 2015b.
- RAJA, M. W., MAHANTY, S. & BASU, R. N. "Multi-faceted highly crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes synthesized by a novel carbon exo-templating method". *Solid States Ionics*, **180**: 1261, 2009.
- RAMANA, C. V.; MASSOT, M. & JULIEN, C. M. "XPS and Raman spectroscopic characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinels". *Surf. Interface Anal.*, **37**: 412, 2005.
- REDDY, M. V.; MANOHARAN, S. S.; JOHN, J.; SINGH, B; RAO, G. V. S.; & CHOWDARI, B. V. R. "Synthesis, Characterization, and Electrochemical Cycling Behavior of the Ru-Doped Spinel,  $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x]\text{O}_4$  ( $x=0, 0.1, \text{ and } 0.25$ ). *J. Electrochem. Soc.*, **156**: A652, 2009.
- RUETSCHI, P. & GIOVANOLI, R. "Cation vacancies in  $\text{MnO}_2$  and their influence on electrochemical reactivity". *J. Electrochem. Soc.*, **135**: 2663, 1988.
- RUETSCHI, P. "Cation-Vacancy Model for  $\text{MnO}_2$ ". *J. Electrochem. Soc.*, **131**: 2737, 1984.
- SHANNON, R. D. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides" *Acta. Cryst. A*, **32**: 751, 1976.
- SHIN, Y. & MANTHIRAM, A. "Influence of microstructure on the electrochemical performance of  $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{O}_4$  spinel cathodes in rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources*, **126**: 169, 2004.

- SINHA, N. N. & MUNICHANDRAIAH, N. “Synthesis and characterization of submicron size particles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by microemulsion route”. *J. Solid State Electrochem.*, **12**: 1619, 2008.
- SCHOONMAN, J.; TULLER, H. L. & KELDER, E. M. “Defect chemical aspects of lithium-ion battery cathodes”. *J. Power Sources*, **81**: 44, 1999.
- SILVA, J. P. “Síntese assistida por microondas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , caracterização e testes como catodo para dispositivos de armazenamento de energia”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de Mestrado, 81 p.
- SILVA, J. P.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. & ROCHA-FILHO, R. C. “Practical microwave-assisted solid-state synthesis of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Solid State Ionics*, **268**: 42, 2014.
- SINGHAL, R., DAS, S. R.; TOMAR, D. M.; OVIDEO, O.; NIETO, S.; MELGAREJO, R. E.; & KATIYAR, R. S. “Synthesis and characterization of Nd doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode for Li-ion rechargeable batteries”. *J. Power Sources*, **164**: 857, 2007.
- SOIRON, S.; ROUGIER, A.; AYMARD, L & TARASCOM, J. M. “Mechanochemical synthesis of Li-Mn-O spinels positive electrode for lithium batteries”. *J. Power Sources*, **97**: 402, 2001.
- SON, J. T. & KIM, H. G. “New investigation of fluorine-substituted spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$  by using sol-gel process”. *J. Power Sources*, **147**: 220, 2005.
- SONG, M. Y.; SHON, M. S. & PARK, H. R. “Cycling performance of  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  prepared by the solid-state reaction”. *Russ. J. Electrochem.*, **47**: 1363, 2011.
- STROBEL, P.; LE CRAS, F.; SEGUIN, L.; ANNE, M. & TARASCON, J. M.C. “Oxygen Nonstoichiometry in Li-Mn-O Spinel Oxides: A Powder Neutron Diffraction Study”. *J. Solid State Chem.*, **135**: 1, 1998.
- STROBEL, P.; ROUSSE, G.; IBARRA-PALOS, A. & MASQUELIER, C. “Disproportionation of stoichiometric  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  on annealing in oxygen”. *J. Solid State Chem.*, **177**: 1, 2004.
- SONG, G. M., XU, Z. M., WANG, Y. J. & ZHOU, Y. “Synthesis and electrochemical characterization of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$  powders prepared by mechanical alloying and rotary heating”. *Electrochem. Comm.*, **5**: 907, 2003.

SUGIYAMA, J.; ATSUMI, T.; HIOKI, T.; NODA, S. & KAMEGASHIRA, N. “Nonstoichiometry and defect structure of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$ ”. *J. Power Sources*, **68**: 641, 1997.

TARASCON, J. M.; RECHAM, N.; ARMAND, M.; CHOTARD, J. N.; BARPANDA, P.; WALKER, W. & DUPONT, L. “The  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$  system materials and electrochemical aspects”. *J. Power Sources*, **54**: 103, 1995.

TARASCON, J. M.; COOWAR, F.; AMATUCI, G.; SHOKOOHI, F. K. & GUYOMARD, D. G. “Hunting for Better Li-Based Electrode Materials via Low Temperature Inorganic Synthesis”. *Chem. Mater.*, **22**: 724, 2010.

VANGARI, M.; PRYOUR, T. & JIANG, L. “Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods”. *J. Energy Eng.* **139**: 72, 2013.

WANG, G.; ZHANG, L. & ZHANG, J. “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors”. *Chem. Soc. Rev.*, **41**: 797, 2012.

WANG, H.; LI, Z.; YANG, J.; LI, Q. & ZHONG, X. “A novel activated mesocarbon microbead(aMCMB)/ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  composite for electrochemical capacitors in organic electrolyte”. *J. Power Sources*, **194**: 1218, 2009.

WANG, Y.; SHAO, X.; XU, H.; XIE, M.; DENG, S.; WANG, H.; LIU, J. & YAN, H. “Facile synthesis of porous  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spheres as cathode materials for high-power lithium ion batteries”. *J. Power Sources*, **226**, 140, 2013.

WEI, Y. J.; YAN, Y.; WANG, C. Z.; XU, X. G.; WU, F. & CHEN, G. “Effects of Ni Doping on  $[\text{MnO}_6]$  Octahedron in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ”. *J. Phys. Chem. B*, **108**: 18547, 2004.

WHITFIELD, P. & S.; DAVIDSON, I. J. Microwave Synthesis of  $\text{Li}_{1.025}\text{Mn}_{1.975}\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$  ( $x = 0.05, 0.15$ ;  $y = 0.05, 0.1$ ). *J. Electrochem. Soc.*, **147**: 4476, 2000.

WU, C.; WANG, Z.; WU, F.; CHEN, L. & HUANG, X. “Spectroscopic studies on cation-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium ion batteries”. *Solid State Ionics*, **144**: 277, 2001.

WU, T.-H.; CHU, Y.-H.; HU, C.-C. & HARDWICK, L. J. “Criteria appointing the highest acceptable cell voltage of asymmetric supercapacitors”. *Electrochem. Commun.*, **27**: 81, 2013.

- WU, Y.; LIU, S.; WANG, H.; WANG, X.; ZHANG, X. & JIN, G. “A novel solvothermal synthesis of  $Mn_3O_4$ /graphene composites for supercapacitors”. *Electrochim. Acta*, **90**: 210, 2013.
- XIA, A. & YOSHIO, M. “Spinel cathode materials for lithium-ion batteries” IN: *Lithium Batteries Science and Technology*. NAZRI, G. A. D. & PISTOIA, G.(Eds.). 3<sup>rd</sup> ed. New York, Springer, 2009. p. 362-380.
- XIA, H.; MENG, Y. S.; YUAN, G.; CUI, C. & LU, L. “A Symmetric  $RuO_2/RuO_2$  Supercapacitor Operating at 1.6 V by Using a Neutral Aqueous Electrolyte”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **15(4)**: A60, 2012.
- XIA, Y.; KUMADA, N. & YOSHIO, M. “Enhancing the elevated temperature performance of Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells by reducing LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> surface area”. *J. Power Sources*, **90**: 135, 2000.
- XIANG, M.; YE, L.; PENG, C.; ZHONG, L.; BAI, H.; SU, C. & GUO, J. “Study on the electrochemical performance of high-cycle  $LiMg_{0.08}Mn_{1.92}O_4$  cathode material prepared by a solid-state combustion synthesis”. *Ceram. Int.*, **40**: 10839, 2014.
- XIAO, Y.; CAO, Y.; GONG, Y.; ZHANG, A.; ZHAO, J.; FANG, S.; JIA, D. & LI, F. “Electrolyte and composition effects on the performances of asymmetric supercapacitors constructed with  $Mn_3O_4$  nanoparticles–graphene nanocomposites”. *J. Power Sources*, **246**: 926, 2014.
- XIE, J.; KOHNO, K.; MATSUMURA, T.; IMANISHI, N.; HIRANO, A.; TAKEDA, Y. & YAMAMATO, O “Li-ion diffusion kinetics in  $LiMn_2O_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition. *Electrochimica Acta*, **54**: 376, 2008.
- XU, C.; WEI, C.; LI, B.; KANG, F. & GUAN, Z. “Charge storage mechanism of manganese dioxide for capacitor application: Effect of the mild electrolytes containing alkaline and alkaline-earth metal cations”. *J. Power Sources*, **196**: 7854, 2011.
- XU, C. Q.; TIAN, Y. W.; ZHAI, Y. C. & LIU, L. Y. “Influence of  $Y^{3+}$  doping on structure and electrochemical property of the  $LiMn_2O_4$ ”. *Mater. Chem. Phys.*, **98**: 532, 2006.
- YAN, H.; HUANG, X.; LU, Z., HUANG, H.; XUE, R. & CHEN, L. “Microwave synthesis of  $LiCoO_2$  cathode materials”. *J. Power Sources*, **68**: 530, 1997.

YAN, H.; HUANG, X.; & CHEN, L. “Microwave synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials”. *J. Power Sources*, **81**: 647, 1999.

YAN, D.; CHENG, S.; ZHUO, R. F.; CHEN, J.T.; FENG, J.J.; FENG H.T.; LI, H.J.; WU, Z.G.; WANG, J. & YAN, P.X. “Nanoparticles and 3D sponge-like porous networks of manganese oxides and their microwave absorption properties”. *Nanotechnology*, **20**: 105706, 2009.

YANG, J.; YANG, X.; ZHONG, Y. L. & YING, J. Y. “Porous  $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanocomposites for electrochemical energy storage”. *Nano Energy*, **13**: 702, 2015.

YANG, L.-X.; LIANG, Y.; CHEN, H.; MENG, Y.-F. & JIANG, W. “Controlled synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and  $\text{MnCO}_3$  in a solvothermal system”. *Mater. Res. Bull.*, **44**: 1753, 2009.

YANG, R. B.; LIANG, W. F. & LIN, C. K.” Electromagnetic characteristics of manganese oxide-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles at 2-18 GHz”. *J. Appl. Phys.*, **109**: 07D722, 2011.

YANG, Y.; XIE, C.; RUFFO, R.; PENG, H. KIM, D. K.; & CUI, Y. “Single Nanorod Devices for Battery Diagnostics: A Case Study on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ”. *Nano Lett.*, **9**: 4109, 2009.

YIN, H. M. “Regularity of weak solution to Maxwell’s equations and applications to microwave heating”. *J. Differential Equations*, **200**: 137, 2004.

YOUSEFI, T.; GOLIKAND, A. N.; MASHHADIZADEH, M. H. & AGHAZADEH, M. “High temperature and low current density synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  porous nano spheres: Characterization and electrochemical properties”. *Curr. Appl. Phys.*, **12**: 544, 2012.

YUAN, A.; TIAN, L., Xu, W. & Wang, Y. Al-doped spinel  $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte”. *J. Power Sources* **195**, 5032–5038 (2010).

ZAHEENA C. N.; NITHYA, C.; THIRUNAKARAN, R.; IVASHANMUGAM, A. & GOPUKUMAR, S. “Microwave assisted synthesis and electrochemical behaviour of  $\text{LiMg}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$  for lithium rechargeable batteries”. *Electrochim. Acta*, **54**: 2877, 2009.

ZHANG, B.; LI, J.; SUN, J.; ZHANG, S.; ZHAI, H. & DU, Z. “Nanometer silicon carbide powder synthesis and its dielectric behavior in the GHz range” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**: 93, 2002.

ZHANG, H.; LIU, D.; ZHANG, X.; ZHAO, C. & XU, Y. “Microwave synthesis of  $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  and electrochemical performance at elevated temperature for lithium-ion batteries”. *J. Solid State Electrochem.*, **18**: 569, 2014a.

ZHANG, H.; XU, Y.; LIU, D.; ZHANG, X. & ZHAO, C. “Structure and Performance of Dual-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials Prepared via Microwave Synthesis Method”. *Electrochimica Acta*, **125**: 225, 2014b.

ZHANG, X.; SUN, X.; CHEN, Y.; ZHANG, D. & MA, Y. “One-step solvothermal synthesis of graphene/ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanocomposites and their electrochemical properties for supercapacitors”. *Mater. Lett.*, **68**: 336, 2012.

ZHAO, Y.; RAN, W.; XIONG, D.-B.; ZHANG, L.; XU, J. & GAO, F. “Synthesis of Sn-doped  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$  nanocomposites as supercapacitor electrodes with remarkable capacity retention”. *Mater. Lett.*, **118**: 80, 2014.

ZHENG, C.-H.; LIU, X.; WU, Z.-F.; CHEN, Z.-D. & FANG, D.-L. “Excellent electrochemical performance of porous nanoparticles-constructed granule  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  derived from a highly reactive  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ”. *Electrochimica Acta*, **111**: 192, 2013.

ZHENG, C.-H.; WU, Z.-F.; LI, J.-C.; LIU, X. & FANG, D.-L. “Synthesis and electrochemical performance of a  $\text{LiMn}_{1.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_4$  shell/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  core cathode material”. *Ceram. Int.*, **40**: 8455, 2014.

ZHU, L.; ZHANG, S.; CUI, Y.; SONG, H. & CHEN, X. “One step synthesis and capacitive performance of graphene nanosheets/ $\text{Mn}_3\text{O}_4$  composite”. *Electrochimica Acta*, **89**: 18, 2013.

## APÊNDICES

### A.1 – Resumo dos resultados da análise termogravimétrica do $\text{MnO}_2$

A análise termogravimétrica foi empregada na determinação da quantidade de Mn presente no DME,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . A **Fig. A.1** apresenta os termogramas obtidos em triplicata para o DME. Além da quantidade de Mn, foi possível determinar a quantidade de água ligada física e quimicamente ao material.

A 400 °C considera-se que toda água presente no DME é liberada na forma de vapor. Deste modo, é possível considerar que  $f_m(\text{H}_2\text{O})$  corresponde à diferença entre  $f_m(T_{\text{inicial}})$  e  $f_m(400\text{ °C})$ . Como  $f_m(T_{\text{inicial}})$  é igual a 1, então:

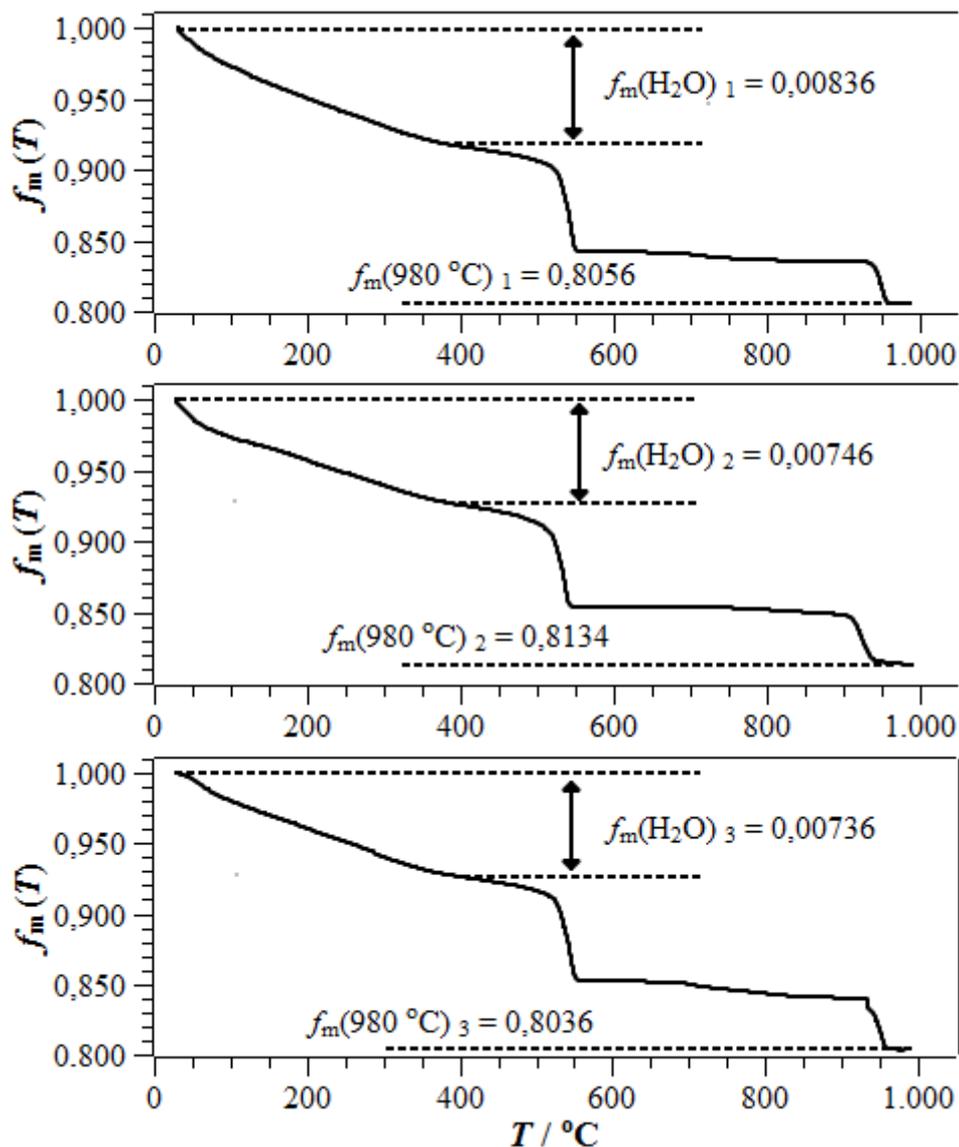
$$f_m(\text{H}_2\text{O}) = 1 - f_m(400\text{ °C})$$

Para realizar o cálculo da fração mássica de Mn no  $\text{MnO}_2$  ( $f_m(\text{Mn})$ ), o parâmetro utilizado foi  $f_m(980\text{ °C})$ , pois nesta temperatura todo o material é convertido a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , que é um composto estável e de estequiometria bem definida. Sendo assim,  $f_m(\text{Mn})$  é obtida realizando o seguinte cálculo:

$$f_m(\text{Mn}) = f_m(980\text{ °C}) \cdot \frac{3 \cdot MM(\text{Mn})}{MM(\text{Mn}_3\text{O}_4)} = f_m(980\text{ °C}) \cdot \frac{3 \cdot 54,94\text{ g mol}^{-1}}{228,82\text{ g mol}^{-1}}$$

$$f_m(\text{Mn}) = f_m(980\text{ °C}) \cdot 0,7203$$

Os valores de  $f_m(\text{H}_2\text{O})$  e  $f_m(\text{Mn})$  são apresentados na **Tabela A.1**. A análise realizada em triplicata forneceu valores médios para ambas as grandezas, que também estão presentes na referida tabela.



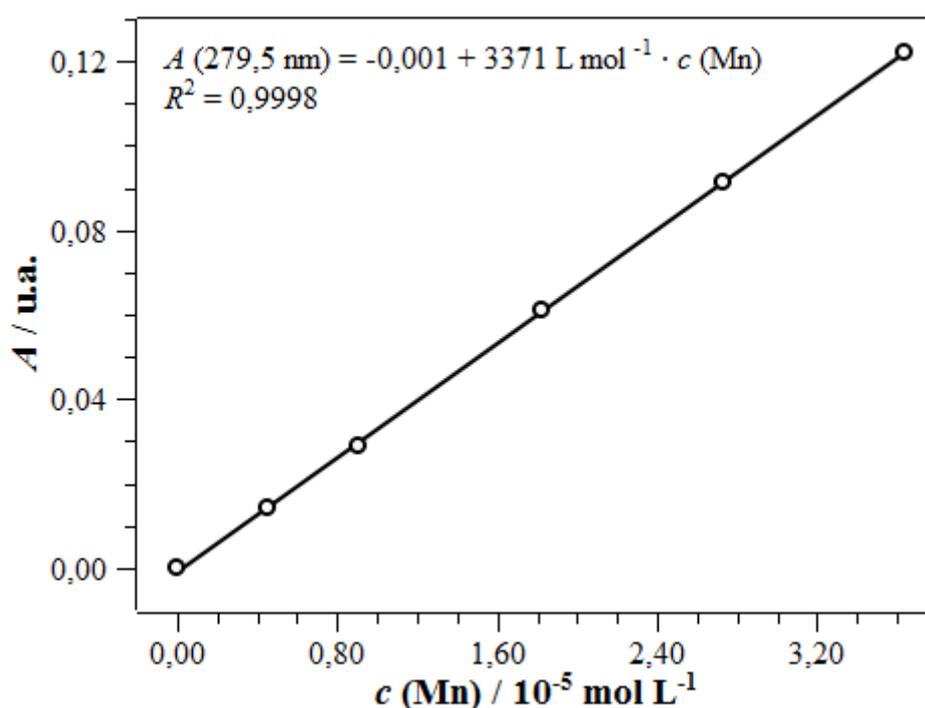
**Figura A.1** – Termogramas utilizados na determinação da quantidade de Mn presente no DME, obtidos em atmosfera estática a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

**Tabela A.1** – Resultados de fração mássica de Mn e  $\text{H}_2\text{O}$ , obtidos para diferentes amostras de  $\text{MnO}_2$  eletroquímico utilizando termogravimetria.

Amostra	$f_m(\text{H}_2\text{O})$	$f_m(\text{Mn})$	$f_m(\text{H}_2\text{O})_{\text{média}}$	$f_m(\text{Mn})_{\text{média}}$
1	0,0836	0,580		
2	0,0746	0,583	$0,0746 \pm 0,0055$	$0,5803 \pm 0,0037$
3	0,0736	0,586		

## A.2 – Resumo dos resultados da análise por espectrometria de absorção atômica (EAA)

A EAA foi utilizada para a confirmação dos valores de  $f_m$  (Mn), obtidos por termogravimetria para o DME,  $Mn_2O_3$  e  $Mn_3O_4$ ; para a determinação do número de oxidação do Mn ( $N_{ox}$  (Mn)) presente no  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  e  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados; e também para a análise dos materiais de eletrodo, empregados nas caracterizações eletroquímicas. Todas as amostras foram analisadas de uma só vez, deste modo, apenas uma curva analítica para o Mn foi construída e utilizada, sendo a mesma apresentada na **Fig. A.2**. Como esperado pela lei de Lambert-Beer, a absorbância apresenta uma relação linear com a concentração do Mn. O gráfico da **Fig. A.2** apresenta excelente coeficiente de correlação linear ( $R^2 = 0,9998$ ) para a equação de reta obtida pelo ajuste linear dos pontos experimentais, também contida na figura.



**Figura A.2** – Curva analítica utilizada nas análises por EAA do DME,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , e  $LiMn_2O_4$  e seus derivados dopados.

A quantidade de Mn é calculada usando a equação da reta e levando em consideração as diluições realizadas com as amostras. Para isto, o seguinte cálculo deve ser realizado:

$$c(\text{Mn}) \cdot V_b = c_p(\text{Mn}) \cdot V_p \Rightarrow \frac{(A + 0,001) \text{ mol L}^{-1}}{3371} \cdot V_b = \frac{n(\text{Mn})}{V} \cdot V_p$$

Neste cálculo,  $c(\text{Mn})$  corresponde à concentração de Mn no balão volumétrico onde foi diluída a amostra e  $V_b$  é o volume deste balão;  $c_p(\text{Mn})$  é a concentração do Mn no volume pipetado e  $V_p$  corresponde a este volume;  $A$  é absorvância medida na análise por EAA;  $n(\text{Mn})$  é a quantidade de Mn nas amostras; e por fim  $cf_d$  corresponde ao coeficiente de diluição dado pela razão entre  $V_b$  e  $V_p$ . Para todos os experimentos, o volume de solução de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $V$ ), utilizada para abertura das amostras, era igual a 50 mL (0,050 L).

$$\frac{(A + 0,001) \text{ mol L}^{-1}}{3371} \cdot V_b = \frac{n(\text{Mn})}{V} \cdot V_p \Rightarrow \frac{(A + 0,001) \text{ mol L}^{-1}}{3371} \cdot \frac{V_b}{V_p} = \frac{n(\text{Mn})}{0,050 \text{ L}}$$

$$n(\text{Mn}) = cf_d \cdot \frac{(A + 0,001) \cdot 0,050}{3371} \text{ mol}$$

Em todas as análises as amostras foram diluídas em balão volumétrico de 50 mL, assim  $V_b$  manteve-se constante e igual a 50 mL. Já  $V_p$  variou de acordo com o material em análise, sendo igual 0,350 mL para o  $\text{MnO}_2$ , 0,170 mL para  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 0,150 mL para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e 0,300 mL para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus derivados dopados. Sendo assim, os coeficientes de diluição para os respectivos materiais são 143 (50 / 0,350), 294 (50 / 0,170), 333 (50 / 0,150) e 167 (50 / 0,300). Os resultados da análise por EAA estão resumidos na **Tabela A.2**.

**Tabela A.2** – Resumo dos resultados obtidos para os materiais analisados por EAA.

<b>Material</b>	<b>Amostra</b>	<b><i>m</i> / g</b>	<b><i>A</i> / u.a</b>	<b><i>n</i>(Mn) / mol</b>
<b>MnO<sub>2</sub> (DME)</b>	1	0,0111	0,049	1,07.10 <sup>-4</sup>
	2	0,0110	0,053	1,14.10 <sup>-4</sup>
	3	0,0113	0,055	1,18.10 <sup>-4</sup>
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1	0,0204	0,056	2,48.10 <sup>-4</sup>
	2	0,0200	0,057	2,52.10 <sup>-4</sup>
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	1	0,0231	0,057	2,88.10 <sup>-4</sup>
	2	0,0242	0,061	3,06.10 <sup>-4</sup>
<b>LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1	0,0153	0,068	1,70.10 <sup>-4</sup>
	2	0,0149	0,065	1,63.10 <sup>-4</sup>
<b>LiMn<sub>1,98</sub>Al<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub>S<sub>0,02</sub></b>	1	0,0145	0,064	1,60.10 <sup>-4</sup>
	2	0,0170	0,073	1,83.10 <sup>-4</sup>
<b>LiMn<sub>1,98</sub>Ga<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub>S<sub>0,02</sub></b>	1	0,0157	0,069	1,73.10 <sup>-4</sup>
	2	0,0169	0,074	1,85.10 <sup>-4</sup>
<b>LiMn<sub>1,90</sub>Al<sub>0,10</sub>O<sub>3,90</sub>S<sub>0,10</sub></b>	1	0,0154	0,065	1,63.10 <sup>-4</sup>
	2	0,0160	0,068	1,70.10 <sup>-4</sup>
<b>LiMn<sub>1,90</sub>Ga<sub>0,10</sub>O<sub>3,90</sub>S<sub>0,10</sub></b>	1	0,0162	0,064	1,60.10 <sup>-4</sup>
	2	0,0149	0,063	1,58.10 <sup>-4</sup>

O valor de  $f_m(\text{Mn})$ , para o DME,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  são dados pela razão entre a massa de átomos de Mn e a massa da amostra ( $m$ ) utilizada na análise.

$$f_m(\text{Mn}) = \frac{n(\text{Mn}) \cdot MM(\text{Mn})}{m} = \frac{n(\text{Mn}) \cdot 54,94 \text{ g mol}^{-1}}{m}$$

Com os valores de  $n(\text{Mn})$  e  $m$ , que estão na **Tabela A.2**, e usando a massa molar do Mn ( $54,94 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $f_m(\text{Mn})$  foi determinado para os referidos materiais, sendo o resultado apresentado na **Tabela A.3**.

**Tabela A.3** – Resultados de frações mássicas de Mn, obtidos para diferentes amostras de DME,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  utilizando EAA.

Material	Amostra	$f_m(\text{Mn})$	$f_m(\text{Mn})$ média
$\text{MnO}_2$ (DME)	1	0.530	$0,569 \pm 0,005$
	2	0.569	
	3	0.576	
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	1	0.692	$0,694 \pm 0,003$
	2	0.696	
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	1	0.685	$0,690 \pm 0,007$
	2	0.695	

### A.3 – Resumo dos resultados de espectrofotometria de absorção molecular (EAM)

A EAM, junto da EAA, foi utilizada na determinação do número de oxidação do Mn ( $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$ ) presente no  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , no  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e no  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e seus

derivados dopados. Usando esta técnica, foi possível determinar a quantidade de  $Fe^{2+}$  remanescente da solubilização dos materiais analisados. Na verdade, a EAM foi utilizada para quantificar o complexo  $[Fe(o-fen)_3]^{2+}$  formado pela reação entre os íons  $Fe^{2+}$  e a o-fen, como discutido no **item 4.3.2.2**.

Diferentemente da análise de Mn por EAA, as soluções contendo o complexo  $[Fe(o-fen)_3]^{2+}$  foram analisadas em dois grupos, o que exigiu a construção e utilização de duas curvas analíticas, contidas na **Fig. A.3**. O ajuste linear obtido para as curvas originam equações de retas ligeiramente diferentes, mas as duas apresentam excelentes  $R^2$  (vide **Fig. A.3**).

Como a estequiometria da reação de formação do complexo é 1:1, então:

$$c([Fe(o-fen)]^{2+}) = c(Fe^{2+})_R$$

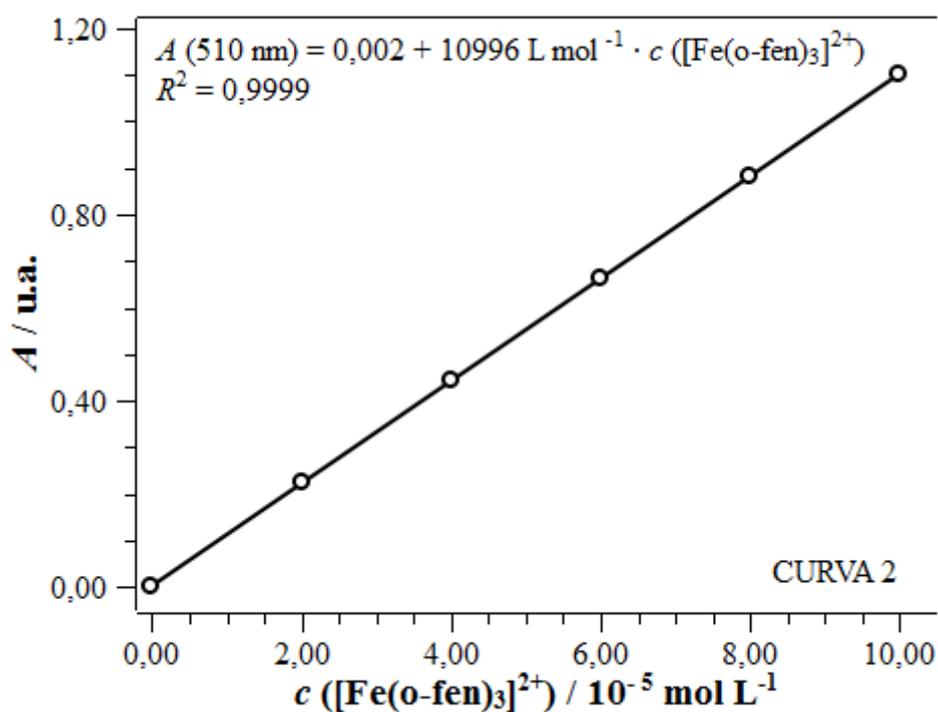
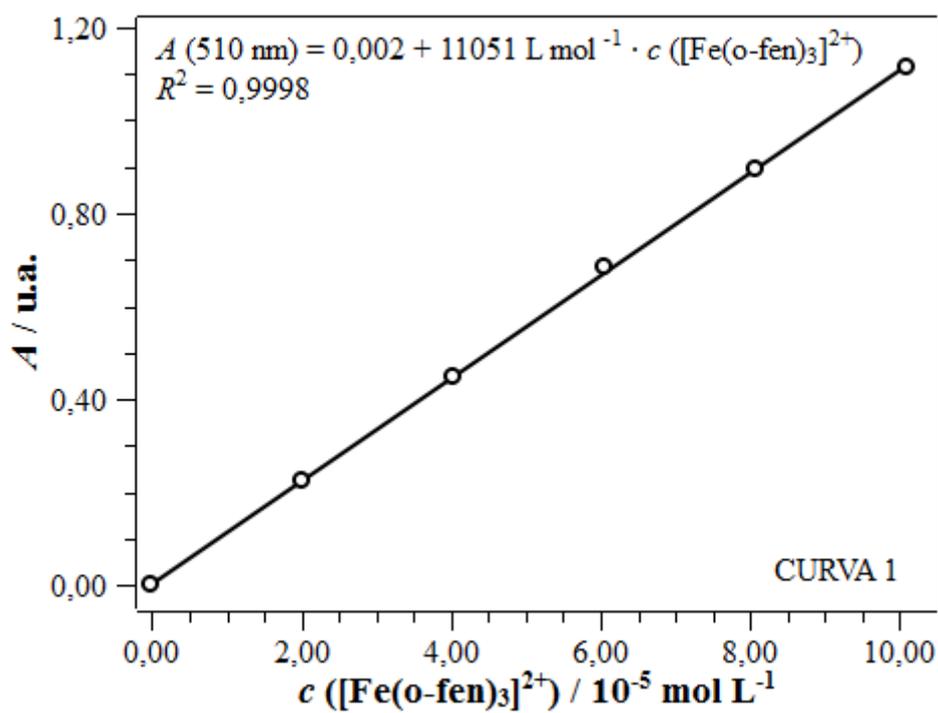
$$n([Fe(o-fen)]^{2+}) = n(Fe^{2+})_R$$

onde  $c(Fe^{2+})_R$  corresponde à concentração de  $Fe^{2+}$  remanescente após a dissolução das amostras. A quantidade de íons  $Fe^{2+}$  ( $n(Fe^{2+})_R$ ) remanescentes é calculada de maneira idêntica à utilizada na determinação do Mn, a única diferença reside no fato do volume pipetado de amostra ser igual a todos os materiais analisados (igual a 0,500 mL). Isto faz com que o fator de diluição seja o mesmo para todas as análises, sendo seu valor igual a 100 (50 / 0,500).

Como foram obtidas duas curvas analíticas, as expressões para o cálculo de  $n(Fe^{2+})_R$  foram:

$$\text{CURVA 1: } n(Fe^{2+})_R = 100 \cdot \frac{(A - 0,002) \cdot 0,050}{11051} \text{ mol}$$

$$\text{CURVA 2: } n(Fe^{2+})_{R_c} = 100 \cdot \frac{(A - 0,002) \cdot 0,050}{10996} \text{ mol}$$



**Figura A.3** – Curvas analíticas utilizadas nas análises por EAM, denominadas de CURVA 1 e CURVA 2.

Os resultados obtidos para os materiais analisados estão reunidos na **Tabela A.4**, onde também está indicado, para cada material, a curva analítica utilizada na obtenção dos referidos resultados.

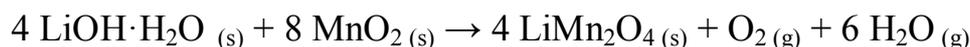
**Tabela A.4** – Resumo dos resultados obtidos para os materiais analisados por EAM.

<b>Material</b>	<b>Amostra</b>	<b>CURVA</b>	<b>A / u.a</b>	<b><math>n(\text{Fe}^{2+})_{\text{R}} / \text{mol}</math></b>
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1	1	0,577	$2,60 \cdot 10^{-4}$
	2	1	0,580	$2,61 \cdot 10^{-4}$
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	1	1	0,698	$3,15 \cdot 10^{-4}$
	2	1	0,688	$3,10 \cdot 10^{-4}$
<b>LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1	1	0,570	$2,50 \cdot 10^{-4}$
	2	2	0,578	$2,62 \cdot 10^{-4}$
<b>LiMn<sub>1,98</sub>Al<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub>S<sub>0,02</sub></b>	1	1	0,588	$2,65 \cdot 10^{-4}$
	2	1	0,499	$2,25 \cdot 10^{-4}$
<b>LiMn<sub>1,98</sub>Ga<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub>S<sub>0,02</sub></b>	1	1	0,562	$2,53 \cdot 10^{-4}$
	2	1	0,523	$2,36 \cdot 10^{-4}$
<b>LiMn<sub>1,90</sub>Al<sub>0,10</sub>O<sub>3,90</sub>S<sub>0,10</sub></b>	1	2	0,635	$2,88 \cdot 10^{-4}$
	2	2	0,602	$2,73 \cdot 10^{-4}$
<b>LiMn<sub>1,90</sub>Ga<sub>0,10</sub>O<sub>3,90</sub>S<sub>0,10</sub></b>	1	2	0,618	$2,80 \cdot 10^{-4}$
	2	2	0,652	$2,96 \cdot 10^{-4}$

#### A.4 – Cálculos das perdas de massas teóricas determinadas para as reações de formação do $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Para um melhor entendimento das reações químicas de formação do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , misturas contendo quantidades estequiométricas de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  e DME, ou de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  foram submetidas a análises termogravimétricas, realizadas com razão aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e em atmosfera de ar estática.

A reação proposta para a síntese do espinélio a partir de DME e hidróxido de lítio é:



Considerando a estequiometria da reação, as massas de reagentes e produtos podem ser calculadas:

$$m(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}) = 4 \text{ mol} \cdot 41,92 \text{ g mol}^{-1} = 167,7 \text{ g}$$

$$m(\text{MnO}_2) = 8 \text{ mol} \cdot 86,92 \text{ g mol}^{-1} = 695,4 \text{ g}$$

$$m(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 4 \text{ mol} \cdot 180,78 \text{ g mol}^{-1} = 723,12 \text{ g}$$

$$m(\text{O}_2) = 1 \text{ mol} \cdot 31,98 \text{ g mol}^{-1} = 31,98 \text{ g}$$

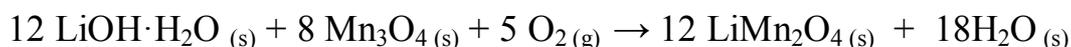
$$m(\text{H}_2\text{O}) = 6 \text{ mol} \cdot 17,99 \text{ g mol}^{-1} = 108,0 \text{ g}$$

Com estes valores de massas, a perda de massa teórica considerando a completa reação é calculada da seguinte forma:

$$pm_{\text{teórica}} = \frac{m(\text{O}_2) + m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}) + m(\text{MnO}_2)} \cdot 100\%$$

$$pm_{\text{teórica}} = \frac{(31,98 + 108,0)\text{g}}{(167,7 + 695,4)\text{g}} \cdot 100\% = 16,22\%$$

Já para a mistura entre o hidróxido de lítio e o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , a seguinte reação foi proposta:



Novamente de acordo com a estequiometria, as massas de produtos e reagentes envolvidas na reação acima são calculadas da seguinte maneira:

$$m(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 12 \text{ mol} \cdot 41,92 \text{ g mol}^{-1} = 503,0 \text{ g}$$

$$m(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 8 \text{ mol} \cdot 228,78 \text{ g mol}^{-1} = 1830,2 \text{ g}$$

$$m(\text{O}_2) = 5 \text{ mol} \cdot 31,98 \text{ g mol}^{-1} = 159,9 \text{ g}$$

$$m(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 12 \text{ mol} \cdot 180,78 \text{ g mol}^{-1} = 2169,4 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ mol} \cdot 17,99 \text{ g mol}^{-1} = 323,8 \text{ g}$$

A perda de massa teórica, considerando a completa reação entre  $\text{LiOH}$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , é dada por:

$$pm_{\text{teórica}} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) - m(\text{O}_2)}{m(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) + m(\text{Mn}_3\text{O}_4)} \cdot 100\%$$

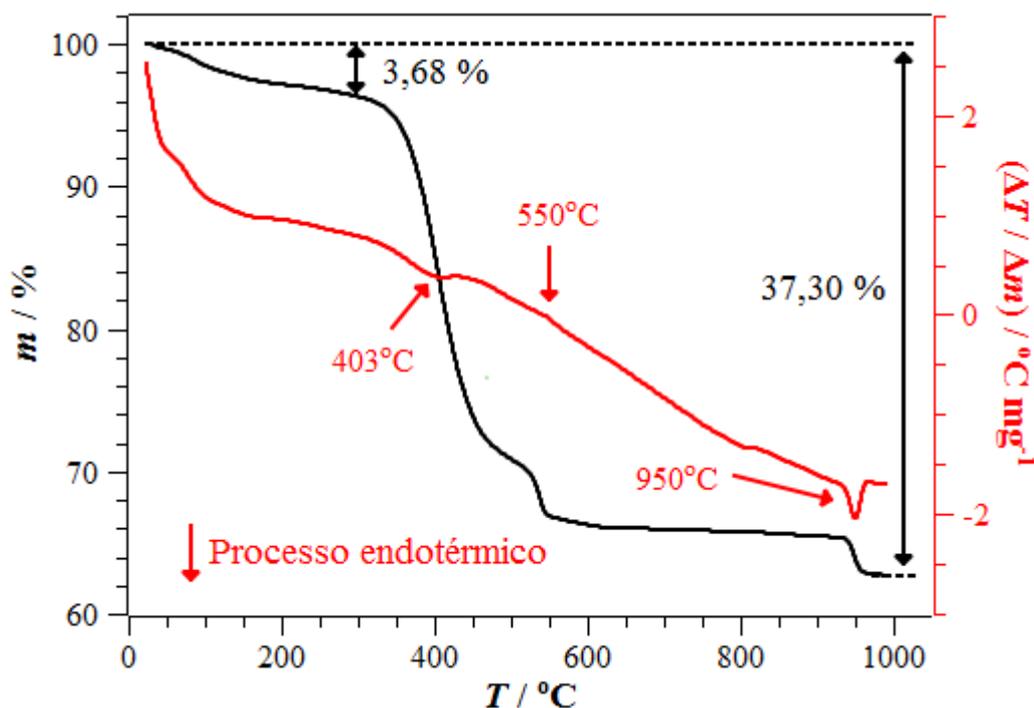
$$pm_{\text{teórica}} = \frac{(323,8 - 159,9)\text{g}}{(503,0 + 1830,2)\text{g}} \cdot 100\% = 7,02\%$$

## **A.5 – Análise termogravimétrica do $\text{MnCO}_3$ e difratográfica do $\text{Mn}_3\text{O}_4$ sintetizado a partir do $\text{MnCO}_3$**

O  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pode ser obtido pela decomposição térmica do  $\text{MnCO}_3$ , que pode ser realizada por intermédio da radiação de micro-ondas. Para analisar a formação do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a partir do referido material, foi realizada uma análise por

TG com o material de partida e uma análise por DRX para o  $\text{MnCO}_3$  calcinado por 5 min em forno de micro-ondas convencional.

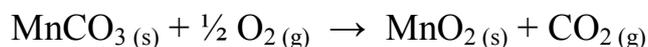
O termograma obtido para o  $\text{MnCO}_3$  é apresentado na **Fig. A.4**, onde é possível observar três processos que envolvem perdas de massa.



**Figura A.4** – Termograma e análise DTA, obtidos para o  $\text{MnCO}_3$  em atmosfera estática de ar a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

O primeiro ocorre entre a temperatura inicial e  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , onde a perda de massa ocorre de maneira praticamente linear com o aumento da temperatura. Este processo pode ser considerado como liberação de água adsorvida na superfície do material, que não foi seco antes da análise. A  $300\text{ }^\circ\text{C}$  a perda de massa é da ordem de 3,7 % e aumenta, aumentando drasticamente em temperaturas próximas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Em  $550\text{ }^\circ\text{C}$  o termograma registra outra diminuição de massa acentuada, atingindo um patamar que se mantém entre  $600$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $950\text{ }^\circ\text{C}$  outro processo é marcado por queda acentuada no valor de massa percentual. A análise por DTA registra um sinal endotérmico pouco intenso em  $403\text{ }^\circ\text{C}$ , outro

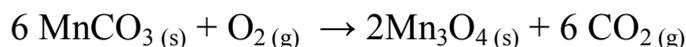
praticamente imperceptível a 550 °C, e um sinal endotérmico bem definido a 950 °C. O processo que ocorre a 403 °C é provavelmente a conversão de MnCO<sub>3</sub> em MnO<sub>2</sub>:



Em temperaturas próximas a 550 °C, MnO<sub>2</sub> se converte em Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que então origina Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 950 °C:



É possível comprovar se as referidas reações fazem parte do processo de decomposição térmica do MnCO<sub>3</sub> comparando a perda de massa teórica com a perda de massa experimental, obtida ao final de todo o processo. Para o cálculo teórico, é necessário somar todas as reações participantes do processo para então obter a relação estequiométrica entre MnCO<sub>3</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:



De acordo com a estequiometria da reação acima, as massas de produtos e reagentes são calculadas da seguinte maneira:

$$m(\text{MnCO}_3) = 6 \text{ mol} \cdot 114,94 \text{ g mol}^{-1} = 689,64 \text{ g}$$

$$m(\text{O}_2) = 1 \text{ mol} \cdot 31,98 \text{ g mol}^{-1} = 31,98 \text{ g}$$

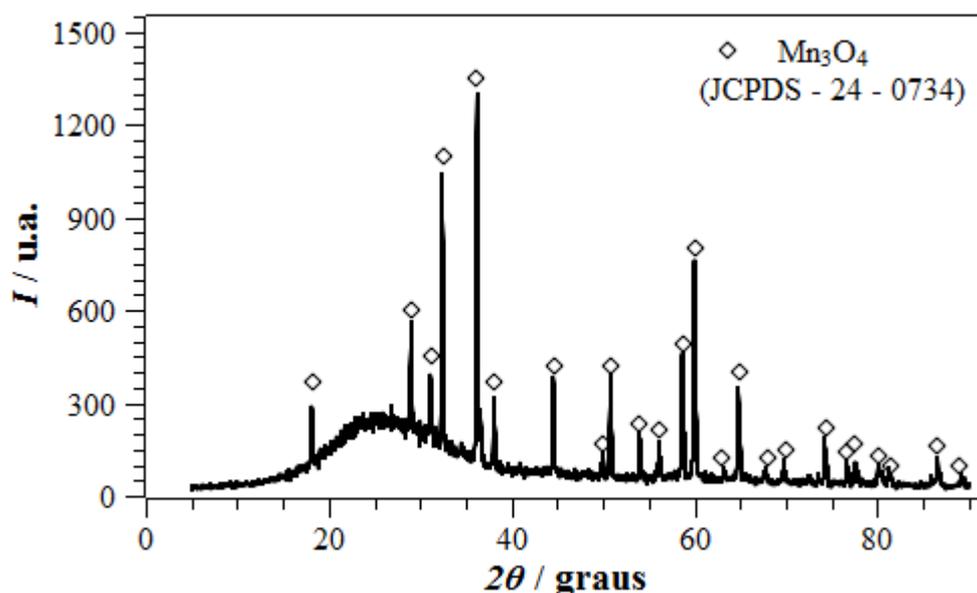
$$m(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 2 \text{ mol} \cdot 228,78 \text{ g mol}^{-1} = 457,64 \text{ g}$$

$$m(\text{CO}_2) = 6 \text{ mol} \cdot 44,00 \text{ g mol}^{-1} = 264,0 \text{ g}$$

A perda de massa teórica, considerando a completa decomposição do  $\text{MnCO}_3$ , é dada por:

$$pm_{\text{teórica}} = \frac{m(\text{CO}_2) - m(\text{O}_2)}{m(\text{MnCO}_3)} \cdot 100\%$$
$$pm_{\text{teórica}} = \frac{(264,0 - 31,98)\text{g}}{689,64\text{g}} \cdot 100\% = 33,6\%$$

A perda de massa experimental, obtida ao final do processo foi de 37,30 %. Ao descontar deste valor os 3,68 %, provavelmente relacionados à retenção de umidade do material, obtém-se uma perda de massa de 33,62, resultado idêntico ao teórico.



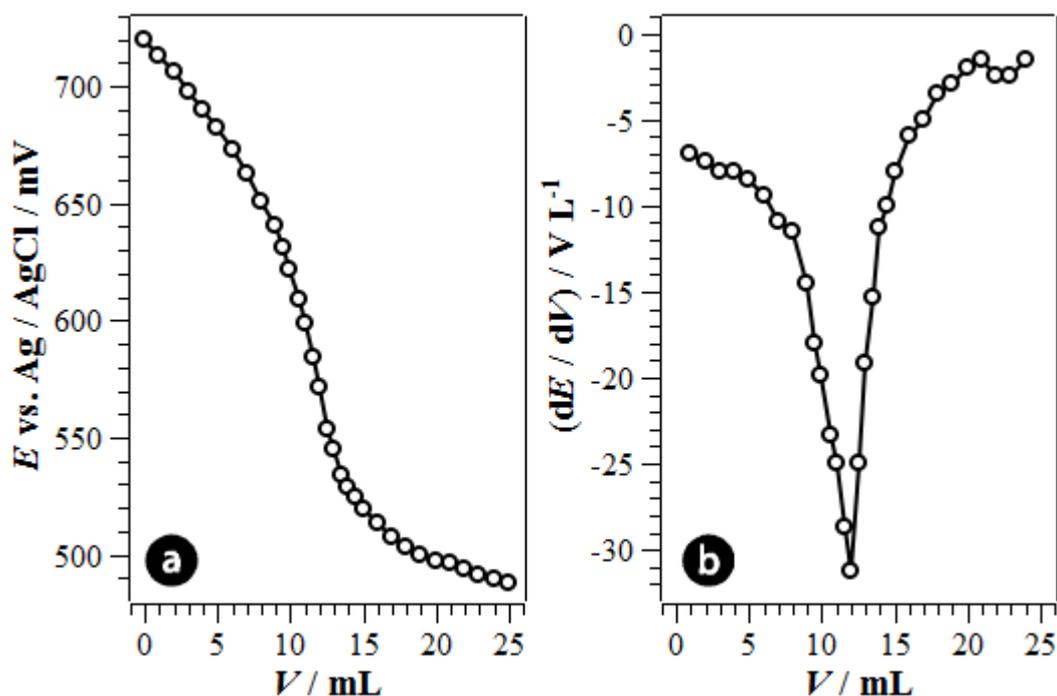
**Figura A.5** – Difratograma obtido para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sintetizado a partir do  $\text{MnCO}_3$ , utilizando radiação de micro-ondas.

Confirmada a possibilidade de obtenção do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pela decomposição térmica do  $\text{MnCO}_3$ , o material calcinado por radiação de micro-ondas foi submetido a análise por DRX, onde todos os picos difratográficos são

concordantes com o padrão cristalográfico referente à fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDS – 0734). O resultado confirma a obtenção do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , utilizando-se 5 min de irradiação por micro-ondas na calcinação do  $\text{MnCO}_3$ .

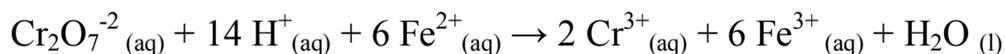
### A.6 – Cálculos realizados na determinação do $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$ dos materiais produzidos por radiação de micro-ondas

Antes das aberturas das amostras, as soluções de íons Fe tiveram suas concentrações determinadas por titulação potenciométrica usando uma solução de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  $4,171 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Para as titulações foram utilizadas 5,00 mL da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e 1 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. A **Fig. A.6(a)** apresenta uma das curvas obtidas nas titulações das soluções de íons Fe.

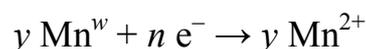


**Figura A.6** – Curva de titulação potenciométrica obtida pela reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (a), e a primeira derivada da referida curva (b).

As soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  foram produzidas com concentração próxima a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ; de acordo com a estequiometria da reação entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  os  $5,00 \text{ mL}$  da solução de dicromato consomem  $\approx 12 \text{ mL}$  da solução de íons  $\text{Fe}$ , como mostra a derivada da curva potenciométrica (**Fig. A.6(b)**).



A reação entre óxidos de  $\text{Mn}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  tem como produtos o  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Considerando a fórmula estequiométrica genérica  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$  e  $w$  correspondendo ao número de oxidação do  $\text{Mn}$ , é possível escrever a seguinte reação:

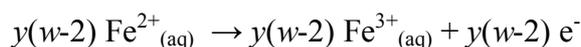
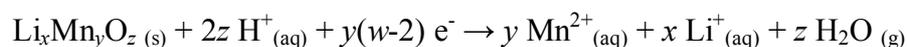


Pelo balanço de cargas é possível determinar o número de elétrons ( $n$ ) envolvido na redução dos óxidos.

$$y \cdot w - n = 2 \cdot y$$

$$n = y \cdot (w - 2)$$

Com isso, as semi-reações de redução do espinélio e oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ , bem como o processo global, podem ser escritas como:



O número de oxidação  $w$  depende da razão entre a quantidade de matéria de  $\text{Fe}^{2+}$  consumida ( $n(\text{Fe}^{2+})_c$ ) e de  $\text{Mn}^{2+}$  formado ( $n(\text{Mn}^{2+})$ ).

$$\frac{y(w-2)}{y} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_c}{n(\text{Mn}^{2+})} \Rightarrow m = \frac{n(\text{Fe}^{2+})_c}{n(\text{Mn}^{2+})} + 2$$

Como materiais produzidos por radiação de micro-ondas apresentam misturas de fases,  $w$  pode ser entendido como um número de oxidação global, sendo o seu valor resultado de uma média ponderada das valências de todos os íons Mn que compõem o referido material. As fases secundárias que podem estar presentes nos materiais são  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , materiais de estequiometria e número de oxidação conhecidos. O Mn apresenta número de oxidação igual a  $3+$  no  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , e  $2,67+$  ( $8/3+$ ) no  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Sendo assim, o  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$  para o manganato de lítio e seus derivados dopados é dado por:

$$w = 3 \cdot y(\text{Mn}^{3+}) + 2,67 \cdot y(\text{Mn}^{2,67+}) + y(\text{Mn}^{N_{\text{ox}}(\text{Mn})+}) \cdot N_{\text{ox}}(\text{Mn})$$

$$N_{\text{ox}}(\text{Mn}) = \frac{w - 3 \cdot y(\text{Mn}^{3+}) - 2,67 \cdot y(\text{Mn}^{2,67+})}{y(\text{Mn}^{N_{\text{ox}}(\text{Mn})+})}$$

Para cada determinação de  $w$ , uma massa de material foi pesada e através de EAA a quantidade total de Mn ( $n(\text{Mn})$ ) foi determinada. Combinando-se a massa do material ( $m$ ), a fração percentual das fases e  $n(\text{Mn})$ , as frações molares dos íons podem ser calculadas:

$$y(\text{Mn}^{3+}) = \frac{n(\text{Mn}^{3+})}{n(\text{Mn})} = \frac{f(\text{Mn}_2\text{O}_3) \cdot m}{MM(\text{Mn}_2\text{O}_3) \cdot 2 \cdot n(\text{Mn})}$$

$$y(\text{Mn}^{2,67+}) = \frac{n(\text{Mn}^{2,67+})}{n(\text{Mn})} = \frac{f(\text{Mn}_3\text{O}_4) \cdot m}{MM(\text{Mn}_3\text{O}_4) \cdot 3 \cdot n(\text{Mn})}$$

$$y(\text{Mn}^{N_{\text{ox}}(\text{Mn})}) = 1 - y(\text{Mn}^{2,67+}) - y(\text{Mn}^{3+})$$

**Tabela A.5** – Resumo dos resultados obtidos na determinação do  $N_{\text{ox}}(\text{Mn})$ .

Material	Análise	$m / \text{g}$	$n (\text{Mn}) / \text{mol}$	$w$	$N_{\text{ox}}(\text{Mn})$
<b>LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	1	0,0153	$1,70 \cdot 10^{-4}$	3,46	3,54
	2	0,0149	$1,63 \cdot 10^{-4}$	3,46	3,54
<b>LiMn<sub>1,98</sub>Al<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub>S<sub>0,02</sub></b>	1	0,0145	$1,60 \cdot 10^{-4}$	3,50	3,58
	2	0,0170	$1,83 \cdot 10^{-4}$	3,53	3,62
<b>LiMn<sub>1,98</sub>Ga<sub>0,02</sub>O<sub>3,98</sub>S<sub>0,02</sub></b>	1	0,0157	$1,73 \cdot 10^{-4}$	3,46	3,53
	2	0,0169	$1,85 \cdot 10^{-4}$	3,46	3,53
<b>LiMn<sub>1,90</sub>Al<sub>0,10</sub>O<sub>3,90</sub>S<sub>0,10</sub></b>	1	0,0154	$1,63 \cdot 10^{-4}$	3,30	3,41
	2	0,0160	$1,70 \cdot 10^{-4}$	3,33	3,45
<b>LiMn<sub>1,90</sub>Ga<sub>0,10</sub>O<sub>3,90</sub>S<sub>0,10</sub></b>	1	0,0162	$1,60 \cdot 10^{-4}$	3,37	3,54
	2	0,0149	$1,58 \cdot 10^{-4}$	3,30	3,45

### **A.7 – Estimativas da estequiometria e da capacidade específica teórica, obtidas para os materiais produzidos por radiação de micro-ondas**

Usando as proporções entre os precursores, informações da quantidade de Mn, informações cristalográficas e sobre o número de oxidação do Mn, foi possível estimar a fórmulas estequiométricas para os materiais produzidos por radiação de micro-ondas. Usando estas fórmulas, foi possível estimar também a capacidade específica teórica para estes materiais. Abaixo seguem os cálculos empregados nas referidas estimativas.

Para o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , através das condições experimentais tem-se:

$$\frac{1,05 \text{ Li}}{2,00 \text{ Mn}} = 0,525 \therefore \frac{n_{\text{Li}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4)}{n(\text{Mn})} = 0,525 \rightarrow n_{\text{Li}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = 0,525 \cdot n(\text{Mn})$$

$$n_{\text{Mn}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = n(\text{Mn}) - n_{\text{Mn}}(\text{Mn}_3\text{O}_4) = n(\text{Mn}) - y(\text{Mn}^{3+}) \cdot n(\text{Mn})$$

Considerando a formula genérica  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ :

$$\frac{n_{\text{Li}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4)}{n_{\text{Mn}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4)} = \frac{1+x}{2-x} \rightarrow \frac{0,525 \cdot n(\text{Mn})}{n(\text{Mn}) - y(\text{Mn}^{3+}) \cdot n(\text{Mn})} = \frac{1+x}{2-x}$$

$$(1+x) \cdot (+1) + (2-x) \cdot (N_{\text{ox}}(\text{Mn})) + (4-\delta) \cdot (-4) = 0$$

Com os dados da **Tabela A.5** obtém-se a fórmula  $\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_{3,91}$ , de massa molar  $174,58 \text{ g mol}^{-1}$ . Assim, o cálculo da capacidade específica teórica desse material é dado por:

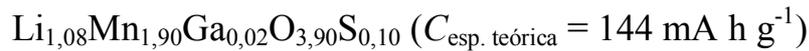
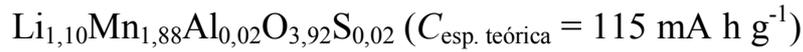
$$(2-x) \text{ Mn}^{N_{\text{ox}}(\text{Mn})} + n e^- \rightarrow (2-x) \text{ Mn}^{4+}$$

$$(2-x) \cdot (N_{\text{ox}}(\text{Mn})) + n \cdot (-1) = 0$$

$$C_{\text{esp. teórica}} = n \cdot \frac{96485 \text{ C}}{\text{mol}} \cdot \frac{1000 \text{ mA} \cdot \text{s}}{1 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ h} \cdot \text{s}}{3600 \text{ s}} \cdot \frac{1}{MM(\text{Li}_{1,10}\text{Mn}_{1,90}\text{O}_{3,91})}$$

cujo valor resulta em  $C_{\text{esp. teórica}} = 134 \text{ mA hg}^{-1}$ .

Cálculos semelhantes foram realizados para  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$  e  $\text{LiMn}_{1,98}\text{Ga}_{0,02}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ , onde a diferença está na consideração de que o material dopante foi todo incorporado pela estrutura cristalina do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , levando-se em conta a não detecção de nenhuma fase contendo Ga, Al e S na análise por DRX. Assim, as seguintes fórmulas estequiométricas e as capacidades específicas teóricas puderam ser estimadas:



Para  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  e  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  foram detectadas fases secundárias contendo Al e Ga, respectivamente.

Das condições experimentais para o  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  tem-se:

$$\frac{0,10 \text{ Al}}{1,90 \text{ Mn}} = 0,053 \therefore \frac{n(\text{Al})}{n(\text{Mn})} = 0,053 \rightarrow n(\text{Al}) = 0,053 \cdot n(\text{Mn})$$

De acordo com as análises por DRX, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi detectado com fração em massa ( $f(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ) de 0,039, o que permite calcular a quantidade de Al presente nesta fase ( $n_{\text{Al}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ).

$$n_{\text{Al}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{f(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot m \cdot 2}{MM(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{0,039 \cdot m \cdot 2}{MM(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

Usando os valores da **Tabela A.5** e substituindo valores na expressão acima, chega-se à seguinte conclusão:

$$n_{\text{Al}}(\text{Al}_2\text{O}_3) \cong n(\text{Al})$$

o que permite dizer que o Al não participou do processo de dopagem. Já para S, como o mesmo não foi detectado em nenhuma fase secundária, foi considerado como elemento dopante todo incorporado pela estrutura cristalina do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Deste modo, usando cálculos semelhantes aos apresentados anteriormente, foi possível chegar aos seguintes resultados:



No caso do  $\text{LiMn}_{1,90}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3,90}\text{S}_{0,10}$  foi estimado que parte do Ga ficou na forma de  $\text{LiGaO}_2$  e o restante participou do processo de dopagem.

Novamente, para as condições experimentais utilizadas tem-se:

$$\frac{0,10 \text{ Ga}}{1,90 \text{ Mn}} = 0,053 \therefore \frac{n(\text{Ga})}{n(\text{Mn})} = 0,053 \rightarrow n(\text{Ga}) = 0,053 \cdot n(\text{Mn})$$

As análises por DRX também detectam o  $\text{LiGaO}_2$  com fração em massa ( $f(\text{LiGaO}_2)$ ) de 0,039. Portanto:

$$n_{\text{Ga}}(\text{LiGaO}_2) = \frac{f(\text{LiGaO}_2) \cdot m}{MM(\text{LiGaO}_2)} = \frac{0,039 \cdot m}{MM(\text{LiGaO}_2)}$$

Usando os valores da **Tabela A.5** e substituindo-os nas expressões anteriores, obtém-se:

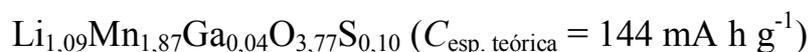
$$n_{\text{Ga}}(\text{LiGaO}_2) < n(\text{Ga}) \therefore n_{\text{Ga}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4) = n(\text{Ga}) - n_{\text{Ga}}(\text{LiGaO}_2)$$

As quantidades de Mn e Li relacionadas com a fase espinélio são calculadas como no caso do  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  não dopado. Para determinar os coeficientes estequiométricos neste caso considera-se a fórmula genérica  $\text{Li}_{1+x}\text{Ga}_z\text{Mn}_{2-x-z}\text{S}_{0,10}\text{O}_{4-\delta}$  e as seguintes razões:

$$\frac{n_{\text{Li}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4)}{n_{\text{Mn}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4)} = \frac{1+x}{2-x-y} \rightarrow \frac{0,525 \cdot n(\text{Mn})}{n(\text{Mn}) - y(\text{Mn}^{3+}) \cdot n(\text{Mn})} = \frac{1+x}{2-x-y}$$

$$\frac{n_{\text{Ga}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4)}{n_{\text{Mn}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4)} = y \rightarrow \frac{n(\text{Ga}) - n_{\text{Ga}}(\text{LiGaO}_2)}{n(\text{Mn}) - y(\text{Mn}^{3+}) \cdot n(\text{Mn})} = \frac{y}{2-x-y}$$

Resolvendo-se as expressões acima e calculando-se a capacidade específica teórica, foi possível chegar ao seguintes resultado:



Como todos os valores utilizados nos cálculos foram obtidos em duplicata, os resultados de estequiometria e capacidade específica teórica estimados correspondem a valores médios.

### A.8 – Cálculos empregados na análise da homogeneidade do material de eletrodo

Para considerar que a massa de material ( $m$ ) eletroativo seja equivalente em todos os eletrodos, ou seja, corresponda a 85 % da massa do material de eletrodo, a razão entre a quantidade de Mn ( $n(\text{Mn})$ ) e  $m_b$  deve ser uma constante:

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \text{cte}$$

Considerando apenas a fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como constituinte do material, tem-se:

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \frac{n(\text{Mn})_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}}{m_b} = \frac{m \cdot \frac{1 \text{ mol (LiMn}_2\text{O}_4)}{180,82 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ mol (Mn)}}{1 \text{ mol (LiMn}_2\text{O}_4)}}{\frac{m}{0,85}}$$

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \frac{2 \cdot m \cdot 0,85}{180,82 \cdot m} \text{ mol g}^{-1} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$$

Ao se considerar a presença da fase secundária  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , o cálculo passa a ser:

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \frac{n(\text{Mn})_{\text{LiMn}_2\text{O}_4} + n(\text{Mn})_{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{m_b}$$

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \frac{0,9234 \cdot m \cdot \frac{1 \text{ mol (LiMn}_2\text{O}_4)}{180,82 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ mol (Mn)}}{1 \text{ mol (LiMn}_2\text{O}_4)}}{\frac{m}{0,85}} + \dots$$

$$\dots + \frac{0,0766 \cdot m \cdot \frac{1 \text{ mol (Mn}_3\text{O}_4)}{288,82 \text{ g}} \cdot \frac{3 \text{ mol (Mn)}}{1 \text{ mol (Mn}_3\text{O}_4)}}{\frac{m}{0,85}}$$

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \cancel{m} \cdot \left( \frac{0,9234 \cdot 2}{180,82} + \frac{0,0766 \cdot 3}{228,82} \right) \cdot \frac{0,85}{\cancel{m}} \text{ mol g}^{-1} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$$

Como o percentual do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é pequeno, a influência do mesmo sobre a razão Mn ( $n(\text{Mn})$ ) e  $m_b$  pouco expressiva. Deste modo, para estimar a real fração em massa ( $f_m$ ) do material eletroativo presente nos eletrodos, pode-se utilizar o valor obtido considerando apenas o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \frac{n(\text{Mn})_{\text{LiMn}_2\text{O}_4}}{m_b} = \frac{m \cdot \frac{1 \text{ mol (LiMn}_2\text{O}_4)}{180,82 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ mol (Mn)}}{1 \text{ mol (LiMn}_2\text{O}_4)}}{\frac{m}{f_m}}$$

$$\frac{n(\text{Mn})}{m_b} = \frac{2 \cdot \cancel{m}}{180,82 \cdot \cancel{m}} \text{ mol g}^{-1} \cdot f_m = \frac{11}{1000} \text{ mol g}^{-1} \cdot f_m$$