



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Desenvolvimento de eletrodos para sistemas de armazenamento de energia baseados em recursos minerais nacionais estratégicos: Aspectos sobre a viabilidade técnica

João Victor Bonaldo Rodrigues Rocha

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Rocha, João Victor Bonaldo Rodrigues

Desenvolvimento de eletrodos para sistemas de armazenamento de energia baseados em recursos minerais nacionais estratégicos: Aspectos sobre a viabilidade técnica 215 p.: il.; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Oliveira, Herenilton Paulino

1. sistemas de armazenamento de energia. 2. Óxidos mistos. 3. Óxido de vanádio. 4. Óxido de nióbio.

“Deixem que o futuro diga a verdade e avalie cada um de acordo com o seu trabalho e realizações. O presente pertence a eles, mas o futuro pelo qual eu sempre trabalhei pertence a mim.”

Nikola Tesla

Esta tese assim como todos os meus esforços, são dedicados à minha mãe Edineia Aparecida Bonaldo Copella, por lutar sozinha contra o mundo, vencer e depois de tudo, ainda acreditar em mim e nos meus sonhos quase sem sentido. Por cada noite mal dormida, por cada preocupação, por cada lagrima e por todo seu ensinamento. Eu te amarei até em outras vidas.

AGRADECIMENTO

Agradeço aos meus amigos João Paulo, Henrique, André, Guilherme e Vitor pelos já não tão frequentes mais sempre proveitosos encontros.

A minha amiga Maria Julia pelas conversas e desabafos ao longo deste processo

A Marina pelo apoio, motivação e por ter vivido boa parte desse processo junto a mim e compartilhando as dificuldades e aprendizados.

Ao meu amigo Décio pelas conversas, desabafos e alegrias adquiridas durante minha vida acadêmica.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Química da FFCLRP por sempre serem solícitos e proativos quando precisei.

Ao meu orientador Herenilton Oliveira por me ensinar mais do que química, mas sim valores que levarei para o resto da vida.

Ao professor Paulo Olivi pela paciência no esclarecimento de dúvidas e por sempre ser uma voz conciliadora em meio ao caos.

Agradeço a Heloisa Helena por me tomar como seu filho nos primeiros anos de vida e por se preocupar comigo do primeiro mês de vida até os dias atuais com o mesmo afinho e dedicação.

Aos meus irmãos Priscila, Patrícia e Felipe pela vida que compartilhamos e pelo apoio que deram a minha mãe quando eu lhe faltei.

Agradeço a minha avó Lourdes (*in memoriam*) por ter sido a primeira mão calma que me afagou assim que nasci.

Aos meus tios José Luís (*in memoriam*) e Antônio (*in memoriam*) pelos seus ensinamentos que se renovam a cada dia mesmo após sua partida.

A Universidade de São Paulo por proporcionar os melhores anos da minha durante esta jornada.

RESUMO:

ROCHA, J.V.B.R. **Desenvolvimento de eletrodos para sistemas de armazenamento de energia baseados em recursos minerais nacionais estratégicos: Aspectos sobre a viabilidade técnica**, 2023, Tese Doutorado Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2023

A mudança radical no paradigma de como armazenamos e produzimos energia traz consigo novos desafios e oportunidades para desenvolvimento de tecnologias, a transição da matriz energética baseada em combustíveis fósseis para energias renováveis como a eólica e solar e a substituição de motores a combustão por veículos elétricos demanda o desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de energia que possuam viabilidade técnica, econômica e principalmente ambiental. Dentre os principais candidatos para o desenvolvimento de novas baterias e supercapacitores que consigam oferecer maior autonomia e menor custo estão os óxidos de metais de transição que devido a sua riqueza química e estrutural proporcionam o armazenamento de energia de diversas formas diferentes sendo capaz criar um sinergismo entre processos químicos e físicos para oferecer maior densidade de potência e densidade de energia. Destacam-se entre os óxidos de metais de transição o óxido de vanádio (V_2O_5), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e óxidos de manganês (MnO_x) que além de serem recursos estratégicos nacionais tiveram recentemente o interesse científico revigorado com o advento de novas formas de armazenamento/conversão de energia. Esta tese apresenta estudos iniciais sobre a viabilidade técnica da combinação destes recursos que são amplamente disponíveis no Brasil na aplicação de novos dispositivos para armazenamento de energia como baterias e capacitores híbridos, em específico esta tese demonstra o desenvolvimento de um eletrodo anódico *binder-free* composto de óxido de vanádio modificado com nióbio para uso em células íons-Li e ensaios sobre a viabilidade do aumento de escala na produção deste. Além disso a tese explora novos materiais baseados nos sistemas MnO_x-NbO_x e VO_x-NbO_x e seu respectivo uso em capacitores híbridos e catodos de células íons-Li

Palavras Chaves: óxidos mistos, óxido de vanádio e nióbio, baterias, óxido de nióbio, supercapacitores

ABSTRACT

ROCHA, J.V.B.R. **Development of electrodes for energy storage systems based on strategic national mineral resources: aspects of technical viability**. 2023, Tese Doutorado Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2023

The radical change in the paradigm of how we store and produce energy brings with it new challenges and opportunities for the development of technologies, the transition from an energy matrix based on fossil fuels to renewable energies such as wind and solar, and the replacement of combustion engines by electric vehicles. The development of new energy storage systems that were technically, economically, and mainly environmentally viable. Among the main candidates for the development of new batteries and supercapacitors that can offer greater autonomy and lower cost are the transition metal oxides that, due to their chemical and structural richness, provide energy storage in several different ways, being able to create a synergism between chemical and physical processes to offer higher power density and energy density. Standing out among the transition metal oxides are vanadium oxide (V_2O_5), niobium oxide (Nb_2O_5) and manganese oxides (MnO_x) which, in addition to being strategic national resources, have recently had scientific interest invigorated with the advent of new forms energy storage/conversion. This thesis presents initial studies on the technical feasibility of combining these resources that are widely available in Brazil in the application of new devices for energy storage such as batteries and hybrid capacitors, specifically this thesis demonstrates the development of a binder-free anodic electrode composed of vanadium oxide modified with niobium for use in Li-ion cells and tests on the feasibility of scale-up in its production. Furthermore, the thesis explores new materials based on the MnO_x - NbO_x and VO_x - NbO_x systems and their respective uses in hybrid capacitors and cathodes of Li-ion cells.

Keywords: mixed metal oxides, vanadium and niobium oxide, batteries, niobium oxide, supercapacitors

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO:	20
1.1	O QUE NOS MOVE	20
1.1.1	CENÁRIO NACIONAL VS. GLOBAL	21
1.1.2	OS CAMINHOS PARA A TRANSIÇÃO ENERGÉTICA	22
1.2	SISTEMAS ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	24
1.2.1	CAPACITORES	24
1.3	HISTORICIDADE DOS MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA 28	
1.4	HISTÓRICO DAS BATERIAS, A SAGA ANTES DO LI-ÍON	31
1.4.1	POR QUE O LÍTIO?	32
1.4.2	DO LÍTIO METÁLICO AO PRÊMIO NOBEL	34
1.5	ONDE ESTAMOS AGORA?	40
1.5.1	MERCADO DE BATERIAS	43
1.5.2	ONDE NASCEM AS BATERIAS:	44
1.5.3	O BRASIL NA SITUAÇÃO:	46
1.6	QUESTÕES GEOPOLÍTICAS E PORQUE DEVERÍAMOS NOS PREOCUPAR	47
1.7	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE DISPOSITIVOS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	49
1.7.1	VOLTAMETRIA CICLICA	49
1.7.2	CAPACITÂNCIA:	54
1.7.3	CAPACIDADE ESPECÍFICA:	55
1.7.4	CAPACIDADE ESPECÍFICA TEÓRICA E TAXA-C:	55
1.7.5	EFICIÊNCIA FARADÁICA / COULOMBICA	56
1.7.6	DENSIDADE DE ENERGIA E DENSIDADE DE POTÊNCIA	56
2	ESTADO DA ARTE	59
2.1	VANÁDIO:	59
2.1.1	RESERVAS:	61
2.1.2	OCORRÊNCIA E PROSPECÇÃO:	63
2.1.3	ENERGIA RENOVÁVEL E VANÁDIO:	64
2.1.4	VANÁDIO EM BATERIAS DE ÍONS-LI:	66
2.1.5	ESTRUTURA:	66

2.1.6	MECANISMOS PROPOSTOS PARA INTERCALAÇÃO DE LINA	
	ESTRUTURA LAMELAR DE V_2O_5	68
2.1.7	AVANÇOS E ESTRATÉGIAS DE SÍNTESE:	70
2.1.8	MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DE V_2O_5 :.....	70
2.2	NIÓBIO:	84
2.2.1	PRODUTORES:.....	85
2.2.2	NIÓBIO EM ARMAZENAMENTO DE ENERGIA: ESTADO-DA-ARTE	87
2.2.3	TI-NB-O.....	91
2.2.4	M-NB-O (M= CR, AL, FE, CU, MG.....)	92
2.2.5	W-NB-O.....	93
2.2.6	COLUMBITAS, PEROVSKITAS E OUTROS NIOBATOS.....	94
3	OBJETIVOS	101
4	MATERIAIS E MÉTODOS:.....	102
4.1	REAGENTES:.....	102
4.2	EQUIPAMENTOS:.....	103
4.2.1	DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X:	103
4.2.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA:	103
4.2.3	ESPECTRO RAMAN:.....	103
4.2.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA:.....	103
4.2.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA:	104
4.2.6	EQUIPAMENTO DE SPRAY-PIROLISE:.....	104
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES:.....	105
5.1	DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO BINDER-FREE BASEADO EM	
	ÓXIDO DE VANÁDIO MODIFICADO COM NIÓBIO E SEU USO COMO ÂNODO	
	EM CÉLULAS ÍONS-LI.....	105
5.1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO:.....	105
5.1.2	EXPERIMENTAL:.....	107
5.1.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL:.....	108
5.1.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA:.....	108
5.1.5	DISCUSSÃO	109
5.1.6	MODIFICAÇÃO COM NB:	110
5.1.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA:	112
5.1.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	113
5.1.9	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X:.....	114

5.1.10	ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ.....	116
5.1.11	CONSIDERAÇÕES ESTRUTURAIS: O PAPEL DO NIÓBIO	118
5.1.12	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA:.....	128
5.1.13	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA:.....	133
5.1.14	REPRODUTIBILIDADE DOS RESULTADOS OTIMIZADOS:	136
5.1.15	CONCLUSÃO PARCIAL:.....	137
5.2	UP-SCALE DO PROCESSO DE SÍNTESE	138
5.2.1	COLUNAS DE TROCA IÔNICA:	139
5.2.2	PRÉ-CONDICIONAMENTO:.....	141
5.2.3	EFEITO DA TEMPERATURA DE SECAGEM:.....	143
5.2.4	EFEITO DE POSSÍVEIS DESVIOS DE CONCENTRAÇÃO:	145
5.2.5	CARGA DO MATERIAL ELETROATIVO NO SUBSTRATO:	146
5.2.6	CONCLUSÕES PARCIAIS:.....	149
5.3	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MNOX-NBOX E AVALIAÇÃO INICIAL DA VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DESTES COMPÓSITOS EM SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO/PRODUÇÃO DE ENERGIA.....	151
5.3.1	SÍNTESE DO COMPÓSITO:	151
5.3.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES:.....	151
5.3.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	155
5.3.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA:.....	158
5.3.5	COMPÓSITO MNOX-NBOX @ GRAFENO.....	163
5.3.6	CARGA E DESCARGA GALVANOSTÁTICA	169
5.3.7	CONCLUSÕES PARCIAIS:.....	170
5.4	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESFERAS DE ÓXIDO DE VANÁDIO E NIÓBIO E SEU DESEMPENHO ATUANDO COMO CÁTODO EM CÉLULAS DE ÍON-LI.....	172
5.4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	174
5.4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	175
5.4.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	181
5.4.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA:.....	186
5.4.5	CARGA E DESCARGA GALVANOSTÁTICA:.....	190
5.4.6	CONCLUSÃO PARCIAL	192
6	CONCLUSÃO.....	193

7	REFERENCIAS:.....	195
----------	--------------------------	------------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética nacional com e sem participação da frota	22
Figura 2 - Comportamento de um capacitor clássico. Autor: Rocha, J.V.B.R.....	25
Figura 3 - Esquema de montagem de a) Capacitor Classico, b) Capacitor Eletroquímico	27
Figura 4 - Bateria de Bagdá. Fonte: https://museuweg.net/blog/pilha-de-bagdad-a-misteriosa-pilha-milenar/	29
Figura 5 - Demanda de energia total por energia e demanda relativa por cada fonte ao longo dos anos	31
Figura 6 - Capacidade gravimétrica e volumétrica de diferentes metais. Autor: Rocha, J.V.B.R.	33
Figura 7 - Principais soluções de armazenamento de energia comercialmente disponíveis e os principais parâmetros associados a cada solução	40
Figura 8 - Parâmetros essenciais para os principais materiais eletroativos utilizados comercialmente, NCA: níquel cobalto alumínio, NMC: Níquel manganês e cobalto, LMO: óxido de manganês litiado, LFP: Fosfato de ferro litiado	41
Figura 9 - Consumo de células íons-Li por solução em eletromobilidade.....	43
Figura 10 - Maiores produtores de células íons-Li e a referida capacidade de armazenamento da linha de produção.....	45
Figura 11 - Maiores empresas montadoras de células íons-Li para uso em soluções de eletromobilidade. Fonte e Reproduzido de:.....	46
Figura 12 - Exemplos de caracterizações eletroquímicas que podem ser utilizadas para identificar diferentes tecnologias. Voltametria cíclica (A, B, D, E, G, H) e perfis galvanostáticos correspondentes (C, F, I) representando vários tipos de armazenamento de carga. Direitos: American Chemical Society sobre a licença C.C. 4.0, reproduzido de: https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01914	53
Figura 13 - Gráfico de Ragone e identificação de possíveis aplicações das tecnologias	58
Figura 14 - Principais tecnologias de armazenamento de energia distribuídas no gráfico de Ragone, expectativa e perspectivas.	58
Figura 15 - Minerais de vanádio.....	60
Figura 16 - Principais reservas de vanádio em produção	62
Figura 17 - Representação geral de uma bateria de fluxo de vanádio	65
Figura 18 - Montagem modular de um sistema de fluxo comercialmente disponível	66
Figura 19 - Estrutura lamelar de cadeias de polivanadato tipo $V_2O_5 \cdot nH_2O$	67

Figura 20 - Curva de carga e descarga para V_2O_5 e as referidas fases formadas durante o processo de descarga.....	69
Figura 21 - Morfologia das estruturas de V_2O_5 nanoestruturadas, reimpresso de ref 61. Os autores estão sobre a licença CC. Direitos: Elsevier	76
Figura 22 - Nanoflores de vanádio sintetizadas por processo hidrotérmico. Reimpresso de ref(62); Autores estão sobre licença CC. Direitos: Elsevier	77
Figura 23 - Nanosferas de V_2O_5 e o respectivo perfil de carga e descarga, Reimpresso de (63), Autores estão sobre licença CC. Direitos:	78
Figura 24 - Mecanismo de crescimento de partículas core-shell, multicamadas e partículas ocas de V_2O_5	80
Figura 25 - Principais minérios de onde é extraído o óxido de nióbio.....	85
Figura 26 - Principais reservas de nióbio no mundo e a respectiva produção anual	87
Figura 27 - Estrutura das cadeias de $H-Nb_2O_5$ na forma Wadsley-Roth, Reimpresso de Ref. 84, os atures estão sobre licença CC. Direitos: American Chemical Society.....	89
Figura 28 - Correlação entre a formação de fases e a temperatura de tratamento térmico para Nb_2O_5	89
Figura 29 - Estrutura de blocos com compartilhamento de borda para o óxido de titânio e nióbio. Reimpresso de (87,92). Autores estão sobre licença CC, Direitos: American Chemical Society	92
Figura 30 - Estrutura tipos blocos e W-R para as amostras de óxido de nióbio e $WO_3-Nb_2O_5$. Reimpresso de (99). Autores estão sobre licença CC, Direitos: American Chemical Society .	93
Figura 31 - Principais caminhos para difusão de lítio nas estruturas de bronze de Nb_2O_5 . Reimpresso de (99), Autores estão sobre licença CC. Direitos: American Chemical Society .	94
Figura 32 - estrutura cristalina de a) ABO_3 , b) $CuNb_2O_6$, c) $H-TiNbO_5$, d) $LiTiNbO_5$ e) $H-Ti_2NbO_7$. Reimpresso de ref.(101). Autores estão sobre licença CC, Direitos: a) Springer Nature, b) Elsevier, c,d) The Royal Society of Chemistry, e) American Chemical Society	95
Figura 33 - Aumento no número de publicações de artigos relacionados ao uso de columbitas em sistemas de armazenamento de energia.	96
Figura 34 - Evolução das espécies de ácido vanádico até a formação da cadeia polimérica de $V_2O_5.n H_2O$	110
Figura 35 - Imagens das soluções precursoras iniciais modificadas com diferentes concentrações de nióbio.....	112

Figura 36 - Curvas de TGA/DSC para as amostras de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ modificadas com 2% de Nb (linha vermelha) 4% Nb (linha verde) e 10% Nb (linha vinho) e b) destaque na região entre 40 °C e 200° C	113
Figura 37 - Imagens microscopia eletrônica de varredura para as amostras de V_2O_5 modificadas com a) 0%Nb, b) 2% Nb, c) 4% Nb, d) 6% Nb, e) 8% Nb e f) 10% Nb	114
Figura 38 - Aumento de 10000x para as amostras de V_2O_5 modificadas com a) 0%Nb, b) 2% Nb, c) 4% Nb, d) 6% Nb, e) 8% Nb e f) 10% Nb.....	114
Figura 39 - Difratoograma de raios-X obtidos para as amostras V_2O_5 modificadas com a) 0%Nb (linha preta), b) 2% Nb (linha vermelha), c) 4% Nb (linha verde), d) 6% Nb (linha azul), e) 8% Nb (linha dourada) e f) 10% Nb (linha vinho)	115
Figura 40 - Espalhamento de luz dinâmica (DLS) para as amostras V_2O_5 modificadas com a) 0%Nb (linha preta), b) 2% Nb (linha vermelha), c) 4% Nb (linha verde), d) 6% Nb (linha azul), e) 8% Nb (linha dourada) e f) 10% Nb (linha vinho)	116
Figura 41- A) Espectro de EPR para as amostras de V_2O_5 (linha preta), 2% Nb (linha vermelha), 4% Nb (linha verde), 6% Nb (linha azul), 8% Nb (linha dourada) e 10% Nb (linha vinho), B) Espectro com intensidade relativa das amostras	121
Figura 42 - a) Espectro raman obtido para a amostra $V_2O_5 \cdot nH_2O$ sem modificação, b) esqueleto da pirâmide formada por VO_6 ao longo da cadeia.....	122
Figura 43- A) Visão da cadeia polimérica de V_2O_5 vista ao longo do eixo z (visão por cima), b) visão ao longo dos eixos x,y da cadeia polimérica (vista frontal)	123
Figura 44 - Comparação entre os espectros Raman para as amostras modificadas com a) 2% Nb (vermelho) e 4% Nb (verde) e b) 8% Nb (dourado) e 10% Nb (vinho). C) espectros sobrepostos.	124
Figura 45- Espectro de Raman obtido para a amostra de V_2O_5 modificada com 4% de Nb.125	
Figura 46 - Esquema proposto para formação de vacâncias na estrutura de V_2O_5 pela presença de Nb.....	126
Figura 47 - Possível mecanismo de interconversão entre as espécies de Nb e a cadeia de V_2O_5	127
Figura 48 - A) Possível estrutura das regiões onde se encontram as espécies V_6O_{13} e VO_2 , b) interação entre estas espécies e o Nb em ambiente octaédrico	128
Figura 49 - A) primeiro ciclo de carga e descarga para eletrodos de feltro + V_2O_5 % Nb, b) quarto ciclo de carga e descarga para as mesmas amostras.....	129
Figura 50 - Sumario das cargas e descargas para as amostras de feltro + V_2O_5 x%Nb em diferentes correntes gravimétricas.	131

Figura 51 - Voltametria cíclica para as amostras de V ₂ O ₅ modificadas com 2% Nb (preto), 4% Nb (vermelho), 6% Nb (verde), 8% Nb (azul) e 10% (dourado)	133
Figura 52 - . Espectroscopia de impedância eletroquímica EIS para a amostra de feltro + V ₂ O ₅ 4%Nb a,b) pós processo de ciclagem e c) durante o primeiro ciclo de descarga.....	134
Figura 53 - Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo composto por feltro de carbono + V ₂ O ₅ 4% Nb a,b) antes do ciclos de carga e descarga e c,d) pós ciclos de carga e descarga	136
Figura 54 - Média em cada ponto para 10 células contendo feltro + 1.5 mg V ₂ O ₅ 4%Nb ao longo de 100 ciclos	137
Figura 55 - esquema do sistema proposto para o aumento no processo de síntese de óxido de vanádio modificado com nióbio.	138
Figura 56 - Diferentes tipos de colunas de troca iônica a) Triobed™, b) Amberpack™ e c) Tripol™ e Multistep™	139
Figura 57 – Sistema de troca iônica montado para produção de V ₂ O ₅ -x% Nb com capacidade de produção de 100 L de eluente.....	140
Figura 58 - Concentração de VO ₃ ⁻ vs. volume eluido em diferentes resinas de troca iônica.	141
Figura 59 - Difratoograma obtido para as amostras de V ₂ O ₅ -4%Nb secos em diferentes temperaturas.....	144
Figura 60 - Curvas de carga e descarga obtidas para o material de V ₂ O ₅ -4% Nb secos a a) 30°C e b) 90°C	145
Figura 61 - Curvas de carga e descarga para amostras de V ₂ O ₅ modificadas com diferentes concentrações de nióbio.....	146
Figura 62 - Gráfico da correlação entre massa eletroativa aderida ao substrato vs. o tempo de imersão no banho	147
Figura 63 - Microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos contendo a) 0.1 mg/cm ² V ₂ O ₅ , b) 1 mg/cm ² , c) 2 mg/cm ² , d) 4mg/cm ² , e) 5 mg/cm ² e f) 8 mg/cm ²	148
Figura 64 - Correlação entre a capacidade específica (mAh/g) e o aumento da massa de V ₂ O ₅ -4% Nb no substrato.....	149
Figura 65 - Difratoogramas para as amostras a) sem nióbio e b) modificado com nióbio tratadas termicamente a 900°C.....	152
Figura 66 - TGA/DSC em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 5°C/min para as amostras a) MnO _x e b) MnO _x – NbO _x	153
Figura 67 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras a,b) MnO _x e c,d) MnO _x -NbO _x	154

Figura 68 - Espectroscopia Raman para a) MnO _x , b) MnO _x -NbO _x e c) Amplificação do espectro para MnO _x -NbO _x	155
Figura 69 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para as amostras a) MnO _x e b) MnO _x -NbO _x em 1.0 M KCl.....	156
Figura 70 – voltametria cíclica para os óxidos de MnO _x e MnO _x -NbO _x em a) 50 mV/s e b) 5 mV/s.....	157
Figura 71 Espectroscopia de Impedância eletroquímica para a amostra de MnO _x antes e após os ciclos de carga a descarga, b) circuito equivalente utilizado para modelagem dos elementos. Modelagem realizada no software Nova 2.1.4 com $\chi^2 < 0.001$	159
Figura 72 - Espectro de Impedância eletroquímica pré e pós ciclagem para o óxido misto de Nb e Mn e seus respectivos circuitos equivalentes.....	161
Figura 73 - Esquema geral das possíveis reações de interconversão nos sistemas estudados	163
Figura 74 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para o composto MnO _x -NbO _x -Grafeno	164
Figura 75 – Voltametria cíclica em 5 mV/s para o composto MNG.....	165
Figura 76 - Voltametria cíclica entre -0.4 V e +0.8 V para o composto NMG.....	166
Figura 77 – a) EIS pré e pós ciclos de voltametria para a amostra NMG, b) comparação dos espectros de MnO _x -NbO _x e NMG pós ciclagem	166
Figura 78 - Correlação entre a participação das correntes difusivas e capacitivas na carga total do sistema	168
Figura 79 – a) correlação entre a capacidade específica e a voltametria cíclica, b) valores de capacitância vs. velocidade de varredura.....	168
Figura 80 - Carga e descarga galvanostática para o composto MNG em diferentes correntes gravimétricas.....	169
Figura 81 - 10 primeiros ciclos de carga e descarga para cada corrente gravimétrica, 0.1A/g (verde), 0.2 A/g (azul), 0.5 A/g (roxo) 1.0 A/g (vermelho).....	170
Figura 82 - Mecanismo proposto para polimerização do precursor e formação de óxido após tratamento térmico.	174
Figura 83 - Evolução das espécies de vanádio durante a fase de envelhecimento e o possível mecanismo de reação com o oxalato presente na solução.	176
Figura 84 - Análise TGA-DSC realizada em atmosfera ambiente a partir do precursor polimérico.	177

Figura 85- Difractogramas obtidos para a) gel precursor, b) material obtido após processo de spray pirólise a 350°C e c) após tratamento térmico a 650°C	178
Figura 86 - Espectroscopia Raman para a amostra VNbO ₅ tratada a 650°C.....	179
Figura 87- Microscopia eletrônica de varredura SEM para a) gel precursor, b) VNbO ₅ após spray-pirólise c) VNbO ₅ 650° C.....	180
Figura 88 - Experimento de dispersão de luz dinâmica (DLS) realizado para a) gel precursor, b) VNbO ₅ pós-spraypirólise 350°C e c) VNbO ₅ tratado termicamente a 650° C.....	181
Figura 89 - Voltametria cíclica em 0,1 M KOH para VNbO ₅ 350°C e VNbO ₅ 650°C e a correlação entre carga (mQ) e taxa de varredura (mV/s) para ambas as amostras.	182
Figura 90- Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para VNbO ₅ a) 350°C e b) 650°C	182
Figura 91- Correlação entre a contribuição difusiva e capacitava para VNbO ₅ tratado em a) 350°C e 650°C	183
Figura 92 - Voltametria cíclica em acetonitrila 0,1 M LiClO ₄ para a) VNbO ₅ 350°C b) VNbO ₅ 650° e a realização entre o aumento da corrente de pico durante os ciclos em c) e d) para as respectivas amostras	184
Figura 93 – Voltametria cíclica no 1° ciclo (linha preta) e após 10 ciclos para as amostras de VNbO ₅ preparadas em a) 350°C e b) 650°C.....	185
Figura 94 – a) Comparação entre o décimo ciclo para o material preparado a 350°C (linha laranja) e o material preparado a 650°C (linha verde) e b) evolução das curvas voltamétricas ao longo dos 10 primeiros ciclos	185
Figura 95 – Voltametria cíclica realizada em diferentes velocidades de varredura para as amostras de VNbO ₅ tratadas a a) 350°C e b) 650°C	185
Figura 96- EIS realizado em OCP para amostras tratadas a 350°C e 650°C em 0,1 M LiClO ₄ acetonitrila e b) circuito equivalente usado para simulação de dados.....	186
Figura 97 - EIS obtido para amostras a) VNbO ₅ 650°C e b) VNbO ₅ 350°C durante o processo de inserção (+1,5 V vs. Ag/AgNO ₃) e desinserção (+0,5 V vs. Ag/AgNO ₃) e c) circuito equivalente para modelagem dos dados obtidos.....	188
Figura 98 - a) curva de descarga para taxas entre 0,1C a 20C para a amostra de VNbO ₅ tratada a 650°C e b) correlação entre valores de carga e descarga (eficiência faradáica) para a mesma amostra.....	191

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais montadoras de veículos elétricos e a configuração utilizada em suas baterias de íons-Li.....	42
Tabela 2 - Principais reservas de nióbio no Brasil e o teor de Nb ₂ O ₅ em cada reserva.....	86
Tabela 3 - Principais reagentes utilizados e seus fornecedores	102
Tabela 4 - Correlação entre as quantidades de precursor de nióbio e vanádio no material final	108
Tabela 5 - Correlação entre a %Nb adicionada ao material inicial e o aumento da distância interlamelar da fase (1 0 0)	116
Tabela 6 - Tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas observados no experimento de DLS:.....	117
Tabela 7 - Valores dos picos em 2 θ observados nos difratogramas e a possível fase a ser indexada.....	119
Tabela 8 - Relação entre a nomenclatura dos feltros e o material eletroativo contido em cada feltro.....	129
Tabela 9 - Sumário dos resultados de capacidade específica para as amostras modificadas de 2% a 10% de Nb	132
Tabela 10 - Correlação entre a resina utilizada, o pH do eluente o tempo até a polimerização do precursor	142
Tabela 11 - Possíveis reações referentes aos picos observados nos ciclos de voltametria cíclica	158
Tabela 12 - Elementos do circuito equivalente e seus respectivos valores para a amostra de MnOx.....	160
Tabela 13 - Valores dos elementos de circuito equivalente encontrados para o sistema MnOx-NbOx antes e após os ciclos voltamétricos. $\chi^2 < 0.001$	162
Tabela 14 – Valores dos elementos de circuito equivalente calculados para o compósito MNG	167
Tabela 15 - Valores dos elementos de circuito equivalentes calculados para as amostras de VNbO ₅	186
Tabela 16 - Valores de elementos calculados na modelagem de dados de circuito equivalente para as amostras de VNbO ₅ nas duas temperaturas estudadas durante os processos de litiação e delitiação.....	188

Tabela 17 – Coeficientes de difusão encontrados para os materiais estudados neste trabalho frente aos outros materiais de nióbio reportados na literatura	190
--	-----

1 INTRODUÇÃO:

1.1 O QUE NOS MOVE

As evoluções tecnológicas e por consequência a evolução da sociedade foram sempre acompanhadas por mudanças radicais na forma como produzimos e armazenamos energia, considerando as Revoluções Industriais como ponto de inflexão destes casos podemos lembrar que a Primeira Revolução ocorre com uma mecanização dos sistemas de produção associada ao uso de máquinas a vapor, ou seja, a energia que movia a primeira revolução era baseada em carvão ou biomassa. Os anos seguintes coincidem com os desenvolvimentos de Faraday e Volta sobre os conceitos fundamentais que regem a eletricidade, em 1870 temos a Segunda Industrial que é marcada pela produção em massa e uso da eletricidade em larga escala; neste ponto as principais fontes para produção de eletricidade não eram tão diferentes das utilizadas nas máquinas à vapor, primariamente a energia elétrica era gerada pela queima de carvão naquilo que seria considerado termoelétricas. Aqui temos o primeiro ponto expressivo de aumento na demanda por energia elétrica, as potências Europeias descobriram um novo modo de colonização mais sofisticado do que simplesmente extrair riquezas e causar genocídio nos países ao sul do globo. A criação de um senso de “*must have*” na população dos países subdesenvolvidos e a expansão de uma ideologia de superioridade do método de vida europeu sobre as outras culturas fomentou a produção em excesso dos bens de consumo. Expressões desse comportamento podem ser relembradas nas Guerras do Ópio que datam da mesma época. Desde de seu domínio a eletricidade moldou o desenvolvimento tecnológico da sociedade, a Terceira Industrial em 1969 não mudou a força motriz que movia as máquinas apenas inseriu no contexto da produção a automação e robotização dos meios de produção, neste ponto foram inseridos na matriz energética mundial as energias nucleares e alguns avanços nas hidroelétricas e termoelétricas (avanços estes focados em desempenho, não há, neste momento da história, qualquer preocupação com o grau de poluição ou emissão de materiais particulados na atmosfera); o mundo pós segunda guerra viu o mais expressivo desenvolvimento tecnológico, todos eles acompanhados por um aumento também expressivo da demanda de energia.

As fontes primarias de produção de energia até o início do século XXI eram as mesmas da Segunda Industrial: petróleo, carvão, biomassa, gás natural seguidos de hidroelétricas e uma pequena participação das usinas nucleares. Atualmente há um consenso entre os cientistas de

que esse uso desenfreado de fontes que emitem CO₂, SO₃, NO, NO₂ e CO causaram efeitos severos no clima global e resultaram na aceleração das mudanças climáticas além disso a emissão de materiais particulados causa um aumento significativo na poluição das grandes cidades que depois é arrastado para lugares mais afastados dos centros industriais causando um prejuízo generalizado na saúde da população.

Não menos importante este mecanismo de produção de energia baseado em combustíveis fósseis cria uma dependência de petróleo e gás natural estrangeiros que põe em risco o desenvolvimento nacional e estabilidade social de países que não possuem condições geográficas ou tecnológicas de exploração destas commodities, um exemplo recente é a guerra entre Ucrânia e Rússia que ameaça a Europa com um inverno rigoroso uma vez que a Rússia é a maior fornecedora de gás natural para o continente utilizado nos aquecedores domésticos.

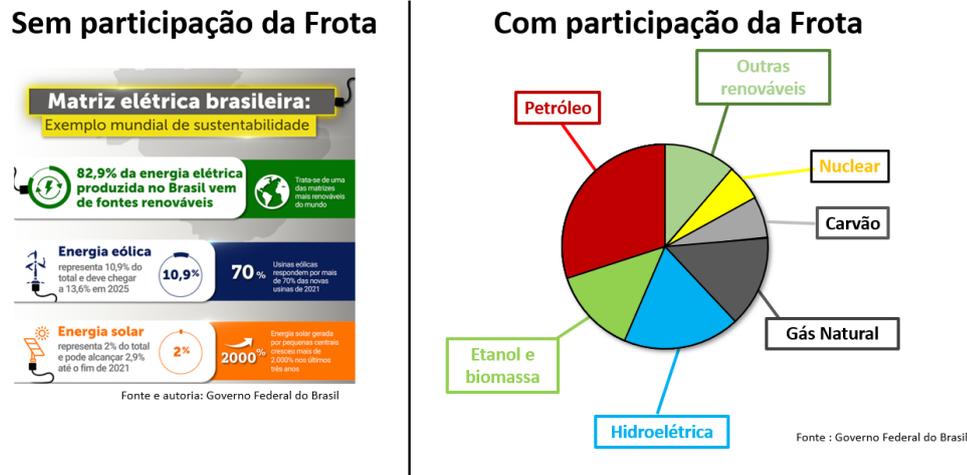
Atualmente estamos vivendo a Quarta Industrial que é caracterizada pela integração dos sistemas de produção através da internet e expansão de tecnologias consideradas de “fronteira do conhecimento científico” como 5G, semicondutores, exploração espacial, biotecnologia, etc. e finalmente parece haver um consenso global sobre o risco da emissão desregulada de poluentes e gases do efeito estufa na atmosfera, entretanto não há porque acreditar que o aumento da demanda de energia irá ser diferente do que ocorreu nas outras Revoluções Industriais, na realidade é esperado que até 2050 ocorra um aumento exponencial da demanda de energia(1) principalmente pela entrada de países africanos e latino americanos nas cadeias produtivas globais, com isso os governos regionais e locais estão concentrando sua atenção em iniciativas nacionais para reavaliar o uso de fontes alternativas de energia na matriz energética e substituição da frota movida por combustível para motores elétricos no que é chamado de eletromobilidade.

1.1.1 Cenário Nacional vs. Global

De acordo com o poeta, “Deus é brasileiro”. Embora não tenha como termos certeza deste dito popular de fato a matriz energética brasileira é um exemplo ao resto do mundo, de acordo com o Governo Federal (2), 82,9% da matriz energética nacional é de origem renovável (hidroelétricas e nuclear) 10,9% vem da energia eólica e 2% de energia fotovoltaica e 4,2% vem de termoelétricas (utilizadas principalmente quando a necessidade de aumento da potência na rede); entretanto quando colocamos a frota veicular na conta do consumo e demanda energética a matriz fica menos “limpa”. Como temos o transporte feito principalmente por rodovias e não há uma estrutura ferroviária renovada no país a matriz passa a ser composta por 34,4% de petróleo, 16,4% de cana-de-açúcar e biomassa, 13% gás natural 12,6% hidroelétrica,

2% termoelétrica, 1,3% nuclear e o restante é composto pela somatória da participação eólica e solar

Figura 1 - Matriz energética nacional com e sem participação da frota



No cenário global a situação é bem diferente, de acordo com a IEA(1) a matriz energética mundial é composta por 32% de petróleo, 23% gás natural, 27% carvão, 10% biomassa, 5% nuclear e 3% hidráulica, o cenário com participação da frota é difícil de estimar uma vez que a quantidade de carros e os meios de transporte variam muito entre países e entre continentes, entretanto podemos esperar que se adicionarmos a frota global a conta irá haver um aumento no percentual de petróleo e gás natural.

1.1.2 Os caminhos para a transição energética

De modo geral a forma de “limpar” a matriz energética é aumentar a participação de energia solar e eólica; o aumento de produção de energia via hidroelétricas esbarra em condições geográficas enquanto a energia nuclear enfrenta uma série de tratados regulamentários para instalação de novas plantas ou reativação de antigas usinas. Além disso a eletrificação da frota veicular irá representar uma redução significativa no componente “petróleo e gás natural” não só na matriz global como na nacional, veja que a nível nacional quando contamos a frota veicular quase metade da oferta de energia é direcionada a veículos.

Consideremos aqui as energias solares e eólicas. A nível nacional o Brasil conta com incidência solar constante ao longo do ano e tem estações bem definidas com ventos litorâneos constantes e bem controlados (especialmente na região nordeste onde estão instalada a maior parte das plantas eólicas) entretanto estas condições não são realidade para a maioria dos países, de modo geral as energias eólicas e solares sofrem com sazonalidades apresenta uma oferta irregular de energia ao longo do ano (imagine uma planta solar no inverno Finlandês). Uma forma de contornar este problema de sazonalidade é associar estas formas de produção de energia a

sistemas de armazenamento de energia integrados a uma “*smartgrid*”. Esta *smartgrid* é um sistema interconectado de todas as fontes produtoras de energia que equaciona a demanda e energia e consegue distribuir da melhor forma a energia de acordo com a disponibilidade de cada fonte. Analisando a frota veicular só há um caminho que é a substituição de motores a combustão por motores elétricos ou híbridos, naturalmente um veículo elétrico depende, pela própria essência, de uma bateria que seja capaz de entregar alta autonomia e rapidez na velocidade de recarregamento.

Para incentivar a transição energética global e a eletromobilidade uma série de metas globais e protocolos de descarbonização estão sendo aplicados, aqui elencamos os mais significativos a nível global, nacional e regional

- **Acordo de Paris:** redução das emissões de CO₂ em 50% até 2030 (3)
- **Objetivo 7 das ODS-ONU:** até 2030: assegurar a todos o acesso confiável e universal a serviços de energia limpa, aumentar substancialmente a participação de fontes renováveis na matriz energética nacional, reforçar a cooperação em ciência e tecnologia entre países para desenvolvimento de sistemas de armazenamento de energia mais eficientes e inclusivos
- **Fit for 55, União europeia:** redução de 40% das emissões de CO₂ até 2030 (4)
- **Race to Zero:** zerar as emissões de CO₂ até 2050 nos setores de mobilidade (4)
- **Net Zero:** Protocolo adotado por empresas que buscam zerar as emissões de CO₂ até 2030
- **Rota 2030 (Brasil) :** substituição da frota nacional por veículos elétricos e híbridos até 2030(5)
- **Pró Veículo Verde (São Paulo):** subsidio financeiros de R\$500.000.000,00 em isenção de impostos para empresas eletromobilísticas que produzam veículos elétricos em SP (6)

Além das metas governamentais as próprias indústrias automobilísticas possuem metas internas para encerrar a produção de motores a combustão e transicionar a frota para veículos elétricos puros ou híbridos:

- **Volkswagen: *Way to Zero* e *Electric for all* :** Suspensão da produção de veículos movidos a combustão até 2030 em todas as fábricas
- **Ford: *Into the Future*:** investimento de US\$30bi para zerar a produção de veículos a combustão na América do Norte até 2030
- **Bravo Motors:** Investimento de R\$25bi para desenvolvimento de planta para produção de baterias e supercapacitores de íons-Li em Nova Lima/MG
- **GM: *Path to All-Electric*:** eletrificação de toda a frota na américa do norte até 2025
- **Stallantis:** comercialização de 25 modelos híbridos a etanol até 2025

De modo geral para que a transição energética seja consolidada e tenha eficácia no seu desempenho é preciso o desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de energia que sejam capazes de atuar endereçados a cada solução (estacionaria ou mobilidade). Além disso estes novos sistemas de armazenamento de energia precisam ser economicamente viáveis para que a transição energética seja democrática e acessíveis a todos os níveis da sociedade.

1.2 SISTEMAS ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Existem diversas formas de armazenamento de energia através da conversão eletroquímica em química do estado sólido, elas se baseiam em um ou mais dos seguintes princípios i) formação de dupla camada elétrica, ii) reações redox na superfície do eletrodo, iii) intercalação de íons na estrutura, iv) formação de ligas metálicas e v) reações de conversão

Com exceção da formação de dupla camada os outros quatro processos são denominados Faradaicos, ou seja, ocorrem de acordo com a Lei de Faraday e envolvem transferência de carga através da interface eletroquímica eletrodo-eletrólito

Os processos que ocorrem através de reações redox e algumas formas de intercalação são comumente denominados processos “pseudocapacitivos” uma vez que a termodinâmica e a cinética do processo podem ser descritas por modelos matemáticos similares ao processo de adsorção de íons na superfície do sólido. O prefixo pseudo é utilizado pois em sistemas puramente capacitivos como no arranjo de placas metálicas em um capacitor clássico a carga total do processo se deve ao acúmulo de espécies carregadas na superfície do eletrodo sem que haja alteração na estrutura, mudança de fase ou transferência de carga durante a operação do capacitor, assim o termo pseudocapacitivo é utilizado para descrever sistemas onde a carga total do sistema não se deve apenas ao acúmulo de carga mas, também, por reações redox ou de intercalação entre o eletrodo e o eletrólito(7).

1.2.1 Capacitores

Qualquer arranjo de dois componentes condutores posicionados paralelamente separados por um meio dielétrico é definido como capacitor, a primeira forma conhecida de um arranjo deste tipo é atribuída a uma garrafa encontrada na cidade de Leyden em 1746 (muito antes das leis de Faraday serem postuladas)” onde duas placas de latão eram dispostas em um jarro de vidro e conectadas por um fio metálico. Em sistemas como este (duas placas metálicas) uma carga depositada na superfície de um dos condutores induz uma carga de polaridade oposta na superfície do outro condutor, esse movimento de cargas induz um campo elétrico entre as placas e assim é gerado a diferença de potencial entre elas.

O campo elétrico formado entre as placas é proporcional a quantidade de carga acumulada pelas placas e pela distância entre elas, o mesmo é verdadeiro para a diferença de potencial (V), a relação entre a carga total acumulada Q e a diferença de potencial V (Q/V) é constante para

todo campo elétrico e depende também do meio dielétrico e do formato das placas metálicas, esta relação é denominada capacitância (C) e pode ser calculada como:

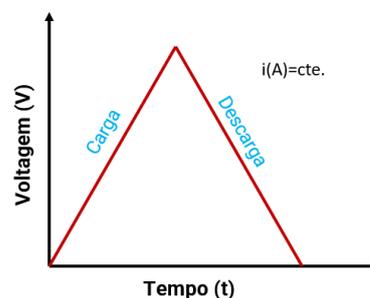
$$C = \frac{Q}{V}$$

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

Onde ϵ_r é a constante dielétrica do meio onde as placas estão inseridas, ϵ_0 é a permeabilidade no vácuo ($8,854 \times 10^{-12}$ (F/m)), d é a distância entre as placas e A é a área superficial das placas. Embora na teoria a carga seja disposta homoganeamente nas placas é sabido que elas tendem a se acumular mais nas bordas com isso a capacidade teórica acaba sendo subdimensionada contra a capacidade real do dispositivo.

Capacitores classicamente tem a voltagem (V) variando linearmente com o tempo quando submetidos a uma corrente elétrica constante, assim a resposta durante um processo de carga e descarga deve ser linear como representado na Figura 2

Figura 2 - Comportamento de um capacitor clássico. Autor: Rocha, J.V.B.R.



Outra característica intrínseca destes sistemas é que o tempo de carga e descarga deve ser rápido, teoricamente não é possível determinar um tempo a partir do qual o material deixaria de ser considerado um capacitor, entretanto, a maioria dos capacitores sofrem o processo de carga em 10^{-6} a 10^{-3} s e por consequência possuem o mesmo tempo de descarga. As aplicações dos capacitores clássicos abrangem todas as áreas da eletrônica desde microplacas para circuito elétrico até uso em redes de energia para correção de potência.

Muito tempo após a descoberta em Leyden, surgiram os capacitores de segunda geração, ou capacitores eletrolíticos, embora o princípio teórico que rege estes dispositivos seja o mesmo a estrutura era constituída de placas metálicas de Al ou Ta previamente anodizadas para formação de seus respectivos óxidos (meio dielétrico) na superfície atuavam como polos positivos com o polo oposto sendo uma folha de óxido de estanho (SnO_2) embebida em um eletrólito aquoso

ou gelatinoso. Considerando o aspecto de viabilidade econômica e a maleabilidade do Al é natural imaginar que seu uso tenha dominado as aplicações comerciais, a capacidade de construir um arranjo com maior área superficial ao passo que a compressibilidade do sistema diminui a distância entre as placas faz com que estes capacitores sejam capazes de armazenar uma alta quantidade de carga resultando em maior capacitância. Estes capacitores eletrolíticos são utilizados até hoje em sistemas de filtragem de linha com corrente alternada, a capacitância entregue por estes dispositivos varia de $0.1 \mu\text{F}$ até $18000\mu\text{F}$ dependendo do eletrólito utilizado e da corrente aplicada.

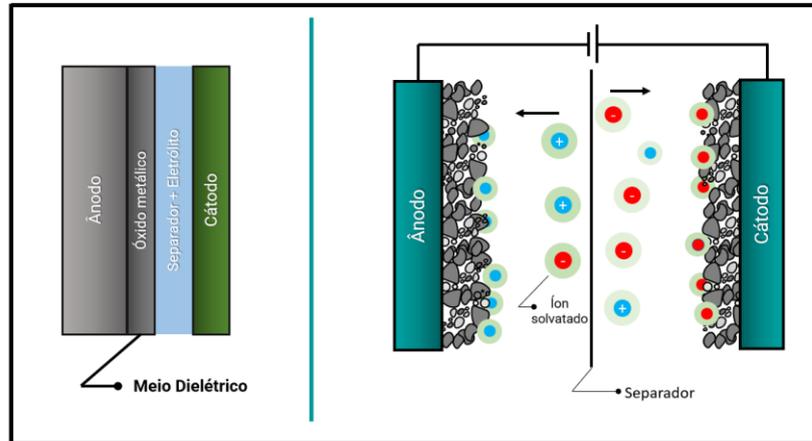
Os componentes que utilizam tântalo ou nióbio ao invés de alumínio possuem a vantagem de operarem em correntes mais altas, possuem menor perda de capacidade e menor impedância do que os capacitores de alumínio, entretanto o custo do tântalo torna sua aplicação restrita a tecnologia fina, mais detalhes sobre a prospecção de nióbio serão discutidos na seção 2.2

1) Capacitores de Dupla camada Elétrica (EDLC)

Durante o século XVIII e XIX os trabalhos de Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern e Grahame fundamentaram o conceito e modelagem matemática para o entendimento da formação de dupla camada elétrica (EDL) com isso em 1957 H. Becker da General Electronics desenvolveu o que é considerado o primeiro capacitor de dupla camada elétrica (EDLC), seu dispositivo era composto por polos simétricos de carbono poroso imerso em um container com eletrólito líquido, para tornar este dispositivo comercialmente viável e facilitar o manuseio, logística e otimizar o volume a empresa SOHIO introduziu a este mesmo sistema uma membrana com permeabilidade seletiva que permitia a passagem de íons e evitava o curto circuito da célula quando comprimida.

Fruto dos acordos pós-guerra o Japão avançava rápido no processo de miniaturização das tecnologias e no desenvolvimento das tecnologias da informação com isso o país investia massivamente (através de incentivos do governo) em todo e qualquer dispositivo eletrônico, foi em Nippon Electric Company que inseriu os EDLC no mercado para uso associado a semicondutores complementares de óxido metálico (CMOS) em memórias de computador

Figura 3- Esquema de montagem de a) Capacitor Clássico, b) Capacitor Eletroquímico



Autor: Rocha, J.V.B.R.

A diferença entre um capacitor eletrolítico e um EDLC não é apenas estrutural, eles se diferem no design, na perspectiva e principalmente no mecanismo de acúmulo de carga; nos EDLC a carga é acumulada pela interface entre o solvente/eletrodo, esta interface é bem diferente da vista entre o material dielétrico e o metal em capacitores eletrolíticos, devido a estrutura altamente porosa do carbono os íons solvatados podem ser acumulados em diversas formas através da interface, o aumento da área superficial resulta em um aumento da capacitância do dispositivo de acordo com a eq. 2.

Outro aspecto fundamental é a alteração no comportamento de carga e descarga destes materiais, os dispositivos são carregados entre 1 e 10 segundos e descarregam na mesma fração de tempo, com maior tempo de descarga e maior capacitância intrínseca EDLC podem fornecer maior energia por tempo e energia por massa do que os capacitores eletrolíticos.

Eletroquímica de EDLC

O desenvolvimento de novos materiais como capacitores e as novas arquiteturas que surgiram recentemente

As duas superfícies opostamente carregadas separadas por distâncias d podem ser tratadas como placas carregadas, assim a capacitância da dupla camada pode ser escrita:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_m \epsilon_0}{d}$$

Onde C_{dl} é a capacitância da dupla camada, ϵ_m representa a constante dielétrica do meio (eletrólito + solvente) e d é a distância entre a camada de íons e a superfície de carbono.

Helmholtz foi o primeiro a propor o mecanismo para formação da dupla camada elétrica,

Em qual que posição de X ao longo da dupla camada a conservação da massa é dada pela equação de Nernst-Planck

$$\frac{\partial C_{\pm}}{\partial x} = \nabla \cdot (D_{\pm} \nabla C_{\pm}) - \nabla \cdot (\mu_{\pm} C_{\pm} E) - \nabla \cdot (u C_{\pm})$$

Onde C_{\pm} é a concentração dos íons carregados positivamente e negativamente, D_{\pm} é a constante de difusão, μ é a velocidade do fluido, E representa o potencial elétrico e μ_{\pm} é a mobilidade iônica (ou potencial de escape de uma partícula quando sofre aplicação de uma força). Quando o sistema está em equilíbrio não há troca de massa e a convecção é igual a zero pois não há fluxo de solvente, assim a equação pode ser reescrita como:

$$\nabla \cdot (D_{\pm} \nabla C_{\pm}) - \nabla \cdot (\mu_{\pm} C_{\pm} E) = 0$$

Assumindo $E = -\frac{d\phi}{dx}$ temos que:

$$\frac{d}{dx} \left(\mu_{\pm} C_{\pm} \frac{d\phi}{dx} + D_{\pm} \frac{d}{dx} C_{\pm} \right) = 0$$

Assumindo as condições de contorno em $x=\infty$ como $\frac{d\phi}{dx} = 0$ e dC_{\pm}/dx

$$\mu_{\pm} C_{\pm} \frac{d\phi}{dx} + D_{\pm} \frac{d}{dx} C_{\pm} = 0$$

1.3 HISTORICIDADE DOS MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Sistemas de armazenamento de energia percorrem a história junto com a evolução das sociedades e com o consequente aumento da demanda para aplicações de maior complexidade. Mesmo antes de Galvani associar os impulsos nervosos a passagem de corrente elétrica pelos nervos e músculos e dar início aos trabalhos que determinaram os fundamentos da eletroquímica no século seguinte é acreditado que a humanidade já dispunha de mecanismos para armazenamento de energia mesmo sem entender os princípios fundamentais que regem as reações químicas da forma como conhecemos hoje. O exemplo que desperta grande curiosidade é a “Bateria de Bagdá”, este sistema trata de três artefatos encontrados juntos em 1936 na atual

região do Iraque próxima a antiga metrópole de Ctesiphon. O sistema é constituído de um jarro de terracota com 14 cm de altura , uma vara de ferro e um tubo de cobre, esses últimos eram isolados através de betume; a datação mais provável para os artefatos é de 235 – 650 anos antes da era comum.

Figura 4 - Bateria de Bagdá. Fonte: <https://museuweg.net/blog/pilha-de-bagdad-a-misteriosa-pilha-milenar/>



Embora não haja evidências sobre o uso deste artefato como sendo o que hoje conhecemos como uma pilha os pesquisadores acreditam que o dispositivo era usado para realização de eletrodeposição de metais em objetos de decoração da realeza. Corroboram esta hipótese o fato de que alguns dispositivos continham corrosões equivalentes ao uso de vinagre ou vinho. Outra hipótese foge do espectro eletroquímico e sugere que o aparato tinha aplicações medicinais sendo usado para anestésias.

Após os estudos iniciais de Galvani, seu discípulo Volta foi responsável por montar a primeira pilha que podia prover corrente continuamente em um circuito elétrico, seu dispositivo foi publicado em 1799 e consistia de placas de zinco e cobre metálico separados por pedaços de papelão embebidos em água salgada. Este aparato impulsionou uma série de outros estudos habilitando a eletrólise da água por Nicholson e Carlisle. Embora tenha sido um grande avanço na eletroquímica o dispositivo não era capaz de manter a corrente gerada por um longo período, buscando melhorar o desempenho da pilha de Volta, Daniel apresentou em 1836 um dispositivo que consistia de uma placa de Zn inserida em uma solução 1 M de $ZnSO_4$ e uma placa de Cu mergulhada em uma solução de mesma concentração de $CuSO_4$, estes sistemas eram conectados através de uma ponte salina e separados por parede porosa de barro. A pilha de Daniel podia

operar por mais tempo e conseguia entregar um fluxo de corrente contínuo a um circuito elétrico.

Avançando no tempo até 1860 Planté apresentou o que hoje conhecemos como bateria de chumbo-ácido, a pilha possuía uma estrutura similar a de Daniel, entretanto o polo positivo (cátodo) é constituído de PbO_2 e o polo negativo se trata de uma placa metálica de Pb , ambos estão imersos em uma solução de H_2SO_4 esta configuração permitia a conversão de Pb e PbO_2 em PbSO_4 dependendo do sentido no qual a corrente flui. Cada conjunto de anodo e catodo opera em 2 V e podem ser combinados linearmente para oferecer a tensão desejada.

As baterias de chumbo-ácido estão presentes até os dias atuais em carros e em alguns sistemas de armazenamento estacionário, apesar das vantagens elétricas deste sistema a toxicidade dos componentes e o tamanho de cada célula dificulta seu uso em uma gama maior de aparelhos.

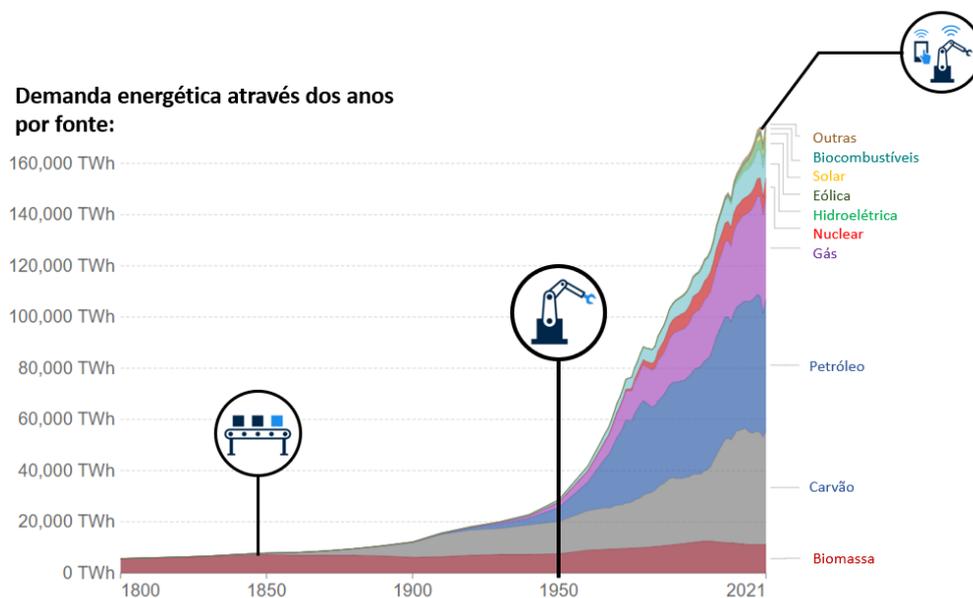
Seis anos após a apresentação de Planté o engenheiro francês Georges Leclanché expos a primeira pilha seca, o sistema de Leclanché consiste em um formato cilíndrico onde uma barra de grafita, atuando como cátodo, fica cercada por uma pasta de MnO_2 , NH_4Cl e ZnCl_2 e, no entorno do cilindro uma folha de Zn atua como ânodo. Este sistema é muito similar aos que são encontrados em pilhas do tipo AA atualmente, sua principal vantagem é a redução do volume do sistema, por se tratar de componentes “secos” a célula pode ser melhor compactada podendo assim ser utilizada em aplicações cotidianas como controles remotos, relógios de parede e lanternas.

Um dos principais avanços na área de armazenamento de energia veio no fim do século XIX com o sueco Waldemar Junger, o engenheiro foi responsável por desenvolver as baterias de NiCd , NiFe e AgCd sendo esta última o segundo tipo de bateria recarregável ($\text{Pb-H}_2\text{SO}_4$ pode ser considerado a primeira, embora sua ciclabilidade esteja longe do ideal) todos estes sistemas desenvolvidos por Junger consistem na conversão do metal M^0 em seu hidróxido $\text{M}(\text{OH})_2$ enquanto no polo inverso ocorre a reação inversa ou a formação de oxo-hidróxido de níquel e hidreto metálico. Por possuir alta ciclabilidade seu uso se mantém até hoje principalmente em ferramentas e sistemas aeroespaciais, entretanto o uso de cádmio gera problemas no descarte do material.

Estas invenções enceram o século XVIII e XIX onde os sistemas elétricos e eletroquímicos foram impulsionados pela Segunda Revolução Industrial (1850) e pelas publicações das Leis de Faraday em 1834. Estas tecnologias atendiam bem as necessidades da época (vide sua utilização até os dias atuais) entretanto a situação muda com o advento da Terceira Revolução Industrial e o aumento exponencial da demanda por energia vindo da eletrificação de diversos sistemas e o início da robotização dos meios de manufatura (Fig. 5). Para atender a tendência

de miniaturização de circuitos elétricos e a maior densidade de potência exigida por aparelhos elétricos uma nova tecnologia precisou ser desenvolvida, uma tecnologia movida por um elemento que é responsável por moldar a sociedade como vivemos e que desde sua descoberta já chamava a atenção de diversos pesquisadores, entretanto domar suas propriedades e seu comportamento parecia uma tarefa tecnicamente inviável, uma tecnologia que embora pareça estar consolidada e ser algo bem compreendido tem apenas 30 anos desde sua primeira comercialização: as baterias de Li-íon

Figura 5- Demanda de energia total por energia e demanda relativa por cada fonte ao longo dos anos



1.4 HISTÓRICO DAS BATERIAS, A SAGA ANTES DO LI-ÍON

O elemento responsável por moldar a era contemporânea como conhecemos é o primeiro metal da tabela periódica, a quem chamamos de Lítio (Li). Possui o menor número atômico e menor peso atômico (6,95 u) e a menor densidade entre os metais (0,534 g/cm³)

Sua descoberta e isolamento são contemporâneos dos experimentos de Volta ao montar a primeira pilha (Zn/Cu), a primeira identificação ocorreu em 1817 por Johan August Arfwedson no mineral Petalita e reportado por Berzelius no mesmo ano (8)

O isolamento do metal se deu muito depois, devido a sua natureza reativa apenas em 1821 William Thomas Brande conseguiu isolar uma quantidade significativa do metal que ele descreveu como sendo “um metal brilhoso, branco e altamente combustível”, para isto Brande aplicou uma pilha voltaica a uma solução de óxido de lítio fundido (9)

Embora a própria descoberta e isolamento do Li tenha sido ligado a eletroquímica, seu potencial uso em sistemas eletroquímicos só chamou a atenção depois de 50 anos. Ainda em 1870 quando Júlio Verne publicou “20 mil Léguas Submarinas” o capitão Nemo descrevia a bateria do mais poderoso submarino Nautilus como sendo uma bateria de sódio, em suas palavras “O sódio deve ser lembrado como tendo a maior força eletromotriz dentre todos os elementos...”

O autor francês não viveu o suficiente para ver que em 1913 Lewis and Keyes (10) prepararam uma amálgama de Li/Hg e mediram seu potencial versus o eletrodo de calomelano Hg_2Cl_2 em uma solução de propilamina com LiI como eletrólito, deste experimento os autores obtiveram o valor de potencial para o Li0 como sendo 3,054 vs H/H₂, declarando, assim, “o Li como tendo o maior potencial de eletrodo dentre os elementos”.

Depois de anos essa afirmação ainda é verdadeira, sendo o lítio o elemento fundamental que permitiu alcançarmos as maiores densidade de energia em dispositivos para armazenamento de energia.

1.4.1 Por que o Lítio?

Para todo sistema análogo a uma bateria a energia total da célula pode ser expressa como $E_{cel} = C_{cel} \times V_{cel}$, onde C_{cel} é a capacidade e V_{cel} é a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo desta mesma célula, a capacitância do ânodo C_a e do catodo C_c devem ser equivalentes da forma:

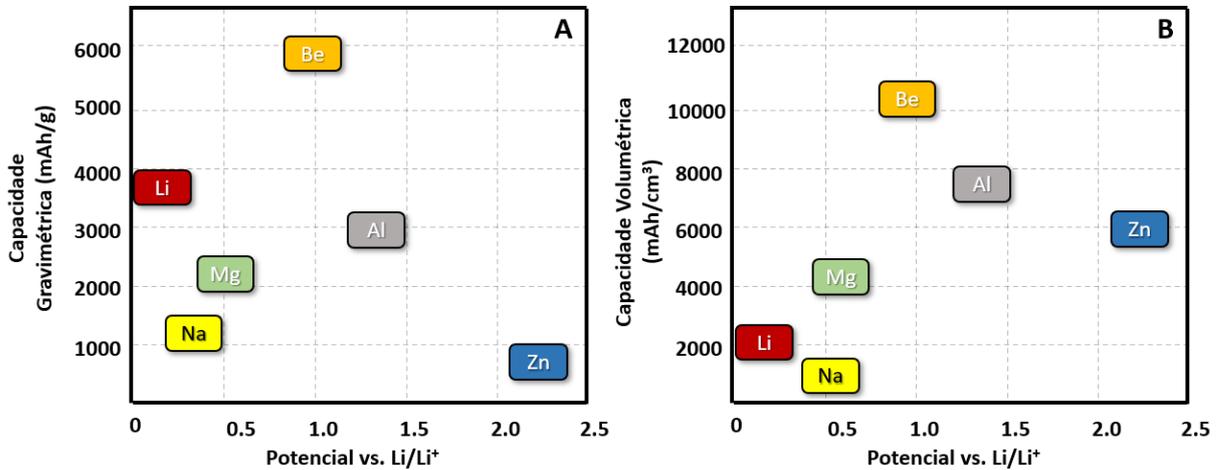
$$\frac{1}{C_{cel}} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c}$$

Analisando a relação entre o potencial da célula (V_{cel}) podemos entender porque o lítio chamou a atenção dos pesquisadores, tendo o maior potencial de redução (-3.14 V vs. H₂) resultaria em um aumento linear da energia total, entretanto não é apenas um fato que tornou o Li o elemento preferencial para o desenvolvimento de tecnologias para armazenamento de energia; Na verdade a combinação de pequeno peso atômico, possuir carga monovalente e ter o menor potencial de redução torna a tarefa de superar as qualidades deste elemento quase impossível para o resto da tabela.

Pensando em um sistema eletroquímico a redução de um átomo de Li⁺ deve ser acompanhada por uma grande quantidade de carga o que se traduz em uma alta capacidade gravimétrica (3860

mAh/g) de fato, dentre todos os metais o Li é o que possui a segunda maior capacidade gravimétrica, perdendo apenas para o berílio (5950 mAh/g) (Fig. 6)

Figura 6 - Capacidade gravimétrica e volumétrica de diferentes metais. Autor: Rocha, J.V.B.R.



Autor: Rocha, J.V.B.R.

Entretanto o mesmo não é verdadeiro para a capacidade volumétrica (mAh/cm³, Fig 6), devido à baixa densidade o lítio apresenta 2000 mAh/cm³ enquanto os outros metais como Be, Al e Mg possuem valores de 10800 mAh/cm³, 8080 mAh/cm³ e 3600 mAh/cm³ respectivamente. Apesar disso nós ainda estamos apenas começando a explorar o uso destes outros elementos em baterias e nenhuma solução concreta é comercialmente viável e ainda, quando estiver, nós esperamos que o desempenho de tais baterias não alcancem o desempenho de uma bateria de Li em termos de densidade de energia e vida útil.

O ganho na capacidade volumétrica cobra o seu preço especialmente para íons multivalentes, quando falamos do pequeno tamanho do íon de Li⁺ sendo uma de suas principais vantagens é natural pensarmos que, quanto menor for o raio iônico do átomo, mais favorecido serão processos cinéticos que envolvem a reação de intercalação e maior será a capacidade volumétrica do material, seguindo esta linha de pensamento o título de menor raio iônico entre os metais não pertence ao Li⁺ (90 pm) mas sim ao Be²⁺ (59 pm) ou até mesmo podemos considerar o Al³⁺ (67,5 pm) entretanto diferente do esperado diversos estudos da década de 70 (11) não se preocuparam em encontrar eletrólitos adequados ao Be²⁺ ou Al³⁺.

Em uma seção posterior será discutido os aspectos de abundância, custo de exploração e viabilidade técnica de algumas tecnologias, por enquanto basta lembrarmos sem grande esforço que a abundância do alumínio é muito maior que a do lítio e, mesmo assim, não temos uma bateria de alumínio em nossos celulares ou notebooks.

O impeditivo principal é a própria natureza química destes íons multivalentes, em qualquer sistema real estes íons não estão sozinhos, mas sim solubilizados em um solvente e é aqui que o Li^+ se destaca de todos os outros íons; a redução do raio iônico vem acompanhado com o aumento da densidade de carga e, com isso, **o aumento da esfera de solvatação**. Quanto maior for a densidade de carga do íon, maior será sua esfera de solvatação e conseqüentemente **mais “difícil” será sua mobilidade iônica**. Além disto o principal mecanismo que rege as baterias são reações de intercalação, intercalar um íon isolado de Al^{3+} é tarefa fácil para a maioria dos materiais de intercalação conhecidos, entretanto intercalar o íon envolto por uma enorme camada de solvente destrói facilmente o ordenamento e a estrutura destes materiais. A mesma explicação pode ser empregada para o Zn^{2+} , Mg^{2+} e seus familiares, Cu^{2+} , Ni^{2+} ou até mesmo Ga^{3+} .

O destaque nesta consideração é o Be^{2+} este é o único íon que possui a mesma razão de carga/raio que o íon Li^+ e apresenta maior capacidade tanto volumétrica quanto gravimétrica. Neste caso o a toxicidade, baixa abundância e sua potencial radioatividade fazem com que utilizarmos baterias baseadas em Be em dispositivos cotidianos se torne inviável, contudo, estamos na aurora da exploração espacial onde as condições são bem diferentes, sendo assim podemos encontrar nos próximos anos trabalhos envolvendo o uso de Be em baterias utilizadas em espaçonaves, satélites e sondas no lugar das atuais baterias nucleares.

Em uma seção posterior será discutido brevemente o avanço tecnológico para tornar as espécies multivalentes e com maior abundância viáveis economicamente e tecnologicamente.

1.4.2 Do Lítio metálico ao prêmio Nobel

Após os estudos de Lewis e Keyes, a primeira forma de tentar armazenar energia utilizando Li foi através da criação de um anodo metálico, entretanto, o alto potencial de eletrodo (-3,14 V vs. SHE) sugere que uma folha metálica de Li possua altíssima reatividade química e eletroquímica, de fato é muito difícil uma molécula se manter inerte quando em contato com Li^0 então, o primeiro desafio era encontrar um eletrólito adequado que pudesse operar em baixos potenciais e se manter inerte durante diversos ciclos, uma descrição detalhada das diversas pesquisas para encontrar um solvente que possuísse estabilidade química sem prejuízo da constante dielétrica estão descritas na revisão de Winter et al. (12). Aqui será apresentada uma pequena discussão dos processos e materiais que foram utilizados até a culminação do trabalho de Goodenough e a patente da Sony em 1991.

O primeiro trabalho que obteve Li^0 por eletrodeposição em temperatura ambiente foi descrito por Laszczynski (13) nesta época os avanços no desenvolvimento de eletrólitos e solventes ainda era desconhecida ou incipiente desta forma o autor utilizou uma solução de piridina e

LiCl aplicando até 100V para conseguir realizar a eletrodeposição. Devido a pobre condutibilidade do sistema e a alta tensão o material resultante apresentava baixa eficiência coulombiana.

Pouco se evoluiu até a publicação do trabalho de Harris¹ (11) que trata sobre o comportamento eletroquímico de éteres e alguns solventes apróticos, a partir dos resultados obtidos por Harris os pesquisadores da época estabeleceram alguns entendimentos sobre como deveria ser o “eletrólito ideal” para um dispositivo que utilizasse Li^0 como anodo. Ele deveria ser um solvente orgânico, anidro (Li reage facilmente com água), aprótico (o que exclui aminas e álcoois) e possuir uma constante dielétrica que permitisse a fácil movimentação do eletrólito; aos poucos dois grupos se destacaram: éteres alquílicos e ésteres carboxílicos. Esta escolha se mantém até os dias recentes, embora em ambientes de laboratório sejam utilizados solventes como acetonitrila, sulfóxidos, e alguns ésteres inorgânicos em aplicações industriais o solvente é composto de carbonatos como etilenocarbonato (EC) e dietilenocarbonato (DEC) na razão de 1:1.

Outro componente que demandou atenção dos pesquisadores a época era a escolha de um eletrólito que conseguisse entregar boa condutividade eletrônica e iônica, os sais mais comuns como LiF e LiCl são pouco solúveis em meios não aquosos, assim os pesquisadores buscaram moléculas mais complexas que possuíssem uma maior descentralização da carga possuindo assim uma maior solubilidade e resistência a processos oxidativos, esta busca durante algum tempo ficou centrado em ácidos de Lewis modificados com haletos do tipo $[\text{MX}_3\text{X}]^-$ (14) mas se moveu rapidamente para as espécies BF_4^- e PF_6^- que até hoje são as utilizadas nas soluções comerciais (15).

Ainda na década de 60 e na saga para encontrar o eletrólito e solvente ideal foi onde os pesquisadores puderam compreender melhor o comportamento eletroquímico do Li^+ , dentre os aprendizados desta época destacamos a compreensão da SEI (*solid-electrolyte interface*). Esta camada se trata de uma passivação parcial do solvente e do eletrólito quando em potenciais próximos ao da redução de Li^+/Li^0 embora a primeira vista o fenômeno pareça ser uma reação canibalesca que prejudica o desempenho do dispositivo esta camada formada justamente na interface entre o anodo e o meio é fundamental para o bom funcionamento de um sistema eletroquímico como uma bateria, a principal função desta camada é a de proteger o eletrodo de outros processos oxidativos além de ter uma permeabilidade seletiva para os íons Li^+ , o primeiro autor a identificar as características desta camada formada essencialmente por Li_2CO_3 , foi Peled et al. (16) que além de dar o nome de SEI identificou as principais características da camada como sendo: uma camada sólida formada por subprodutos da reação entre Li metálico e o

eletrólito, ii) conduz apenas espécies Li^+ impedindo a passagem da esfera de solvatação, iii) não possui condutividade eletrônica(12).

Estes ensinamentos são empregados até hoje nas tecnologias que ultrapassaram a busca por um eletrodo de Li^0 , a maioria dos dispositivos comercializados possui uma SEI artificialmente depositada para assegurar a integridade dos materiais que constituem o ânodo.

As décadas seguintes marcaram o auge da Guerra Fria, conseqüentemente existia uma pressão governamental e militar para o desenvolvimento de novas tecnologias para o armazenamento de energia, empresas e cientistas viam diante dos seus olhos a crescente de pesquisas demonstrando que uma bateria constituída de Li^0 resolveria todos os problemas de armazenamento de energia e a primeira que conseguisse domar a fúria química do metal com maior potencial de oxirredução teria não só um mercado imenso mas diversos contratos com militares e governos para ampliar ainda mais seus negócios. A primeira a se arriscar foi a canadense Moli Energy, em 1985 a empresa montou e comercializou uma bateria contendo Li metálico como anodo e MoS_2 como cátodo, a célula era montada no formato de uma pilha AA, em 1988 a empresa comercializa a “Mobicel” com capacidade de 2Wh por célula.

Era 10 de agosto de 1989 em uma cidade do Japão um celular pega fogo durante o uso; a investigação conduzida pelas autoridades japonesas determina a causa do incêndio: Mobicel. Nos dias seguintes 10000 celulares são chamados para recall. Até outubro do mesmo ano a pioneira no mercado de baterias foi desligada do mercado de ações de Toronto e encerrou suas operações sendo comprada as pressas por uma concorrente japonesa.

Em um comunicado a imprensa a diretoria executiva informava que “O lítio metálico é inerentemente instável para se colocar em bateria que passa por diversos ciclos de descargas sendo assim não pode ser utilizada em dispositivos do dia a dia” (17)

O motivo que levou a Moli Energy ao colapso permanece até hoje e é o que torna a construção de uma célula contendo Li metálico como ânodo tecnicamente inviável: **a formação de dendritos**

O processo de carga e descarga de uma célula contendo Li metálico como eletrodo é muito simples, quando descarregada o Li^0 se transforma em Li^+ no anodo e no catodo, geralmente feito por um sulfeto, ocorre a transformação de fases Li_2S_n ($n= 2.a$, com $1/2 < a < 4$)

Apesar de algumas fases do Li_2S_n serem extremamente estáveis e prejudicarem a eficiência da célula o maior problema ocorre durante o processo de carga onde Li^+ é depositado na forma de Li^0 entretanto essa deposição não ocorre de forma homogênea ocorrendo sítios preferencias de formação, essa deposição heterogênea distorce o campo elétrico na superfície e a partir de então estes sítios preferencias se tornam os únicos sítios a sofrerem a deposição, com isso uma

estrutura na forma de raízes (ou fractais) cresce a partir da superfície do eletrodo. Como uma célula é altamente compactada estas “pontas” de lítio podem furar a membrana que separa o cátodo do anodo e causar curto-circuito do sistema

Para resolver os problemas da formação de dendritos era necessária uma nova arquitetura para os eletrodos, muito antes da iniciativa da Moli uma classe de materiais capaz de realizar intercalação de espécies em sua estrutura já tinha sido proposta para construir um novo tipo de bateria. Nesta configuração os sistemas poderiam ser formados por cátodo e anodo (ou apenas um deles, como no caso da Molicel) com capacidade de acomodar íons em sua estrutura.

Esta nova aproximação mudava radicalmente a química que rege o armazenamento de energia, ao invés de reações de conversão e eletrodeposição, nestes materiais ocorre a inserção e desinserção de espécies (catiônicas ou aniônicas) na estrutura do material durante o processo de carga e descarga. O conceito de intercalação já era conhecido dos estudos fundamentais em química supramolecular em sistemas denominados “*host-guest*”, “hospedeiro-hospede” ou “matriz-modificante” onde a interação entre as espécies é regida por forças de natureza não covalentes assim o “hospede” (guest) do sistema seria capaz de se mover para dentro e para fora do “hospedeiro” (host) de acordo com o ambiente químico ou o potencial no qual o sistema está submetido, esta característica inclusive está ligada ao fato da reversibilidade da reação, fator fundamental para a viabilidade técnica do uso desta classe de matérias em baterias.

Além da reversibilidade do processo de intercalação um fator crucial para a viabilidade técnica é que durante a reação de inserção ou saída do “hospede” o “hospedeiro” deve sofrer pouca mudança em sua estrutura e volume, caso contrário a reação resultaria na exfoliação de lamelas ou na destruição do ordenamento que permite as interações não-covalentes ocorrerem de forma eficiente (fortes o suficiente para manter o “hospede” acomodado porém fracas o suficiente para permitir sua saída mediante a aplicação de um potencial), este tipo de transição é conhecida como topotática, um exemplo desta transição ocorre com a transformação $\beta\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4$ onde o volume da estrutura não se altera mas os cátions se reorganizam em outros sítios.

Os primeiros estudos ainda na década de 60 que exploraram a capacidade de acomodar íons Li^+ se concentraram em óxidos e sulfetos altamente covalentes como W, Nb, V, Mo e Ti por exemplo, estes metais de transição são conhecidos por formar estruturas de blocos com compartilhamento de aresta criando tuneis ao longo da estrutura que facilitam a difusão iônica e o transporte de massa. O interesse nestes materiais se mantém até hoje e é um dos motivadores deste trabalho, entretanto na época alguns parâmetros cinéticos e estruturais não eram bem elucidados e o avanço na viabilidade técnica impossibilitou o uso de muitos destes materiais

em sistemas mais complexos. Hoje somos capazes de controlar aspectos fundamentais de síntese e modular propriedades destes óxidos o que revitalizou o interesse em explorá-los em sistemas de armazenamento de energia, uma descrição mais detalhada dos avanços nos principais candidatos é feita no capítulo de estado da arte.

Voltando ao contexto da época a crise do petróleo em 1970 impulsionou pesquisadores e governos a fomentar trabalhos que se propunham ao desenvolvimento de sistemas para geração e armazenamento de energia, foi neste ambiente geopolítico que se tornou claro o papel indispensável do desenvolvimento de baterias em conjunto com sistemas capazes de gerar energia renovável como a solar e a eólica. Embora pareça paradoxal, as próprias empresas petroleiras conduziram e patrocinaram diversos estudos envolvendo o uso de materiais de intercalação para aplicações em energia (18,19)(20), essa aparente contradição acontece agora no ano de 2023 onde as principais investidoras em tecnologias para produção de H_2 e para novos materiais eletroativos são petroleiras como a Petrobras, Exxon e Mobil ou produtoras de biocombustíveis como a Raízen, inclusive grande parte das indústrias que atuam neste setor adicionaram o termo “Energia” como sufixo do seu nome comercial para agradar seus investidores e alguns grupos da sociedade. Na realidade este paradoxo não existe, qualquer uma destas empresa é apaixonada por lucros e não por soluções; certamente mudarão a sua postura em novas revoluções energéticas.

Um dos principais autores na década de 70 foi Whittingham, seus trabalhos se concentraram em explorar sulfetos para atuar como cátodo, o autor inclusive demonstrou que calcogênios seriam capazes de armazenar íons de Li^+ com alta reversibilidade possuindo ainda uma excelente mobilidade iônica o que contribuía para a cinética do sistema. Contudo o primeiro trabalho a demonstrar uma célula assimétrica com capacidade mover íons Li^+ para dentro e fora destas é atribuído a Lazarrí e Scrosati em 1980(21), utilizando cátodos de TiS_3 e $NbSe_3$ os autores inclusive propunham um mecanismo geral para reação de Li^0 com os calcogênios.

Conforme o cenário de utilizar Li metálico como eletrodo ia perdendo força os conceitos sobre os mecanismos de intercalação foram sendo aprimorados, diversos materiais como WO_3 , CrO_x , V_2O_5 e MoO_3 foram propostos como candidatos a atuar no cátodo da célula. O problema estava do outro lado, o ânodo quando composto por óxidos ($LiWO_2$, $LiFe_2O_3$) resultava em uma baixa condutividade do sistema e não era capaz de entregar altas densidades de energia (alta massa inercial). Um candidato promissor devido a sua estrutura lamelar era a grafite, o material era capaz de operar em baixos potenciais e, tecnicamente, poderia acomodar os íons Li^+ entre as suas lamelas através de interações de Van der Waals, a principal dificuldade a época era como realizar esta intercalação sem destruir a grafite, a época a maioria das tentativas de inserir os

íons eletroquimicamente resultava em uma exfoliação do material já que junto com o Li^+ o solvente presente na esfera de solvatação também era levado para estrutura, com isso sua ciclabilidade ficava comprometida. Nesta fase os louros devem ser dados aos químicos orgânicos, foram eles quem elucidaram os cenários que levavam a degradação do material e foram capazes de otimizar a composição do solvente de forma que este fosse capaz de operar em uma ampla janela de potencial sem prejuízo da constante dielétrica.

Em 1983 Yazami et al. demonstraram o processo de inserção eletroquímica em grafite criando uma forma de “pré-litiar” a estrutura e só então submetê-la a ciclos de carga e descarga(22), os autores propuseram a realização de uma carga inicial com baixa corrente até potencial próximo a 0 V vs. Li/Li^+ de modo que os íons fossem capazes de se acomodar e difundir eficazmente pela estrutura lamelar, o mecanismo proposto pelos autores sofreu poucas modificações com os estudos seguintes, de forma geral a grafite pode acomodar um íon de Li^+ para cada 6 átomos de carbono, resultando em uma fórmula genérica LiC_6

Contemporaneamente a Yazami mas com olhos do outro lado da célula Mizushima e Goodenough (23) propuseram (corretamente) que óxidos atuariam melhor como cátodos do que os sulfetos, a proposta dos autores era embasada no fato que óxidos se mantêm estáveis mesmo em altos potenciais ($< 4 \text{ V vs. Li}/\text{Li}^+$) enquanto os sulfetos sofrem decomposição e formação de H_2S em potenciais maiores que $2 \text{ V vs. Li}/\text{Li}^+$, em seu primeiro trabalho Goodenough demonstrou que LiCoO_2 era capaz de atuar como cátodo; a estrutura do cátodo se mantinha estável até a extração de 0.933 mols de átomos de Li^+ quando submetido a $4.7 \text{ V vs. Li}/\text{Li}^+$

A combinação do trabalho de Yazami, Mizushima e Goodenough resultou não só na bateria de íons-Li como conhecemos atualmente, mas também em um prêmio Nobel no ano de 2014 para os autores, a tecnologia por eles desenvolvida é tão sólida que pouco se alterou desde sua primeira comercialização pela Sony em 1991, as melhorias foram apenas incrementais e visavam aprimorar processos industriais ou redução de custos.

O anodo de grafite possui capacidade específica teórica de 372 mAh/g , o cátodo, inicialmente constituído de LiCoO_2 apenas, possui capacidade máxima de 274 mAh/g e operam em até $4.5 \text{ V (E}_c\text{-E}_a)$, assim, para manter o balanço carga/massa em uma célula é necessário utilizar uma maior quantidade de cobalto do que de grafite.

Figura 7 - Principais soluções de armazenamento de energia comercialmente disponíveis e os principais parâmetros associados a cada solução

NiCd Cell		LiPo cell		NiMH cell		Li-ion cell	
Voltagem Nominal	1,2 V	Voltagem Nominal	3,7 V	Voltagem Nominal	1,2 V	Voltagem Nominal	3,2~4,5 V
Energia Especifica	50 Wh/g	Energia Especifica	265 Wh/g	Energia Especifica	120 Wh/g	Energia Especifica	265 Wh/g
Potencia Especifica	75Wh/g	Potencia Especifica	670 Wh/g	Potencia Especifica	1000 Wh/g	Potencia Especifica	340 Wh/g
Estabilidade	2000 ciclos	Estabilidade	300 ciclos	Estabilidade	1000 ciclos	Estabilidade	1200 ciclos

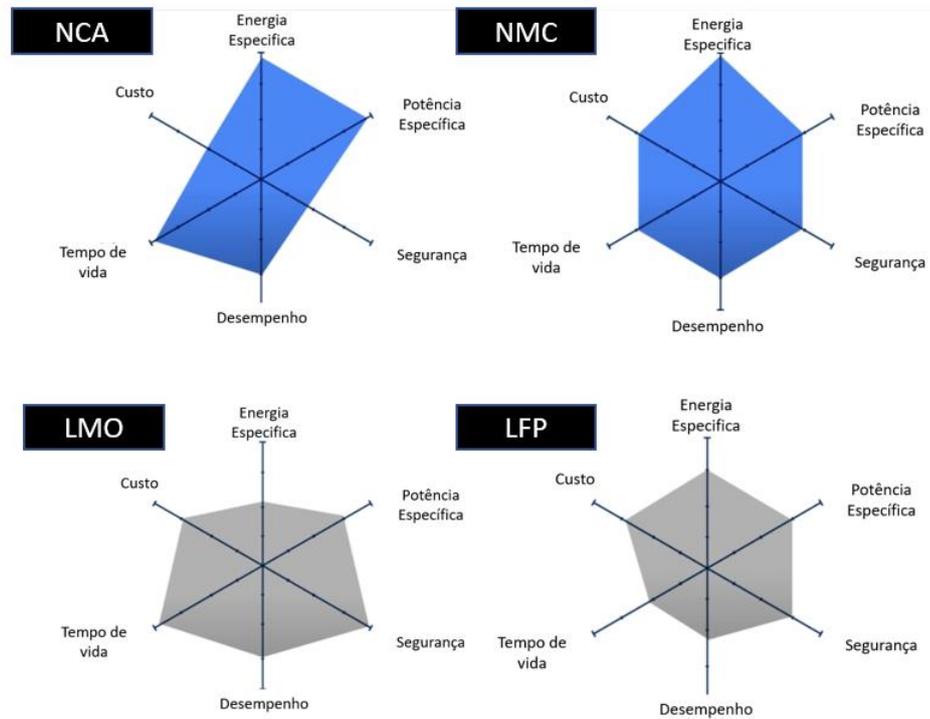
Autor: Rocha, J.V.B.R.

1.5 ONDE ESTAMOS AGORA?

Atualmente nós estamos no entreposto da transição energética, este apesar de incerto é o melhor momento para que possamos explorar novas tecnologias, novos processos e mão de obra especializada para garantir ao país uma segurança institucional e estratégica. Os caminhos para a transição energética variam de acordo com cada região do globo e, até o momento, parece que não haverá uma decisão única sobre qual a melhor forma de se gerar e armazenar energia de forma renovável sem emissão de CO₂ e outros gases do efeito estufa. O que sabemos é que indispensavelmente a matriz energética com menor impacto ambiental será composta de uma rede integrada de produção, armazenamento e distribuição de energia, essas redes geralmente nomeadas de “*smartgrids*” visam equacionar a demanda e entrega de energia.

Hoje as baterias de íons-Li que estão comercialmente disponíveis podem ser compostas das seguintes configurações: como material ânodico podem utilizar grafite esferoidal ou óxido de titânio litiado; no cátodo as opções são maiores, o material eletroativo pode ser composto de óxido de cobalto alumínio e níquel litiado (NCA $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ com $x+y+z=1$), óxido de cobalto manganês e níquel litiado (NMC $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ com $x+y+z=1$, tipicamente representado como 8:1:1), óxido de manganês litiado (LMO LiMn_2O_4) ou fosfato de ferro litiado (LFP LiFePO_4)

Figura 8 - Parâmetros essenciais para os principais materiais eletroativos utilizados comercialmente, NCA: níquel cobalto alumínio, NMC: Níquel manganês e cobalto, LMO: óxido de manganês litiado, LFP: Fosfato de ferro litiado



Autor: Rocha, J.V.B.R.

Até o momento (2023) dentre todas as baterias utilizadas nos veículos elétricos, veículos híbridos, sistemas de armazenamento estacionário e outras aplicações que demandam maior energia a maior parte utilizam grafite esferoidal (SCG) como ânodo e óxido de cobalto manganês e níquel ou algum derivado deste (NMC/NCA) como cátodo.

Principais montadoras de veículos elétricos e a configuração utilizada em suas baterias de íons-Li

Tabela 1 - Principais montadoras de veículos elétricos e a configuração utilizada em suas baterias de íons-Li

Montadora	Ânodo	Cátodo
Tesla	SCG	NCA
BYD	SCG	LFP
Chevrolet	SCG	NMC
BMW	SCG	NMC
Nissan	SCG	NMC
Ford	SCG	NMC/LFP
Honda	LTO	NMC
GWM	SCG	LFP

Este tipo de configuração dominou os estágios iniciais de eletrificação do ocidente sendo o tipo de bateria utilizada em todos os modelos Tesla lançados até a data desta publicação, nos modelos elétricos e eletrificados da Ford, GME e BMW que são em ordem decrescente as maiores produtoras de veículos elétricos nesta parte do globo

Embora a pressão midiática foque nossa atenção nos casos da Tesla por exemplo a vanguarda da eletrificação da frota não é propriamente do ocidente, a China já tinha como objetivo a eletrificação da frota e a transição energética para uma matriz renovável desde o início dos anos 2000 (vide os esforços empregados na construção de um reator de fusão nuclear). Isto motivou o governo e seus cientistas a encontrar soluções que se baseassem em matérias primas inteiramente nacionais (a China já domina o mercado de grafite, entretanto dependia de cobalto da República Democrática do Congo) assim investiu intensivamente na obtenção de uma solução comercial para cátodos que gerasse a total independência mineral do país

Como explicado anteriormente “tudo” reside na estrutura do material e as olivinas além de já serem conhecidas dos estudos de química de intercalação são extremamente abundantes no país asiático, em especial o fosfato de ferro; foi com base nesse pressuposto que as principais montadoras de baterias e montadoras de veículos elétricos investiram pesadamente no desenvolvido da olivina de fosfato de ferro litiada (LFP)

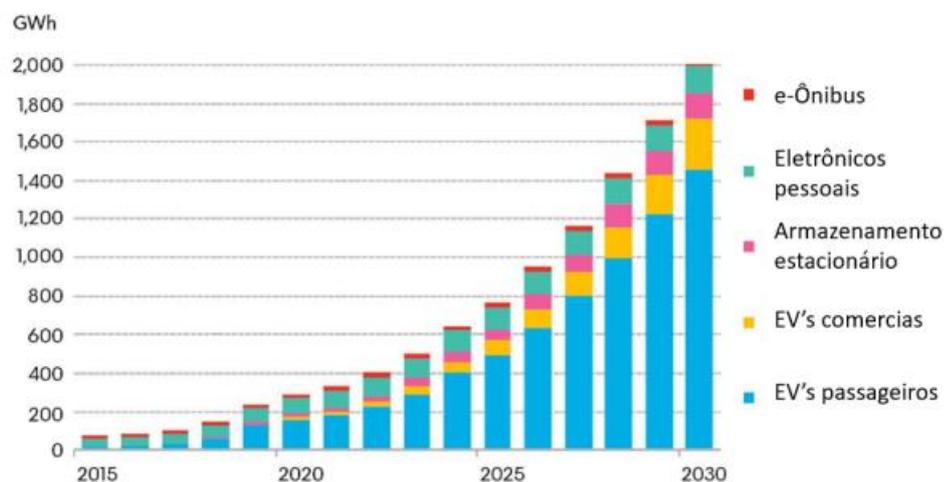
Esta provavelmente foi a mudança mais radical que o mercado de baterias viu surgir desde seu surgimento, os esforços chineses conseguiram desenvolver um material totalmente livre de cobalto que é capaz de entregar bons valores de capacidade específica, densidade de energia e densidade de potência sem perda da janela operacional (4.5-4.8 V), com isso as principais

montadoras de veículos elétricos chinesas como a BYD, Great Wall Motors (GWM), Chery Motors, Geely Motors e SAIC Motors estão prestes a mudar por completo a configuração de suas baterias para utilizar SCG/LFP como configuração dos seus sistemas de armazenamento de energia

1.5.1 Mercado de baterias

Impulsionado pela recente eletrificação da frota veicular de diversos países e por metas globais de descarbonização da matriz energética com redução da emissão de CO₂, o mercado de baterias de íons-Li espera um crescimento de 100% até 2030, com um CAGR (crescimento anual recorrente) médio de 17%. Fontes mais otimistas apontam crescimento anual ainda maior, podendo alcançar 30% de CAGR até 2030. Atualmente, a demanda é de 300 Gwh e só recentemente esta demanda de energia por EV's ultrapassou os eletrônicos. Uma vez eletrificada a frota, os EV's ocuparão 90% de toda a demanda das baterias de íons-Li, enquanto o armazenamento estacionário acompanhará a atual demanda dos eletrônicos pessoais

Figura 9- Consumo de células íons-Li por solução em eletromobilidade



Reproduzido de: [A Look At The Top 5 Lithium-Ion Battery Manufacturers In 2019 | Seeking Alpha](https://seekingalpha.com/article/4289626-look-top-5-lithium-ion-battery-manufacturers-in-2019), <https://seekingalpha.com/article/4289626-look-top-5-lithium-ion-battery-manufacturers-in-2019>

No primeiro momento, o valor do mercado das baterias de íons-Li para EV's era de US\$ 33 bi (2018), seguindo o CAGR estipulado o valor pode chegar entre US\$ 190 bi e US\$ 320 bi em 2030, de acordo com as consultorias GM Insight e Bloomberg respectivamente. Apesar do Brasil não estar na vanguarda da eletrificação de frota, o país passa por um processo acelerado de oferta de EV's. Segundo dados da ABVE (Associação Brasileira de Veículos Elétricos), o primeiro trimestre de 2022 teve um aumento de 115% na venda de EV's quando comparado

com o ano anterior, sendo que este valor representa apenas 2% do potencial do mercado nacional. Além dos EV's que cobrirão a maior parte da demanda por baterias, o Brasil ainda apresenta um ótimo potencial para geração de energia offgrid e offshore - na região nordeste do país a energia eólica se consolida cada vez mais, enquanto painéis fotovoltaicos para geração de energia indoor estão cada vez mais eficientes. Contudo, estas formas de geração são susceptíveis a variações climáticas e condições adversas. Assim, a associação destas tecnologias a um sistema de armazenamento de energia estacionário poderá auxiliar no gerenciamento do fornecimento de energia em ambientes rurais, hospitais e serviços essenciais. O valor total de mercado (SAM) projetado para 2030 para todos os tipos de baterias chega na casa de US\$ 310,8 bi, sendo que deste montante, o valor para baterias destinadas a veículos elétricos corresponde a US\$ 248,64 bi, enquanto que as incipientes baterias estacionárias somam US\$ 31,1 bi, correspondentes por 80% e 10% da demanda mundial, respectivamente. Atualmente, 90% da demanda do *market share* concentra-se nos EUA, Europa e Ásia, sendo o mercado brasileiro responsável por mais de 50% da demanda na América do Sul, mas com *market share* global inferior a 5%. Contudo, impulsionado por pressões geopolíticas e incentivos governamentais, o mercado nacional de montagem de baterias está se fortalecendo e crescendo para atender a demanda interna e global. Unidades para a montagem de baterias estão sendo construídas em Nova Lima-MG (Bravo Motors), em Belo Jardim-PE (Moura), Araripina-PE (Grupo NBR) e uma unidade piloto da Toshiba em parceria com a CBMM em Araxá, para montagem de células SciB. Tanto pela dimensão territorial como pela matriz energética diversa disponível no Brasil, o CAGR para o mercado nacional de baterias é projetado em 23,5% até 2027, alcançando a América do Sul para o 4º lugar do *market share* global projetado. Seguindo estas projeções, pode-se estipular o mercado nacional em 2030 com um valor de US\$ 66,7 bi, sendo US\$ 60,1 bi destinados à demanda interna (SAM) de baterias para veículos elétricos e baterias estacionárias.

1.5.2 Onde nascem as baterias:

Mais do que dominar a tecnologia dos materiais eletroativos que compõe os sistemas de armazenamento de energia, seja eles em baterias ou em supercapacitores, é preciso fazer com que estes materiais se tornem de fato um produto comercial.

As empresas responsáveis por construir o dispositivo eletroquímico são as montadoras de baterias, elas se posicionam entre as indústrias que beneficiam o mineral ou a matéria prima e a aplicação final daquele sistema construindo as células ou packs de acordo com a demanda desejada, estas empresas são capazes de construir desde células botão até grandes packs integrados

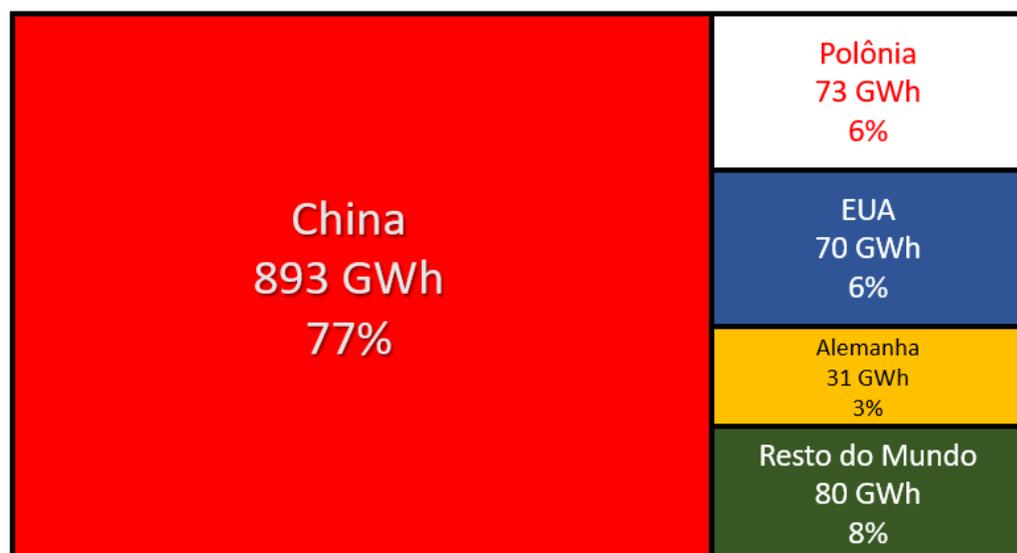
de baterias e capacitores para aplicação em caminhões eletrificados, veículos de passeio até dispositivos especiais para uso em exploração espacial

A China é a grande líder na produção de baterias, detendo quase 900 gigawatts-hora de capacidade de produção, o que corresponde a 77% do total global. Seis dos dez maiores fabricantes de baterias do mundo estão localizados no país, graças à sua integração vertical em toda a cadeia de suprimentos de veículos elétricos, desde a mineração de metais até a produção dos próprios veículos. Além disso, a China é o maior mercado de veículos elétricos, respondendo por 52% das vendas globais em 2021.

Enquanto isso, a Polônia ocupa o segundo lugar com uma capacidade de produção muito menor que a da China, representando menos de um décimo dessa capacidade. Mesmo assim, o país abriga a maior gigafábrica da Europa, pertencente à LG Energy Solution. Porém, os países europeus, incluindo os não membros da UE, representam apenas 14% da capacidade global de produção de baterias em 2022.

Apesar de viver na sombra da China quando se trata de baterias, os Estados Unidos também se destacam como uma potência mundial em células íons-Li. Até 2022, o país possuía oito grandes fábricas de baterias em operação, concentradas no meio-oeste e no sul do país.

Figura 10 - Maiores produtores de células íons-Li e a referida capacidade de armazenamento da linha de produção

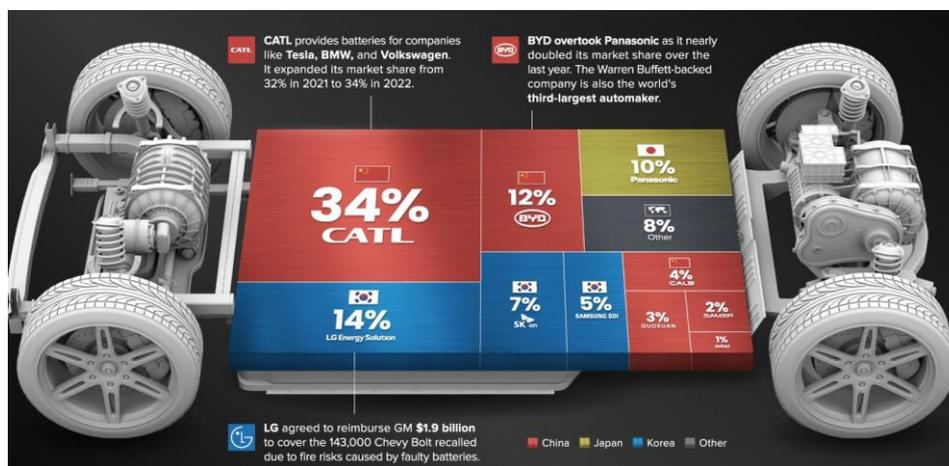


Autor: Rocha, J.V.B.R.

Dentre as principais montadoras Chinesas a CATL é a que domina o *market share* tanto dentro como fora do país, 34% de todas as baterias comercializadas vem da montadora, enquanto sua

conterrânea BYD produz 12% da oferta total. As outras principais montadoras ainda estão situadas na Ásia; a LG na Coreia do Sul tem 14 % do mercado (2º colocada) enquanto a japonesa Panasonic possui 10% do market share; dentre as 10 principais ainda temos mais duas chinesas (Guoxuan e CALB com 3% e 4% respectivamente) e duas coreanas (Samsung e SK com 5% e 7% respectivamente)

Figura 11 - Maiores empresas montadoras de células íons-Li para uso em soluções de eletromobilidade. Fonte e Reproduzido de: <https://www.visualcapitalist.com/chinas-dominance-in-battery-manufacturing/>



É esperado que a manufatura de baterias de íons-Li encontre um crescimento de oito vezes nos próximos 5 anos, especialmente os EUA esperam um aumento de quase 10x a sua capacidade atual para reduzir a dependência tecnológica da China; a Europa aposta na capacidade de produção da Alemanha, Hungria, Polônia e Suécia para alcançar 944 GWh de produção (ou 10% da demanda mundial estimada)

1.5.3 O Brasil na situação:

Até a data desta publicação o Brasil não possui nenhuma montadora de baterias operacional, entretanto grandes iniciativas estão em desenvolvimento; recentemente a Bravo Motors (do conglomerado Arq Bravo) anunciou a construção de uma planta para produção de toda a linha de baterias íons-Li na cidade de Nova Lima- MG. O projeto prevê o aporte de R\$ 25 bilhões para desenvolver desde projetos pilotos até a produção de larga escala de packs de baterias para veículos de passeio e de transporte coletivo; é esperado que as atividades se iniciem em 2024. Em Campinas-SP a BYD prepara um complexo industrial para a produção de módulos fotovoltaicos e baterias de íons-Li para atender tanto o mercado de armazenamento estacionário como a própria frota eletrificada da montadora.

A já consolidada no mercado de baterias chumbo-ácido Moura firmou em 2022 uma parceria com a CATL para instalar uma fábrica de baterias íons-Li na América do Sul, entretanto mais informações sobre onde e qual a capacidade da fábrica não foram divulgados.

1.6 QUESTÕES GEOPOLÍTICAS E POR QUE DEVERÍAMOS NOS PREOCUPAR

Algumas questões geopolíticas devem ser consideradas no cenário previamente apresentado, primeiramente quando usamos o nome energia renovável é importante se perguntar “renovável para quem?”.

O crescimento do mercado das baterias íons-Li leva conseqüentemente a um crescimento da demanda pelas matérias primas que compõe a tecnologia, um caso claro é o cobalto. A mineração de cobalto foi, é e será cercada de violações dos direitos humanos na República Democrática do Congo, os relatos vão desde trabalho escravo, exploração infantil, exploração sexual a fomento de guerra e conflitos civis. Neste momento a bateria que equipa os notebooks e smartphones que inundam a sociedade está suja de muito sangue Africano derramado pelo interesse do mercado.

Este, o mercado, é o segundo ponto que devemos nos preocupar, atualmente o custo de uma bateria corresponde a 75% do valor total de um veículo elétrico e 50% do custo total de uma instalação de painéis fotovoltaicos com armazenamento estacionário. No mercado nacional o carro elétrico mais barato (na data desta publicação) é o Renault Kwid e-Tech custando R\$ 146000.00. Na mesma data o salário-mínimo é de R\$ 1302.00 e a rendimento médio habitual do brasileiro é de R\$ 2787.00 sendo assim a democratização do acesso à tecnologia renovável se torna nichada e uma realidade apenas para as classes sociais mais altas.

Não é preciso nenhum esforço de raciocínio para entender que o número de pessoas que compõe as classes sociais mais elevadas é bem menor que a classe média e as pessoas em situação de vulnerabilidade, logo se não houver uma democratização no acesso a estas tecnologias teremos 5% da população com veículos elétricos e 95% queimando combustível fóssil, tornando assim, as metas de descarbonização uma falácia.

Outra questão geopolítica importante que inclusive foi um dos eixos motivadores deste trabalho é a independência tecnológica nacional e regional frente ao mercado mundial. Infelizmente explorar o contexto histórico que nos levou até a situação atual foge do escopo deste trabalho, contudo podemos sumarizar a situação da seguinte forma: O Brasil se situa na América do Sul,

subcontinente que desde as primeiras invasões são tidos pelos países do hemisfério norte como uma fonte de exploração e mantenedor das benéficas sociais conquistadas na Europa e na América do Norte. O que mudou ao longo dos 500 anos foi apenas o material, mas não a situação, após secat as reservas minerais de metais nobres passaram a explorar minérios estratégicos, petróleo, alimento e mão de obra barata. Quando tentamos buscar qualquer tipo de independência a partir do ano de 2002 fomos alvos de uma interferência externa nos moldes modernos, sem uso de poder militar ou rastro de sangue a América do Sul como um todo foi colocada mais uma vez sob os interesses dos países do norte;

Neste contexto energia sempre foi e será considerado por qualquer governo como um recurso estratégico central ao desenvolvimento e soberania nacional, é neste momento de transição energética que podemos refletir sobre qual será o papel do Brasil no cenário. Graças a sua riqueza mineral o Brasil possui reservas expressivas dos materiais considerados críticos e disruptivos como nióbio, manganês, lítio, vanádio, molibdênio e terras raras; como estas riquezas serão utilizadas é o fator que devemos considerar, iremos apenas fornecer (como tem sido desde o início de nossa história) a matéria prima bruta e comprar a tecnologia com valor agregado ou iremos por conta própria desenvolver um parque industrial de alta complexidade que seja capaz de garantir ao país a capacidade de operar em ciência de fronteira?.

Pontos de interesse que podemos identificar são:

- Brasil, Argentina, Bolívia e Chile possuem cerca de 35% das reservas de lítio (o papel fundamental deste metal na transição energética dispensa esclarecimentos)
- Brasil domina o comércio, exploração e beneficiamento de nióbio que é considerado pela própria união europeia como o 4º elemento mais importante para um futuro sustentável, da mesma forma o país possui reservas significativas de vanádio, manganês e molibdênio que também entram na referida lista
- O Brasil possui condições mais que suficientes para criar uma matriz energética complexa contendo todas as fontes renováveis atualmente exploradas (nuclear, eólica, solar, hidroelétrica e geotérmica)
- Esta é a oportunidade que temos para reconstrução do parque tecnológico e assumirmos uma posição significativa frente ao desenvolvimento tecnológico mundial
- A exploração comercial das tecnologias que podem aqui ser desenvolvidas podem melhorar a condição de vida da população brasileira e ainda elevar a América Latina a posição que merece no contexto mundial

1.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE DISPOSITIVOS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Aqui por uma questão didática iremos demonstrar o comportamento dos materiais frente ao seu perfil pseudocapacitivo, embora haja muita discussão entre a diferenciação e definição do que é um processo pseudocapacitivo assumiremos que três diferentes tipos de comportamento a) puramente capacitivo, b) pseudocapacitivo com intercalação e processos redox e c) faradaico, enfatizamos que há discussões relevantes e bem embasadas matematicamente que classificam os processos de intercalação fora do domínio pseudocapacitivo entretanto vale a consideração aqui realizada uma vez que a físico-química por trás destas definições segue regras bem estabelecidas e a nomenclatura para cada tipo de processo é apenas um formalismo; na realidade só seria possível diferenciar processos em seus extremos (puramente capacitivo ou puramente faradaico) entretanto existe todo o espectro entre estes dois pontos que não necessariamente segue estritamente as regras de um ou de outro.

1.7.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é um tipo de técnica transiente que permite o estudo do comportamento eletroquímico de materiais em diferentes situações e pode ser realizada em diversas configurações como três eletrodos (célula cheia) ou dois eletrodos (meia-célula). A técnica de voltametria cíclica é amplamente utilizada na caracterização do comportamento eletroquímico de supercapacitores, baterias, pseudocapacitores e capacitores híbridos, de um experimento simples, de fácil operação e baixo custo de manutenção são possíveis extrair componentes como a) janela de potencial operacional em um determinado solvente, b) reversibilidade das reações, c) coeficiente de difusão quando as condições de equilíbrio de Nerst são mantidas, d) constante difusão de massa na mesma situação descrita anteriormente.

A forma ou perfil da curva obtida através do experimento de CV fornece importantes informações sobre os processos que estão ocorrendo, sendo possível em certa medida diferenciá-los entre processos faradaicos e não faradaicos.

Em um material puramente capacitivo a voltametria cíclica teria um formato retangular e a corrente varia proporcionalmente (e em igual módulo) quando alteramos o sentido da velocidade de varredura, quando efeitos de superfície ocorrem junto a formação da dupla camada é possível notar uma perturbação no perfil retangular com o aparecimento de picos mal

definidos com um alargamento da banda no potencial onde ocorre o processo redox ou adsorção.

Lindstorm et al. propuseram uma relação entre a velocidade de varredura e a corrente de pico para diferenciar os processos de intercalação dos processos de adsorção ou redox, a relação pode ser utilizada como uma primeira ferramenta para diferenciar os processos capacitivos/superficiais (redox) e os processos limitados por difusão.

$$i(V) = a \cdot v^b$$

Na relação proposta $i(V)$ representa a corrente de pico na voltagem V , a e b são parâmetros ajustáveis onde b dita o comportamento do material e v é a velocidade de varredura; a determinação de a e b pode ser feito através da relação:

$$\log(i(V)) = \log(a \cdot v^b) \rightarrow \log(i(V)) = \log(a) + b \cdot \log(v)$$

Assim em um gráfico de $\log(i(V))$ vs. $\log(v)$ o grau de inclinação da reta fornece o valor de b ; quando a corrente é diretamente proporcional a velocidade de varredura $b=1$ e o processo é controlado pela superfície do eletrodo. A explicação para este tipo de comportamento está relacionado a formação da dupla camada onde a corrente de pico se relaciona de forma:

$$i = C_{DL} \cdot A \cdot v$$

Onde C_{DL} é a capacitância da dupla camada e A é a área eletroquimicamente ativa do eletrodo, caso ocorram processos redox na superfície a relação entre a corrente é dada por

$$i = \frac{n \cdot F^2}{4RT} A \cdot \Gamma \cdot v$$

Onde n é o número de elétrons transferidos durante o processo redox e Γ é a relação entre as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo que são ativas para processos redox.

A diferenciação entre qual dos mecanismos ocorre é difícil, uma forma empírica de realizar uma estimativa é determinar qual a área eletroquimicamente ativa do eletrodo e em seguida calcular a capacitância da dupla camada assumindo valores entre 10-40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, esta aproximação funciona para alguns materiais, mas encontra problemas em outros casos como o clássico RuO_2 neste caso a área eletroquimicamente ativa do eletrodo pode ser muito maior do que a calculada e a relação fica extremamente prejudicada.

Quando o $b=0.5$ o processo é considerado limitado por difusão e segue a relação de Randles–Ševčík:

$$i = 0,4958n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT}\right)^{1/2}$$

Onde C é a concentração das espécies reduzidas na superfície, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta D é a constante de difusão e α é constante de transferência eletrônica

Na maioria dos casos o valor de b fica entre 0.5 e 1.0, assim assumimos que a cinética do processo é controlada por uma mistura entre os dois processos, ou seja, uma combinação linear entre a difusão e a capacitância. Nesta situação a relação entre corrente e a velocidade de varredura pode ser descrita como

$$i(V, \nu) = k_1(V)\nu + k_2(V)\nu^{1/2}$$

Matematicamente resolver k_1 e k_2 em diferentes potenciais com diferentes velocidades de varredura concederia informações sobre a participação dos elementos controlados por difusão e associados a superfície do eletrodo (redox) sendo possível diferenciar a contribuição da carga da dupla camada frente a contribuição da carga gerada por processos de difusão em um voltamograma

Apesar de ser muito utilizada na literatura recente esta consideração sofre alguns problemas quando a queda ôhmica é levada em consideração, neste caso o deslocamento dos picos se torna significativo em velocidades acima de 10 mV/s e a relação deixa de ser válida. Para mitigar o efeito da queda ôhmica em altas velocidades os experimentos devem ser realizados utilizando “cronoamperometria de múltiplos passos” MUSCA assim artigos que utilizam puramente voltametria cíclica para diferenciar k_1 de k_2 podem estar inferindo e propagando algum tipo de erro nas caracterizações sobre o comportamento de diversos materiais.

Uma forma mais simples de diferenciar os processos pode ser feito utilizando o método de Trasatti, nesta consideração a carga voltamétrica é relacionada com a carga de espécies mais próximas e mais distantes do eletrodo ou ainda espécies que seriam mais acessíveis a um processo redox e espécies que seriam menos acessíveis, nesta consideração a carga total da voltametria é a somatória das cargas destas duas contribuições na forma:

$$Q = Q_s + Q_d$$

Onde Q_s é a contribuição da carga das espécies na superfície do eletrodo e Q_d é a carga das espécies controladas por difusão, nesta consideração Q_s varia linearmente com a velocidade de varredura e Q_d é independente da velocidade de varredura, assim:

$$Q_s = \begin{cases} Q_{s,out} & \text{when } \nu = \infty \\ Q_{s,in} + Q_{s,out} & \text{when } \nu = 0 \end{cases}$$

Nestas condições, Q_s pode ser obtido pela extrapolação da carga vs a velocidade de varredura na forma:

$$Q = Q_{s,out} + A_1 \nu^{-1/2}$$

E a carga total Q é obtida assumindo:

$$Q^{-1} = Q_s^{-1} + A_2 \nu^{1/2}$$

Assumindo estas condições o gráfico de $1/Q$ vs. $\nu^{1/2}$ forneceria o valor da carga total do processo Q_T enquanto a intercepção de Q vs. $\nu^{-1/2}$ seria a carga associada aos fenômenos de dupla camada Q_{EDLC} , a diferença entre as duas cargas é a carga associada aos processos pseudocapacitivos Q_{pseudo} na forma:

$$Q_T = Q_{EDLC} + Q_{pseudo}$$

A relação criada por Trasatti sofre muitas críticas uma vez que considera a carga total sempre proporcional a velocidade de varredura e, assim como o método de Dunn, não considera a queda ôhmica em altas velocidades de varredura.

De modo geral o método de Trasatti pode ser utilizado em configurações de equipamentos mais simples onde a queda ôhmica foi minimizada e o método de Dunn é um excelente diferenciador quando se dispõe da metodologia de MUSCA

2.2) Curva de carga-descarga

A caracterização eletroquímica via curvas de carga e descarga é muito utilizado devido a sua fácil operação, baixo custo de equipamento e principalmente por ser a técnica que fornece as informações mais confiáveis a cerca da capacidade específica, densidade de energia, densidade de potência, eficiência faradáica, vida útil e, em casos de capacitores, capacitância. Por fornecer esta grande quantidade de parâmetros e possuir uma instrumentação simples as curvas de carga-descarga são as mais utilizadas na literatura para descrever o comportamento eletroquímico de diversos materiais que atuam como armazenadores de energia.

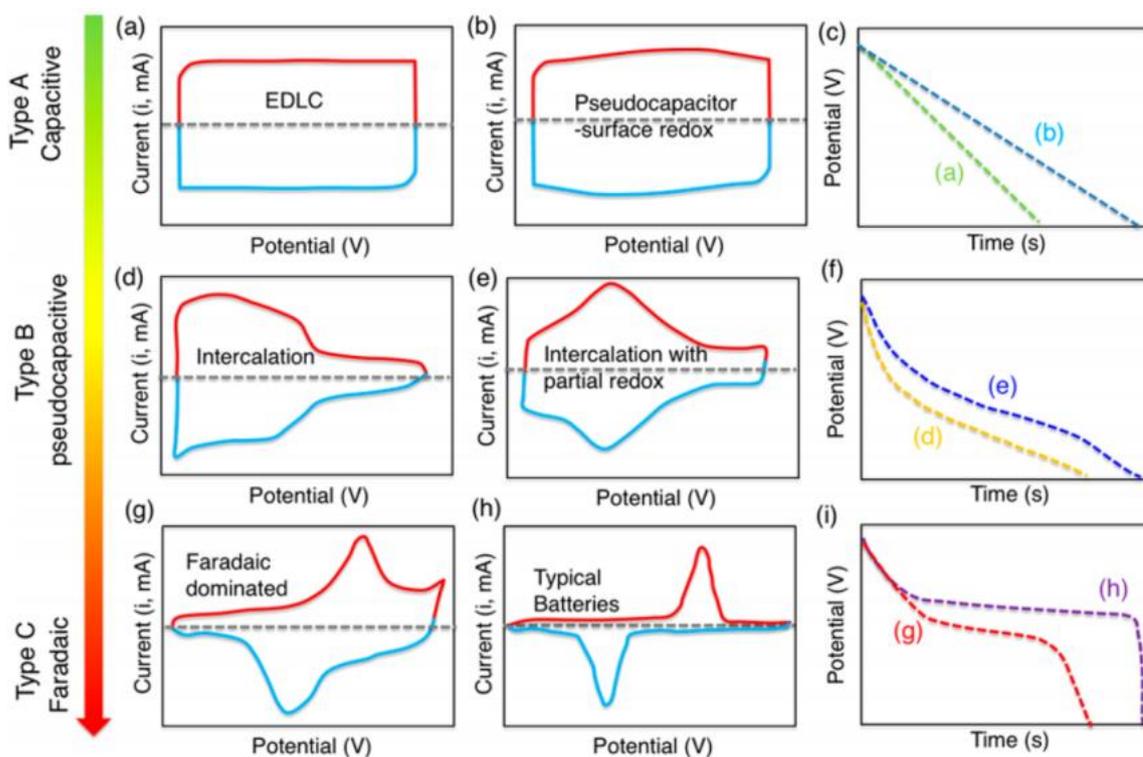
Para realizar a caracterização é importante obter alguns parâmetros prévios nos experimentos de CV, por exemplo, a janela operacional em determinado solvente deve ser observado primeiro na voltametria e ser utilizado como limites (cutoffs) nos experimentos de carga-descarga; a técnica pode ser realizada no modo de 3 eletrodos ou 2 eletrodos, assim como a voltametria cíclica, na verdade a configuração dos eletrodos é idêntica, contudo é indicado que para capacitores simétricos seja utilizado apenas a configuração com 2 eletrodos devido a polarização dos eletrodos.

Em situações normais as curvas de carga-descarga são obtidas através da aplicação de corrente constante por um determinado tempo no qual a voltagem da célula é monitorada, tipicamente,

a curva ascendente corresponde ao processo de carga e a descendente ao processo de descarga (**Figura 12**).

O formato da curva durante o processo de carga-descarga pode fornecer informações importantes sobre a natureza do processo que está ocorrendo no eletrodo investigado, **Figura 12** apresenta de forma resumida as possíveis respostas eletroquímicas de diferentes mecanismos para os experimentos de CV e carga-descarga galvanostática

Figura 12 - Exemplos de caracterizações eletroquímicas que podem ser utilizadas para identificar diferentes tecnologias. Voltametria cíclica (A, B, D, E, G, H) e perfis galvanostáticos correspondentes (C, F, I) representando vários tipos de armazenamento de carga. Direitos: American Chemical Society sobre a licença C.C. 4.0, reproduzido de: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01914>



A ocorrência de dupla camada sem processos na superfície da origem a uma curva linear com relação ao potencial (**Figura 12 c,a**), a diferenciação entre a ocorrência de dupla camada “pura” (**Figura 12 c,a**) de efeitos redox na superfície de supercapacitores (**Figura 12 c,b**) pode ser feito através da diferença de tempo na qual elas ocorrem, tipicamente a formação de dupla camada ocorre em tempos menores que 60 s em capacitores metálicos enquanto que pseudocapacitores

com fenômenos redox na superfície podem levar até 600 s para completar o processo de carga ou descarga.

Quando temos a ocorrência de processos de intercalação (associado ou não a processos de redox na superfície) a CCDG perde a sua linearidade dando origem a uma histerese ou a um plateau, de acordo com o fenômeno dominante no processo.

A **Figura 12d,e,f** demonstram como um processo de intercalação em materiais tipicamente pseudocapacitivos. A principal diferença entre estes materiais e os materiais representados pela **Figura 12 g,h,i** é a limitação do fenômeno, de modo genérico podemos dizer que os eventos que ocorrem nos materiais do Tipo B são poucos limitados por difusão e geralmente ocorrem com uma boa formação da dupla camada no eletrodo, assim a carga nas redondezas do eletrodo é sempre alta e o processo de intercalação ocorre junto com esse acúmulo de cargas, já os processos que ocorrem nos materiais do Tipo C são altamente limitados por processos de difusão e transporte de massa. Exemplos clássicos de materiais do tipo B são os bronzes de óxidos de nióbio ($T\text{-Nb}_2\text{O}_5$) enquanto do tipo C são os óxidos de cobalto litiados (LiCoO_2)

Uma forma de diferenciar os fenômenos de intercalação do Tipo B para o Tipo C utilizando experimentos de CDG é utilizar diversas faixas de corrente e analisar o comportamento da curva gerada; materiais do Tipo B por não apresentarem uma limitação acentuada a difusão conseguem manter a histerese gerada na curva mesmo em correntes altas, além disso como pode ser visto na **Figura 12f** a histerese permanece durante todo o ciclo. Diferentemente, materiais do Tipo C operam em correntes mais baixas e dão origem a um plateau no potencial referente ao qual ocorre o processo de intercalação (**Figura 12, i, h**) seguido por uma queda abrupta do potencial até o limite da curva.

1.7.2 Capacitância:

A capacitância é o parâmetro utilizado para caracterizar capacitores e supercapacitores, enquanto capacidade específica esta relacionada a capacidade do material de intercalar e reter/liberar íons durante o processo de carga e descarga.

Assumindo o interesse em caracterizar a capacitância em um experimento de carga-descarga temos que a carga do processo pode ser descrita como:

$$i = \frac{Q}{t} \rightarrow Q = i \cdot t$$

Onde i é a corrente (A), t é o tempo (s) e Q é a carga (C); assim a carga Q em uma curva de carga-descarga é obtida através do produto entre a corrente aplicada e o tempo total de 1 ciclo de carga-descarga.

A capacitância em F é expressa como

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{[C]}{[V]} = [F]$$

Assim para obtermos a capacitância basta dividirmos o valor da carga Q (C) pela diferença de potencial (V) no qual o material foi ciclado, a partir desse valor pode se obter a capacitância específica (F/g) onde a capacitância é normalizada pela massa eletroativa do material ou a capacitância superficial (F/cm²) onde ao invés da massa é utilizada a área eletroquimicamente disponível do eletrodo.

1.7.3 Capacidade específica:

A capacidade específica representada em mAh/g no experimento de CDG é obtido simplesmente pelo produto entre a corrente aplicada (i) e o tempo (s) referente ao processo de carga ou descarga, em seguida o valor é normalizado pela massa eletroativa. Note que no cálculo da capacidade específica não é utilizado a faixa de potencial, justamente porque, classicamente, os processos anteriores e posteriores a formação do plateu ocorrem em um tempo muito curto, assim a capacidade específica é a grandeza utilizada para representar a quantidade de carga (mA.h) que pode ser acumulado por grama (g) de material.

1.7.4 Capacidade específica teórica e taxa-C:

Naturalmente a capacidade específica tem uma relação com a capacidade do material de intercalar íons, quanto mais íons for possível intercalar em menor unidade de massa maior será a capacidade específica; uma forma de representar a capacidade específica teórica de um material é:

$$C_{th} = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot MM}$$

Nesta expressão C_{th} é a capacidade específica teórica, n é a quantidade de íons/elétrons transferidos, F é a constante de Faraday, 3600 é a normalização por hora e MM representa a massa molecular do material utilizado; por exemplo, para o grafite sabemos que 1 átomo de Li⁺ é intercalado a cada 6 átomos de grafite, dando origem a LiC₆, assim temos:

$$C_{grafite} = \frac{1 \times 96485,3329}{3600 \times 12(6)} = 372,2 \text{ mAh/g}$$

Naturalmente antes de calcular a capacidade específica teórica é preciso saber quantos átomos a estrutura é capaz de intercalar, entretanto a maioria dos trabalhos assume esse valor como sendo 1.

Com base na capacidade específica teórica é possível identificar qual corrente seria necessária para carregar por completo 1g daquele material em 1h, é desta logica que surgiu a taxa-C, ela representa a corrente necessária para carregar por completo uma célula em 1h.

Com o avanço das pesquisas em materiais para armazenamento de energia em altas potências e altas taxas de corrente esta unidade tem sido cada vez mais empregada para demonstrar o quão rápido o material consegue armazenar energia ou então qual seria a capacidade armazenada por um determinado material naquele referido tempo. Como exemplo podemos citar que 0.1 C representa a corrente necessária para carregar por completo o 1 g de um referido material em 10 h, ou a capacidade que este material tem de reter carga em 10 h enquanto 100 C é a corrente necessária para carregar por completo 1 g do mesmo material em 0.01 h, ou a capacidade retida por este material em 0.01 h

É importante denotar que há uma relação direta entre a capacidade específica e a taxa C, assim usar valores subestimados para a quantidade de íons que pode ser intercalado no material refletiria em um material capaz de armazenar energia em altas taxas C.

1.7.5 Eficiência faradáica / coulombica

A eficiência faradáica ou eficiência coulombica mede a relação entre as capacidades ou capacitâncias entregues durante o ciclo de carga e o ciclo de descarga, seu cálculo é realizado pela razão entre a capacidade ou capacitância obtida durante o tempo (t) total de carga e a capacidade ou capacitância obtida durante o tempo (t) total do processo de descarga

$$Eficiência = \frac{C_{carga}/F_{carga}}{C_{descarga}/F_{descarga}} \times 100$$

Em alguns materiais é possível identificar um grande desbalanço entre a carga inicial e descarga inicial, este desencontro pode durar por até 10 ciclos e se deve a rearranjos, reações de superfície ou formação de fase irreversíveis, além disso durante os primeiros ciclos ocorrem a formação da SEI e da CEI, logo, parte da energia oferecida ao sistema é convertida nestas camadas. Espera-se que tanto a SEI como a CEI seja formada logo nos primeiros ciclos e se mantenha estável durante toda a vida operacional do dispositivo, através da eficiência faradáica é possível identificar se elas estão sofrendo deterioração ou se a formação das camadas não fora eficaz.

Contribuem também para redução da eficiência faradáica a perda de energia na forma de calor, formação de subprodutos, destruição do material eletroativo, decomposição do eletrólito e reações predatórias entre a SEI-Material-Eletrólito

1.7.6 Densidade de Energia e Densidade de Potência

A densidade de energia (Wh/kg) e densidade de potência (W/kg) são dois parâmetros muito úteis para monitorar e classificar tecnologias para armazenamento de energia, de modo resumido, materiais com alta densidade de energia podem fornecer pouca energia por muito tempo enquanto que matérias com alta densidade de potência conseguem entregar muita energia

porem duram pouco tempo, como exemplo as células combustíveis são dispositivos que possuem alta densidade de energia enquanto que capacitores eletrolíticos de alumínio possuem alta densidade de potência. Assim, além de permitir comparar diversas tecnologias a relação entre as duas grandezas permite separar os nichos de aplicação de cada material.

A energia fornecida por um sistema pode ser calculada como:

$$E = \frac{1}{2}(C \cdot \Delta V^2)$$

Onde C é a capacitância do sistema e ΔV é janela de potencial na qual aquele sistema opera, para chegarmos na Densidade de energia E_d temos:

$$E_d = \frac{E}{m \times 3600}$$

Onde m é a massa em kg e 3600 representa a normalização por hora; É importante salientar que o ΔV utilizado para encontrar a densidade de energia leva em consideração o potencial total na qual a célula opera, assim, só faz sentido físico calcular densidade de energia para células completas.

A densidade de potência P_d é obtida pela relação entre potência P e a energia E :

$$P = \frac{E}{\Delta t} \rightarrow P_d = \frac{E}{m}$$

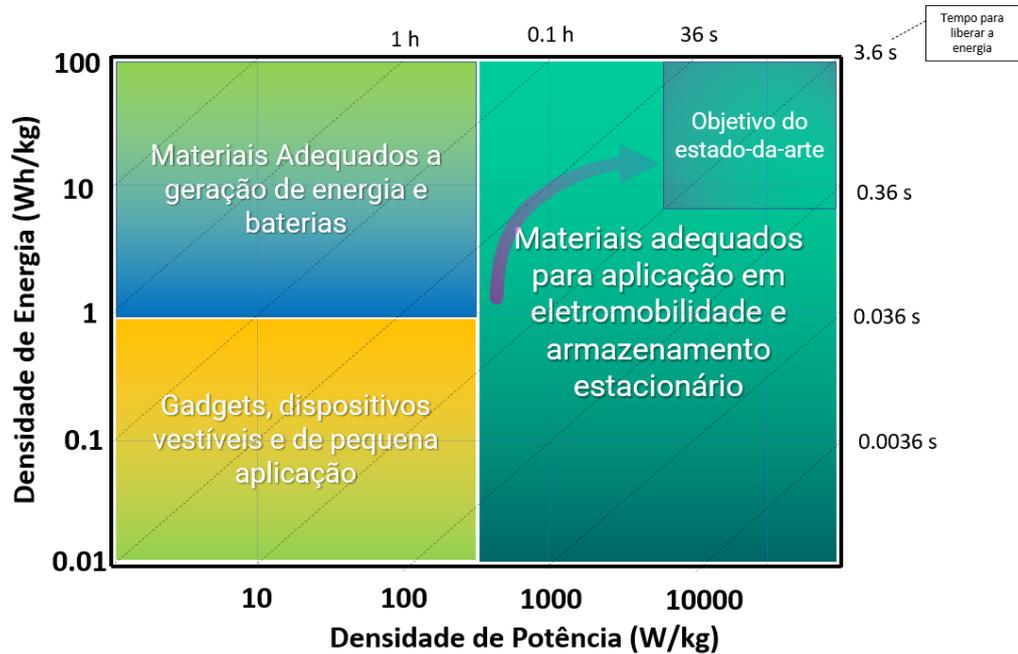
Para baterias, a energia pode ser calculada como sendo o produto entre corrente e potência, enquanto que para supercapacitores e/ou capacitores é considerada a seguinte formula:

$$P_d = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta V^2}{R_i \cdot m} \right)$$

Onde R_i é a resistência interna do dispositivo e m é a massa eletroativa em kg

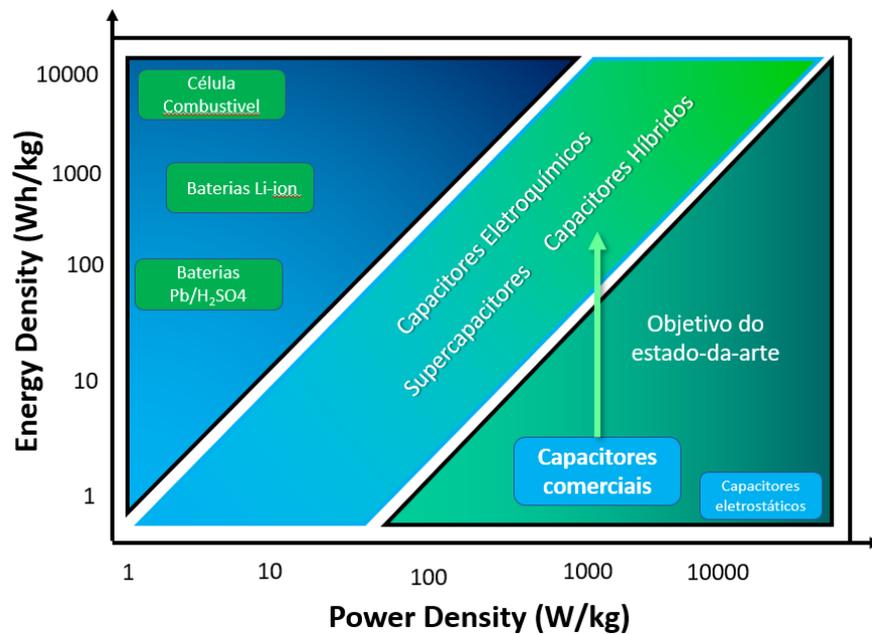
Para correlacionar as duas grandezas é rotineiramente utilizado o gráfico de Ragonne, neste gráfico temos em um eixo a densidade de potência e em outro a densidade de energia as isotermas na diagonal do gráfico representam o tempo no qual o dispositivo é capaz de fornecer aquela respectiva densidade; outras formas apresentam a densidade de potência e energia normalizadas pelo volume em litros (L) ou em centímetros cúbicos (cm³). A figura 13 e 14 representam os gráficos de Ragone e os setores onde cada tecnologia melhor se encaixa.

Figura 13 - Gráfico de Ragone e identificação de possíveis aplicações das tecnologias



Autor: Rocha, J.V.B.R

Figura 14 - Principais tecnologias de armazenamento de energia distribuídas no gráfico de Ragone, expectativa e perspectivas.



Autor: Rocha, J.V.B.R

2 ESTADODA ARTE

2.1 VANÁDIO:

O vanádio é o 20º metal mais abundante na crosta terrestre sua concentração fica em torno de 150 µg/g e sua disponibilidade cósmica é de 1×10^{-4} % próxima a disponibilidade de Zn e Cu, embora seja possível identificar traços espectroscópicos de vanádio no Sol a nucleossíntese deste metal ocorre durante a morte de anãs-brancas e estrelas massivas.

O primeiro a identificar vanádio em amostras minerais foi Andrés Marques del Rio em 1801 no México, naquela época o mineralogista chamou o metal de eritronio por apresentar uma grande gama de cores nos minerais estudados. Após uma série de análises o mesmo mineralogista adotou o nome de erythrochromium para o metal uma vez que quando exposto ao fogo e a tratamento com ácidos seus compostos se tornavam vermelhos; entretanto alguns cientistas questionaram a descoberta de del Rio afirmaram que estas amostras na realidade seriam minérios de crômio contaminadas, em 1805 del Rio retirou a reivindicação sobre a descoberta do mineral.

A redescoberta do mineral aconteceu em 1831 por Nils Gabriel Safstrom enquanto trabalhava com ferro fundido obtido de minérios de ferro o químico e mineralogista percebeu a vasta cor dos minerais onde conseguia identificar o vanádio e deu-lhe o nome em homenagem a deusa nórdica da beleza Vanadis. Um sal isolado de vanádio foi obtido em 1837 pelo químico Henry Roscoe que reduziu VCl_2 com hidrogênio, curiosamente antes dele outros cientistas tentavam trabalhar com o óxido e seus minerais mas utilizam HF para tentar isolar o metal e com isso, grande parte deles acabava morrendo por intoxicação como no caso do químico alemão Friedrich Wöhler.

Foi em 1925 que Jonh Marden e Malcolm Rich obtiveram o óxido de vanádio na forma como ele é mais conhecido hoje em dia, os norte-americanos conseguiram produzir amostras de V_2O_5 com alto grau de pureza além de gerarem V^0 com pureza de 99.25% através da redução deste óxido com cálcio.

Hoje são conhecidos 65 minerais que possuem vanádio, os principais (com maior teor de vanádio) são a patronita (VS_4), a vanadita ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), a roscoelita $K(V^{3+}, Al, Mg)_2AlSi_3O_{12}(OH)$ e a carnotita ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$) de onde é extraído boa parte do urânio como conhecemos, no restante o vanádio aparece em pequenas proporções

principalmente em reservas onde ocorrem minerais de Fe^{3+} devido ao geomorfismo do V^{3+} inclusive, este é o fato de não termos uma grande ocorrência de minerais próprios de vanádio, geralmente o metal substitui o ferro (em seus minerais) em pequenas proporções

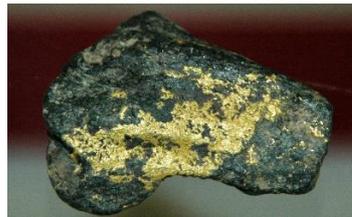
Figura 15 - Minerais de vanádio



A) Minério de **Carnotita**



B) Cristal de **vanadita**



C) Minério de **roscoelita**



D) minério de **carnotita**

O primeiro uso em grande escala de vanádio foi na indústria de siderurgia, a adição de pequenas quantias de V_2O_5 (0.01% a 3.0%) promove o microligamento dos grãos de ferro tornando o aço mais resistente e conseqüentemente mais leve, atualmente (2023) este uso ainda é bem difundido, entretanto o vanádio encontrou um oponente digno que será discutido em uma sessão futura, o nióbio.

Apesar da siderurgia ser a indústria que possivelmente mais movimentou a mineração de vanádio seu uso mais nobre se da como catalisador na produção de H_2SO_4 , neste processo SO_2 é injetado com excesso de O_2 em um reator e pentóxido de vanádio produz a oxidação parcial do material inicial em SO_3 , ao fim o SO_3 é hidratado para formar H_2SO_4 . Apenas por atuar na produção de ácido sulfúrico o vanádio já pode ser considerado um dos metais mais importantes na indústria química, até pouco tempo, antes de sanções ambientais mais severas, um dos índices que media o desenvolvimento de um país era sua capacidade de produzir ácido sulfúrico em grandes quantidades.

Com o advento de novas tecnologias o vanádio foi encontrando novos usos e hoje é considerado pela União Europeia como um mineral estratégico de extrema importância para o desenvolvimento sustentável. Seu uso abrange áreas de baterias, células combustíveis, robótica, motores de tração, impressão 3D e até uso fino em semicondutores, o uso deste metal em sistemas de armazenamento de energia será discutido mais a frente, infelizmente os outros usos não estão no escopo deste trabalho mais nem por isso são menos importantes.

2.1.1 Reservas:

De acordo com o serviço geológico dos Estados Unidos da América, as reservas de vanádio ao redor do mundo somam 93 milhões de Mton, industrialmente a extração do óxido é feita em através de depósitos de rochas fosfáticas, titanomagnetitas, arenitos uranosos e siltitos, é possível que quantidades significativas de vanádio sejam encontradas também em reservas de bauxita e em materiais carbonáceos como petróleo, carvão e xisto betuminoso.

Devido a sua abundância ser relativamente pequena geralmente o vanádio é obtido como um subproduto da mineração destes recursos acima destacados por isso é de extrema importância mapear as reservas e saber onde podemos no futuro prospectar mais material quando necessário, abaixo destacamos as maiores reservas de vanádio junto com os maiores produtores

China :É estimado que a china possua 9 milhões de Mton de vanádio, o país tem a capacidade de explorar 40,000 Mton por ano e 91% do uso deste recurso é destino a siderurgia. O crescimento do parque industrial no país durante a década passada fez o consumo de vanádio crescer 217% e até hoje o mercado chinês é o que mais consome vanádio.

Rússia: A Rússia possui reserva estimada de 5 milhões de Mton e o vanádio é obtido como um subproduto da mineração de urânio, uma pequena parte vem (também como subproduto) da mineração de ferro em fornos de alta fusão. A capacidade de produção fica em torno de 16000 Mton, desde a operação militar na Ucrânia em 2022 o mercado interno é o único consumidor da demanda, ainda assim o país já anunciou que pretende aumentar a produção de vanádio para não depender de fornecimento externo ao desenvolver novas tecnologias.

África do Sul: No continente africano a África do Sul possui a maior reserva (até o ano de 2023) de vanádio, com quantidade estimada de 3,5 milhões de Mton, a principal forma de extração é junto do minério de ferro; entretanto a produção no país não é estável e tão pouco constante, o direito de exploração das reservas muda constantemente e na metade da década passada a principal mineradora foi obrigada a deixar o país, naquele momento a capacidade de produção de V_2O_5 era de 13000 Mton; em 2018 o país retomou a exploração gerando 7000 Mton de vanádio no ano. Os anos seguintes viram uma queda de 20% na produção, embora

existam esforços internos para retomar a produção aos níveis da década passada a estimativa é que o país alcance 9000 Mton por ano durante a década de 2020-30.

Brasil: Esta tese busca demonstrar e fomentar o uso de minerais estratégicos nacionais em aplicações de armazenamento de energia, assim é natural que o Brasil esteja incluído entre as maiores reservas e entre os maiores produtos de V_2O_5 do mundo.

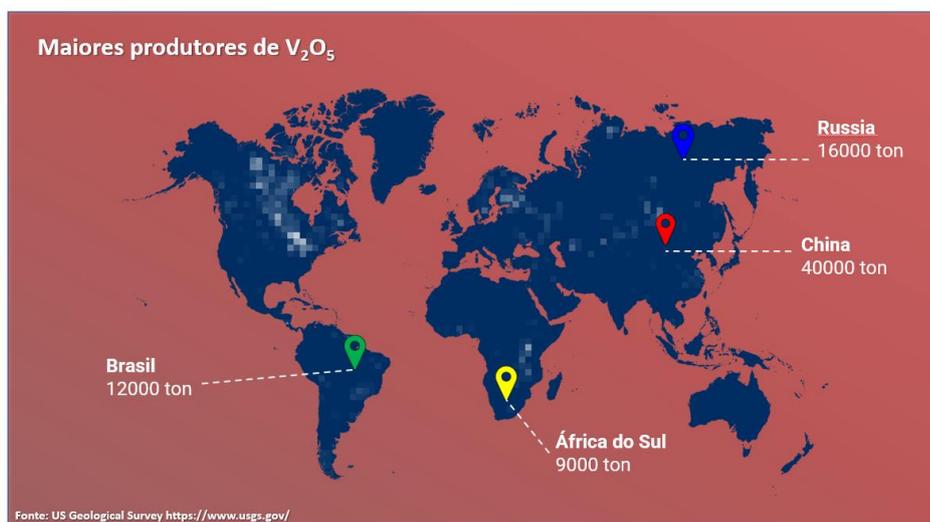
A mineração de vanádio no Brasil produz cerca de 11000 toneladas por ano, a mina fica localizada no município de Maracás na Bahia e a prospecção é feita pela Canadense Largo Resources INC. Na planta instalada a 250 km da capital Salvador a empresa extrai o vanádio de titanomagnetita, de acordo com a empresa o processo de extração é um dos mais baratos do mundo devido as condições geológicas da mina (mina aberta).

A Largo produz o óxido em diferentes conformações, para aplicações industriais tanto o V_2O_3 e o V_2O_5 são produzidos em diferentes graus de pureza sobre o nome comercial de VPURE™. Recentemente a empresa desenvolveu uma planta para produção de insumos na forma de metavanadato de sódio e metavanadato de amônio.

A empresa merece reconhecimento não só por gerar empregos em regiões mais afastadas dos grandes centros no nordeste, mas por adotar políticas que buscam uma exploração com menor impacto no meio ambiente, além disto a Largo pretende expandir a sua produção nos próximos e mudar seu foco de atuação para energia sustentável ao invés de siderurgia.

De certa forma não há como gerar uma exploração 100% sustentável sem prejuízo ao meio ambiente, contudo a empresa adota políticas ESG e foi a principal responsável pelo desenvolvimento de infraestrutura na região.

Figura 16 - Principais reservas de vanádio em produção



Autor: Rocha, J.V.B.R

2.1.2 Ocorrência e prospecção:

Com o avanço das tecnologias em energia renovável e com as políticas de redução das emissões dos gases do efeito estufa a importância do vanádio foi aumentando significativamente, consequentemente a oferta e domínio das tecnologias de prospecção de vanádio foram ganhando mais atenção não só por parte das mineradoras (por questões econômicas) mas também dos Estados (por questões estratégicas ao desenvolvimento nacional). Simandl et al (24) destacaram em seu texto sobre os aspectos comerciais e estratégicos acerca do vanádio o fato de o vanádio ser considerado um material especializado (nicho), devido à sua produção global limitada (cerca de 200.000 ton/ano). Portanto, antes de se empregar esforços custosos tanto do ponto de vista humano como tecnológico para a exploração de novas fontes de vanádio, é importante considerar o tamanho do mercado e a estrutura da cadeia de suprimentos ao planejar atividades de exploração e desenvolvimento. Além disso, a avaliação e planejamento de projetos futuros devem levar em consideração os aspectos ambientais e a “economia circular”.

Um ponto preocupante é o alto índice de “enriquecimento antropogênico” de vanádio no meio ambiente, que foi levantado por estudos recentes. Isso significa que a atividade humana tem um impacto significativo na presença de vanádio no meio ambiente. Como resultado, as principais jurisdições estão dando mais atenção aos impactos ambientais do vanádio e sua crescente utilização.

A exploração de vanádio vem de quatro principais depósitos que foram historicamente explorados, estão sendo explorados ou que em um futuro podem ser recuperados: a) depósitos **de titanomagnetita vanadífera**, b) terras de **urânio-vanádio**, c) **xisto de vanádio** e d) depósitos de **vanadato**

Atualmente a maior parte da produção de vanádio, inclusive toda a produção nacional, vem de depósitos de titanomagnetita vanadífera. Estes depósitos ortomagmáticos estão geralmente associados com intrusões em camadas máficas-ultramáficas-ígneas; De acordo com Maier et al. (2013), essas intrusões são tipicamente encontradas em configurações geotectônicas cratônicas. Além disso, de acordo com Smith e Maier (2021), há uma correlação geológica geral entre as idades das intrusões estratificadas e o momento em que os supercontinentes se fragmentam ou se unem.

A mineralização de óxidos de Fe-Ti-V estratiformes é frequentemente encontrada nas partes superiores e mais fracionadas de intrusões camadas máficas-ultramáficas. Embora essa seja

uma tendência comum, existem exceções, como a intrusão camada Rio Jacaré (no complexo de Maracás) na Bahia, que possui corpos de minério de Fe-Ti-V em ambas as porções superior e inferior da intrusão. A quantidade, tamanho, espessura e qualidade das camadas de Fe-Ti-V variam de uma intrusão para outra e dentro de uma mesma intrusão. Por exemplo, o Complexo Ígneo de Bushveld na África do Sul tem 16 a 26 camadas de Fe-Ti-V em diferentes membros, com as camadas de óxido variando em espessura e composição. Neste complexo “A Camada Principal de Magnetita” (que consiste na quarta camada de cima para baixo no depósito) possui espessura de 2 metros e é uma das camadas mais significativas já tendo representado mais da metade da produção anual global de vanádio. Extratos em camadas mais profundas (da 11 em diante) podem chegar até 10 metros de espessura

O vanádio pode ser produzido por dois métodos: extração direta de minérios e concentrados de titano-magnetita ou das escórias enriquecidas em vanádio geradas durante a extração de Fe ou Ti a partir da fusão de minérios de titano-magnetita (Gilligan e Nikoloski, 2020). Os depósitos de titano-magnetita vanadíferos normalmente possuem teores de V_2O_5 variando de 0,1% ou 0,2% até 1% (Cawthorn et al., 2005; Kelley et al., 2017), mas em alguns casos o teor de V_2O_5 pode ser maior. Por exemplo, o depósito da Maricás Menem, que faz parte do complexo de Maricás e está atualmente em produção acelerada, possui a média de 24,3 % de Fe, 2,46% de V_2O_5 e 3,26% de TiO_2 com teor médio de 0,8% de V_2O_5 e 8,21 % de TiO_2 .

Considerando apenas o teor de V_2O_5 do minério e negligenciando parâmetros relacionados, como o teor de magnetita vanadífera do concentrado que pode ser produzido a partir do minério e o teor de V_2O_5 da magnetita vanadífera (mineral em si) durante a classificação relativa desses depósitos, pode levar a conclusões enganosas ou incorretas. Além disso, em alguns depósitos, o teor de V_2O_5 dos grãos de magnetita vanadífera é quase constante, enquanto em outros depósitos, variações não negligenciáveis são observadas, dependendo da localização da amostra dentro do corpo de minério. Quando o teor de V_2O_5 no concentrado de titanomagnetita excede 1% em peso, a extração direta de vanádio pode ser considerada (Gao et al. 2022). Quando o teor de V_2O_5 no concentrado é inferior a 1% em peso, em muitos casos, o vanádio pode ser extraído economicamente da escória após a recuperação do ferro. O teor de V_2O_5 dessa escória pode ultrapassar 10% (Gao et al. 2018); no entanto, geralmente é substancialmente menor.

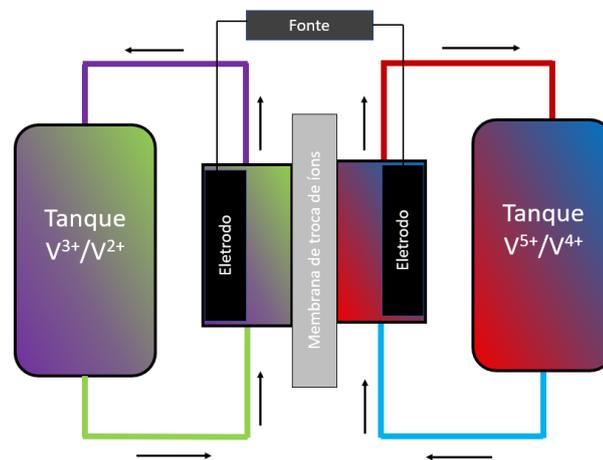
2.1.3 Energia renovável e vanádio:

O cenário para as próximas décadas será bem diferente para o vanádio, seu papel como uma commodities acoplada a indústria siderúrgica e seu uso em catalisadores para produção de ácido sulfúrico, nylon, oxidação de álcool para formação de acetaldeído, ácido oxálico, antraceno e

naftaleno ganhará um concorrente: o uso de vanádio de sistemas de armazenamento e geração de energia.

A solução mais madura até aqui são as baterias de fluxo redox de vanádio (VRFB), esta tecnologia faz uso do que o vanádio tem de melhor, múltiplos estados de oxidação. O mecanismo básico de operação deste tipo de bateria é a conversão de $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ em um lado da célula e a oxidação de $V^{2+} \rightarrow V^{3+}$ na parte oposta, este mecanismo se inverte conforme o processo de carga e descarga é realizado. Nesta configuração a bateria não utiliza componentes sólidos como catodo e anodo por isso é normal encontrar os termos “anolito” e “catolito” para designar os materiais eletroativos em seus polos. Uma descrição muito simplificada do mecanismo pode ser observada na **Figura 17**

Figura 17 - Representação geral de uma bateria de fluxo de vanádio



Autor: Rocha, J.V.B.R

Pela própria estrutura física que a tecnologia demanda de espaço, esta forma de armazenamento de energia está sendo cogitada para armazenamento estacionário acoplados a geradores solares e eólicos, sua principal vantagem é a segurança (não possui componentes que podem entrar em ignição), a vida útil que pode chegar a 10x a de uma bateria de íons-Li e a capacidade de modulação uma vez que novos módulos podem ser acoplados ao sistema principal para atender a demanda de energia necessária. Do lado das desvantagens temos o tamanho, a baixa densidade de potência e o custo (atualmente em torno de 1,5 milhões de dólares). Algumas unidades estão operacionais na China, USA e Alemanha, de acordo com a Largo INC uma unidade experimental será montada no nordeste do Brasil acoplada aos parques de geração eólica bem distribuídos naquela região. Apesar do mecanismo parecer simples de operar existem fatores fundamentais ao bom andamento da tecnologia que permanecem como segredo industrial das

empresas que desenvolvem esta tecnologia, abaixo a **Figura 18** ilustra uma estação de RFVB desenvolvida pela Largo INC

Figura 18 - Montagem modular de um sistema de fluxo comercialmente disponível



2.1.4 Vanádio em baterias de íons-Li:

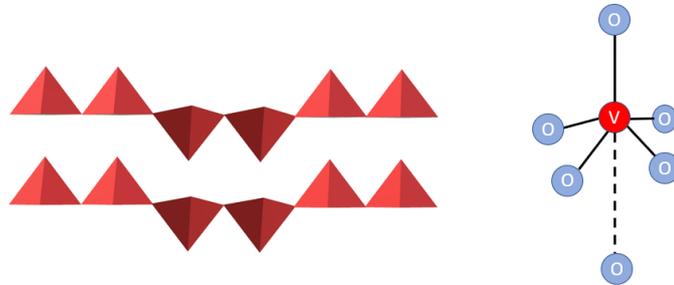
Os estudos iniciais sobre a capacidade de intercalação de óxidos de vanádio, especialmente o V_2O_5 foi iniciado por Livage et. al(25,26) no final do século XX, o autor é considerado um dos pioneiros na síntese e caracterização de estruturas lamelares de V_2O_5 , inclusive foi quem propôs a estrutura que é até hoje utilizada para estudos teóricos e identificação de mecanismos de intercalação. Já nos seus estudos iniciais Livage demonstrou que o óxido de V_2O_5 lamelar era capaz de intercalar íons-Li em sua estrutura, entretanto, o mecanismo pelo qual ele ocorria ainda não era tão claro, em verdade até os dias atuais alguns pesquisadores divergem sobre a estrutura das camadas no óxido e como a intercalação de íons-Li ocorre nestas camadas. Esta seção tem por objetivo demonstrar o que é considerado o estado da arte quanto ao uso de V_2O_5 em baterias de intercalação e demonstrar quais são os mecanismos mais aceitos até o momento para este fenômeno; primeiro será demonstrado as principais considerações acerca da estrutura lamelar do óxido, em seguida os principais mecanismos propostos para o processo de intercalação, por fim será apresentado as estratégias e avanços para viabilizar o óxido para a próxima geração de baterias íons-Li.

2.1.5 Estrutura:

V_2O_5 é um exemplar óxido de intercalação sua estrutura se constitui de camadas interconectadas por forças fracas de Wan der Walls, estas camadas são compostas por pirâmides onde o átomo

de V fica ao centro ligado diretamente a cinco átomos de O e indiretamente ao O subjacente da lamela abaixo, **Figura 19**, tipicamente a estrutura cristaliza com estrutura ortorrômbica (Pmmn)

Figura 19 - Estrutura lamelar de cadeias de polivanadato tipo $V_2O_5 \cdot nH_2O$



Autor: Rocha, J.V.B.R

Esta estrutura lamelar (**Figura 19**) consiste em pirâmides de base quadráticas que possuem compartilhamento de vértices e arestas (*corn-edge-sharing*), ao longo da estrutura essas pirâmides formam lamelas que são interconectadas pela interação entre o V centra de uma pirâmide com o O da pirâmide abaixo (direção c). Em cada pirâmide existem três ligações distintas entre o V-O; a ligação apical V-O é a mais curta com aproximadamente 1.54 Å, o átomo de oxigênio que interliga as pirâmides de VO_5 é um pouco mais longa com 1.74 Å, por último um oxigênio triplamente coordenado com três átomos de vanádio via compartilhamento de borda das estruturas de VO_5 tem comprimentos entre 1.88 Å até 2.02 Å.

Alternativamente a esta aproximação a estrutura ortorrômbica do V_2O_5 pode ser descrita como octaedros interconectados de forma isotrópica para dar origem a uma cadeia muito parecida com a representada anteriormente; nesta configuração a ligação V-O apical não sofre nenhuma alteração em seu tamanho e, o oxigênio adicional na base da pirâmide é fracamente ligado ao átomo central (Van der Waals) e o tamanho da ligação fica próximo a 2.81 Å.

Outra estrutura bastante conhecida e que será utilizada neste trabalho é a estrutura formada por xerogéis de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (25), embora ainda não seja claro a estrutura principal deste material e como alguns processos de síntese podem alterá-lo o mais aceito é que estes xerogéis se constituem de bicamadas estequiométricas de V_2O_5 separadas por moléculas de H_2O intralamelar. A distância entre as bicamadas em uma “pilha” é aproximadamente 11,5 Å, e essa distância pode se expandir ou contrair conforme as espécies convidadas são intercaladas ou extraídas do xerogel $V_2O_5 \cdot nH_2O$. A distância entre as duas camadas únicas na lâmina de bicamadas V_2O_5 é de cerca de 2,90 Å, e o ambiente de coordenação dos átomos de V em cada lamela de bicamadas é octaédrico. Os octaedros VO_6 compartilham bordas para formar cadeias

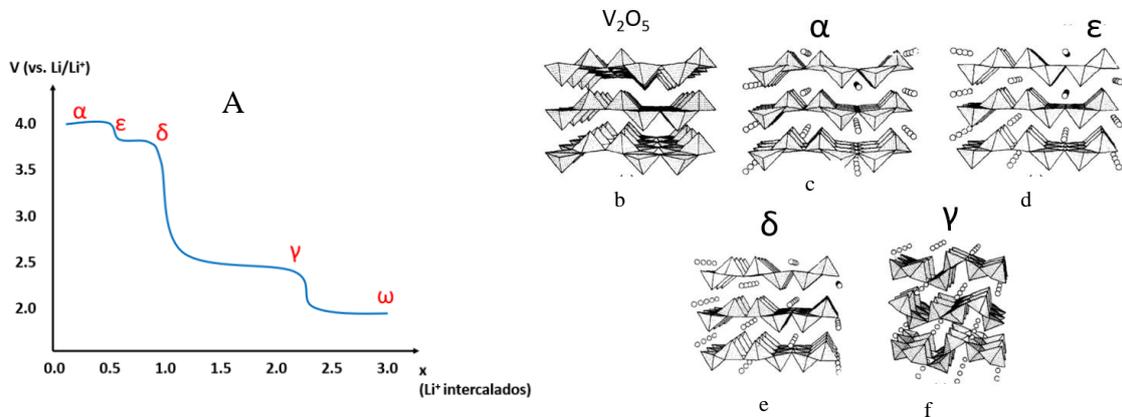
duplas, que então se arranjam em paralelo e lado a lado por ligações intercadeias V–O por meio do compartilhamento das bordas dos octaedros para formar a lamela. A água desempenha um papel fundamental na estabilização das finas bicamadas, medidas de XRD(27) propuseram que as moléculas de água estão presentes a uma distância de aproximadamente 2,90 Å uma da outra enquanto que experimentos de análise térmica (28) mostrou que existem três tipos de água nos xerogéis $V_2O_5 \cdot nH_2O$, com n sendo capaz de variar reversivelmente entre cerca de 1,6 em condições ambiente e 0,6-0,5 em baixa atividade de água, como vácuo ou aquecimento a 100-120 °C. A desidratação abaixo de $n = 0,5$ é menos reversível. A maioria da água restante pode ser gradualmente removida por aquecimento adicional, mas uma pequena quantidade está quimicamente ligada ao vanádio (cerca de 0,1 H₂O por V₂O₅) e só é liberada pelo tratamento térmico em temperaturas acima de ~320 °C, onde o xerogel é convertido em V₂O₅ ortorrômbico.

2.1.6 Mecanismos Propostos para intercalação de Li na estrutura lamelar de V₂O₅.

Por conta das fracas interações de Van der Waals que mantem a coesão da estrutura do V₂O₅ o material sofre facilmente alteração de fases dependendo do grau de inserção de íons Li, até o momento cinco fases foram propostas (α , ϵ , δ , γ , ω) todas elas podem ser observadas na curva de descarga da **Figura 20**; nela é possível identificar três diferentes *plateaus* (3.4, 3.2 e 2.3 V), cada um deste é responsável pela transição de fase entre α/ϵ , ϵ/δ e δ/γ . É importante ressaltar que estas mudanças de fases ocorrem em perfis catódicos (< 2.0 V) mais recentemente, e que será fruto do trabalho aqui apresentado, outras fases em potenciais próximos a 0.0 V foram reportados.

Inicialmente, quando cerca de 1% de lítio é intercalado no V₂O₅ cristalino, ocorre à formação da fase α Li_xV₂O₅ ($x < 0,1$), que é sucedida pela fase ϵ Li_xV₂O₅ em $0,35 < x < 0,7$. As fases α e ϵ são semelhantes à do V₂O₅ ortorrômbico, mas resultam em um enfraquecimento da conexão entre as camadas de V₂O₅, como mostrado na Figura 20b e Figura 20c (29). Uma estrutura com um grau maior de camadas de V₂O₅ distorcidas, designada fase δ Li_xV₂O₅ (Figura 20d), resulta da intercalação de maiores frações de lítio ($0,7 < x < 1$). Tanto as transições de fase $\alpha \rightarrow \epsilon$ quanto $\epsilon \rightarrow \delta$ podem ser reversíveis por meio de rearranjos de ligações V-O (30). Quando a intercalação de lítio aumenta para a faixa de $1 < x < 2$, ocorre uma modificação estrutural para a fase γ Li_xV₂O₅. Na fase γ Li_xV₂O₅ (Figura 20e), a distorção das camadas de V₂O₅ torna-se mais evidente do que na fase δ Li_xV₂O₅, onde as pirâmides VO₅ alternam individualmente para cima e para baixo, em vez de formar pares como no caso da fase δ Li_xV₂O₅. A fase γ Li_xV₂O₅ pode ser ciclada reversivelmente para $0 \leq x \leq 2$, correspondendo a uma capacidade teórica de 294 mA h g⁻¹.

Figura 20 - Curva de carga e descarga para V_2O_5 e as referidas fases formadas durante o processo de descarga



Quando a fração de íons intercalados se aproxima de três (ω - V_2O_5) a estrutura do V_2O_5 sofre modificações severas e altera sua conformação para uma estrutura tetragonal, após um único ciclo eletroquímico a estrutura se transforma em “rock-salt” (NaCl) após esse ponto o material não é mais capaz de promover a saída dos íons Li^+ e, portanto, a fase ω é considerada irreversível. Na realidade as fases formadas após a intercalação de 1 Li^+ são eletroquimicamente pobres de forma que não conseguem entregar uma alta ciclabilidade e perdem a sua capacidade específica rapidamente, ou seja, qualquer material que queria oferecer uma longa vida útil deve evitar a formação das fases δ , γ e ω . Estruturalmente o que ocorre é que a transformação para a fases δ e γ ocorre através de uma distorção das pirâmides de VO_5 esta distorção traz o oxigênio apical mais próximo dos seus vizinhos da camada superior, este deslocamento é mais evidente na fase γ , com isso toda a estrutura de V_2O_5 deve passar por um rearranjo atômico afim de acomodar os próximos íons de Li . Nesta hipótese duas interpretações podem ser assumidas 1) o rearranjo das cadeias de VO_5 aumenta a interação dos átomos de Li^+ com o oxigênio apical dificultando a sua saída, 2) a distorção aumenta a distância entre as lamelas de modo que há interação entre os íons Li^+ seja tão fraco que ele não é capaz de permanecer na estrutura por tempo suficiente para ser ciclado.

Apesar destas limitações estruturais os óxidos de vanádio (e seus derivados) são promissores candidatos a próxima geração de baterias íons-Li uma vez que apresentam baixo custo, fácil preparo, relativa abundância e oferece boas condições de segurança durante a operação; contudo, como boa parte dos óxidos de metais de transição, o vanádio sofre de baixa condutividade, baixa ciclabilidade e baixo coeficiente de difusão iônica. Estes fatores reduzem os mecanismos cinéticos tanto de transporte de íons como de elétrons e se agravam ainda mais

quando pensamos em aplicações onde sejam necessárias altas correntes e boa estabilidade química, assim nos últimos anos diversos grupos de pesquisa se dedicaram em diferentes soluções para modular as propriedades do V_2O_5 através de diferentes processos de síntese e controle morfológico das partículas para tentar tornar esta tecnologia viável em larga escala, na próxima sessão elencaremos o que é considerado o estado da arte para este material e quão próximo ele realmente está de chegar as indústrias.

2.1.7 Avanços e estratégias de síntese:

Nos últimos anos o domínio sobre o mundo nano tem moldado as principais aplicações de materiais seja para área de energia, saúde, indústria civil ou aeroespacial, e isto não foi diferente para os óxidos de vanádio, de modo geral, a síntese de materiais nanoestruturados pode encurtar efetivamente o caminho de difusão para íons e elétrons e aumentar a área superficial para reações de de/intercalação, enquanto estruturas heterogêneas e dopagem de cátions melhoram significativamente a condutividade elétrica e estabilidade de ciclagem através da redução da polarização. O ponto central da estratégia de síntese de materiais nanoestruturados é aprimorar a condutividade iônica e eletrônica e a estabilidade estrutural do V_2O_5 . Conseqüentemente, o desempenho eletroquímico do V_2O_5 como cátodo é significativamente melhorado em termos de capacidade reversível, alta capacidade de taxa e estabilidade de ciclagem a longo prazo.

2.1.8 Materiais nanoestruturados de V_2O_5 :

V_2O_5 nanoestruturado em 1D: A denominação de 1D para nanoestruturas geralmente se refere a formas como nanobastões, nanofios, nanotubos e nanofaixas, estas estruturas possuem a característica de fornecer uma via direta para o transporte de carga ao longo de uma escala micro, além disso é sabido que estruturas como nanotubos possuem excelente taxa de ciclabilidade. Outra vantagem destacada por alguns pesquisadores é que este tipo de estrutura precisa apenas de alguns pontos de contato para garantir a eficiência do transporte eletrônico, assim, diferente de nanopartículas com mais dimensões que precisam de vários pontos de contato as estruturas ordenadas em 1D seriam mais resistentes a perda de contato elétrico e não sofreriam tanto com a expansão e contração das estruturas durante os processos de carga e descarga. Esta afirmação se sustenta em escala laboratorial, entretanto, quando levamos em consideração o grau de compactação de uma bateria, por exemplo, é difícil acreditar que esse grau de coesão se mantenha inerte com os processo de prensa e calandragem dos substratos. Os métodos mais comuns para obtenção de estruturas 1D são síntese por CVD (Chemical Vapor Deposition), CVT (Chemical Vapor Transport), crescimento em *template*, síntese hidrotérmica electrospinning e em alguns casos específicos moagem em moinho de bola.

O crescimento em template envolve a adição do material de interesse em membranas de estruturas porosas, após a reação desejada o template é eliminado através de uma lavagem química e o material de interesse permanece estruturado no formato do molde utilizado; utilizando esta técnica com uma membrana de policarbonato Patrissi et al. (31) demonstraram a obtenção de nanobastões de V_2O_5 que possuíam uma capacidade específica três vezes maior que a máxima teórica para o V_2O_5 (294 mAh/g) e conseguia reter boa parte da capacidade mesmo em taxas de correntes extremas como 200 C, 500 C e 1190 C; embora o trabalho tenha sido publicado em 1999 o resultado é tão impactante que até hoje é difícil encontrar na literatura materiais que mantenham a capacidade específica em correntes maiores que 100C. Seguindo esta estratégia o grupo de Takahashi et al. seguiu os estudos produzindo bastões de V_2O_5 nanoestruturados uniformemente distribuídos com comprimento de 10 μm e diâmetro de 100 nm a 200 nm pelo processo de eletrodeposição em membranas de PC(32,33), essas estruturas eram monocristalinas e cresciam na direção (0 1 0), esta conformação foi capaz de armazenar quase cinco vezes a quantidade de lítio do trabalho anterior e possui coeficientes de difusão superior material preparado pelo método anterior, a principal diferença entre os materiais está na estrutura cristalográfica e morfológica, no material crescido por eletrodeposição a orientação (0 1 0) estava posicionada no plano que favorecia a difusão do íons lítio enquanto que no primeiro trabalho do grupo os nanobastões possuíam orientação desorganizada.

Utilizando a síntese hidrotérmica com V_2O_5 comercial e H_2O_2 Li et al. demonstrou a síntese de nanofaixas monocristalinas de V_2O_5 , as partículas obtidas por Li et al. variam na escala de nm até μm dependendo do tempo de síntese e da concentração de peróxido utilizado, as nanofaixas foram testadas em perfis catódicos e conseguiram armazenar até 285 mAh/g, valor bem maior que o V_2O_5 comercial (132 mAh/g); boa parte do ganho na capacidade específica se deve ao aumento da área superficial e ao ganho nos parâmetros de difusão devido as escalas manométricas. Ainda utilizando técnicas hidrotérmicas Liu et al. (34) preparou nanofilmes de V_2O_5 dopado com V^{4+} através da reação entre V_2O_5 comercial, H_2O_2 , propanona e etanol, em seu trabalho Liu combinou técnicas de sol-gel com processos hidrotérmicos e demonstrou que o filme modificado com V^{4+} poderia ser utilizado em supercapacitores uma vez que a dopagem favorecia o comportamento pseudocapacitivo do material.

Diversos outros grupos utilizam a mesma técnica hidrotérmica ou solvotérmica com pouca alteração dos precursores, as sínteses geralmente V_2O_5 comercial e adicionam ao meio reacional peróxido ou ácidos orgânicos, (35–40), alguns processos de síntese utilizam a adição de detergentes como TBA e CTAB para expandir as distâncias interlamelares do óxido e favorecer a intercalação de íons maiores(38).

Visando a aplicação industrial e o aumento de escala de produção de nanoestruturas de V_2O_5 Wang et al. (41) estudou os parâmetros de formação de nanofaixas e nanofios em diferentes meios reacionais, em seu estudo Wang concluiu que a formação de nanofaixas de V_2O_5 pode estar relacionada com a dissolução parcial e recristalização do precursor de V_2O_5 (42). Quando o meio reacional contém H_2O_2 apenas uma pequena parte das partículas de V_2O_5 se dissolveu na água, produzindo íons de vanádio (como VO^{2+}). Em seguida, os íons de vanádio dissolvidos se depositaram na superfície das partículas de não dissolvidas de V_2O_5 . Com a reação em andamento, as partículas volumosas de V_2O_5 se tornaram menores e grande quantidade de nanofitas mais longas foram formadas. Por fim, a grande maioria das partículas de V_2O_5 (de cor amarela) se transformou em nanofaixas de V_2O_5 (de cor vermelho escuro).

Neste caso o mecanismo de crescimento das nanofaixas de V_2O_5 a partir de cristais grandes foi bastante diferente do processo de maturação de Ostwald, em que as partículas pequenas crescem até se tornarem espécies maiores. No trabalho o autor propõe que a adição de NaCl em alta concentrações (5 M) atua reduzindo o potencial químico dos componentes e favorece a homogeneidade das nanoestruturas.

Uma técnica que tem se tornado cada mais versátil e acessível é a produção de nanofibras por eletrospinning, a grande vantagem do processo é o alto controle do diâmetro, espessura, comprimento e distribuição das fibras formadas, além disso o método pode ser adaptado permitindo a geração de estruturas orgânicas-inorgânicas mais complexas em diferentes configurações e conformações.

Pelo barateamento do dispositivo de electrospinning diversos pesquisadores tem direcionado seus esforços para a produção de nanofibras de óxidos de metais de transição (43–49) principalmente visando a aplicação em sistemas de armazenamento de energia.

Utilizando o método de eletrofiliação seguido de tratamento térmico, Wang et al (50) criaram estruturas porosas de nanotubos de V_2O_5 , nanofibras hierárquicas de V_2O_5 e nanocintos de V_2O_5 monocristalinos.

As nanofibras precursoras foram produzidas por eletrofiliação utilizando acetilacetato de vanadila/PVP/DMF a uma voltagem apropriadamente alta. As fibras não entrelaçadas (non-woven) resultante foram tratadas termicamente em temperaturas de 400, 500 e 600°C para obter nanotubos porosos de V_2O_5 , nanofibras hierárquicas de V_2O_5 e nanocintos de V_2O_5 monocristalinos, respectivamente. O diferencial dessa estratégia foi que a morfologia das nanoestruturas poderia ser ajustada ao variar a temperatura de tratamento térmico. A morfologia evoluiu de nanofibras (abaixo de 400°C) para nanotubos porosos (400-450°C), em seguida para nanofibras hierárquicas (500°C), e, por fim, para nanocintos (600°C), desta forma o autor

demonstrou que para as nanofibras a temperatura de tratamento térmico pós eletrofiliação é crucial para controle morfológico e estrutural do produto final; estas fibras quando aplicadas como catodos em baterias de íons-Li demonstrou excelente taxa de reversibilidade e boa estabilidade eletroquímica.

Nanosestruturas em 2D: Geralmente as estruturas 2D de V_2O_5 se baseiam em nanofolhas e nanoarcos com tamanho entre 10 nm até 0.1 μm , o principal atrativo deste tipo de estrutura é o encurtamento dos caminhos para a difusão de íons e a grande área superficial exposta para permitir o acesso aos sítios favoráveis aos mecanismos de intercalação destes íons.

As estratégias para o preparo destas estruturas várias desde simples processos de sol-gel até a utilização de spin-coating para formação de nanofilmes na superfície de eletrodos como ITO e/ou FTO; utilizando uma técnica simples de sol-gel seguida de congelamento e liofilização Liu et al. (51) obtiveram estruturas de V_2O_5 com o formato de folhas de tamanhos entre 60-80 nm, o principal diferencial do trabalho de Liu et al foi a utilização do óxido sem tratamento prévio e sem adição de peróxidos ou agente redox ao meio reacional. Classicamente o gel de V_2O_5 possui um determinado grau de hidratação, variável de acordo com uma série de fatores, o processo de liofilização deste gel pode remover as moléculas de água intralamelares com isso reações predatórias entre H_2O e íons de Li^+ formando Li_2O ou de H_2O com o solvente orgânico são minimizadas e como consequência o material apresenta maior capacidade de ciclabilidade e estabilidade eletroquímica ao longo de milhares de ciclos; o grupo demonstrou que as folhas obtidas eram policristalinas e compostas por uma sucessão de nanobastões não necessariamente ordenados em um sentido, o material apresentou capacidade específica de 304 mAh/g até 160 mAh/g em taxas de corrente de até 50 A/g sendo estável ao longo de 2000 ciclos entre 2 a 4.5 V vs. Li/Li^+ .

Wang et al. (52) preparam nanofolhas de V_2O_5 através de um processo diferente, os autores utilizaram persulfato de amônia para intercalar íons de NH_4^+ nas lamelas do óxido de vanádio formando uma estrutura de $(NH_4)_2V_6O_{16}$, em seguida o ambiente reacional ácido promovido pelas espécies de $S_2O_6^{2-}$ promove a dissolução de camadas do cristal resultando em uma espécie de esfoliação da estrutura, após tratamento térmico o material obtido é composto de lamelas esfoliadas de V_2O_5 com espessura de 10 a 20 nm, este método de síntese melhorou a capacidade específica do material frente ao óxido comercial em até 2x para taxas de correntes baixas, além disso quando ciclado em taxas superiores 4 A/g o material preparado por Wang et al consegue reter até 100 mAh/g enquanto o óxido comercial colapsa a partir de 2 A/g.

Utilizando uma estratégia similar Rui et al.(53) produziram nanoestruturas bidimensionais de V_2O_5 através da intercalação de moléculas de acetonitrila em V_2O_5 bulk, o processo de

intercalação enfraquece as forças de atração intralamelar do óxido, após o enfraquecimento o material é submetido a ciclos de ultrassom para forçar a exfoliação das lamelas e a liberação do solvente, o material resultante consiste em nanofolhas com espessura menores que 3.1 nm e demonstraram capacidade de atuar como material catódico em células de íons-Li oferecendo uma capacidade específica de 117 mAh/g quando ciclado a 50 C (15 A/g)

Todas as técnicas citadas acima produzem nanofolhas bem extensas em comprimento, embora possa parecer benéfico usar nanofolhas grandes em certas aplicações, existem desvantagens a serem consideradas. Uma dessas desvantagens é que as reações de intercalação têm mais probabilidade de ocorrerem nas bordas das folhas, enquanto o transporte de massa e carga ocorre ao longo das folhas, com isso o extenso comprimento das estruturas preparadas (embora possuam espessura nanométrica) resulta em uma baixa reatividade e baixos coeficientes de difusão de massa e carga.

Para tentar mitigar estes efeitos Yan et al.(54) utilizaram o mesmo processo de Wang mais adicionou partículas de Ag e utilizou nanotubos de TiO_2 para depositar as estruturas de V_2O_5 , a estratégia de Yan é baseada em um mecanismo de auto reorganização que cria uma nova arquitetura híbrida bidimensional, neste compósito o TiO_2 serve como um “caminho” para as reações de intercalação enquanto que as partículas de Ag^+ melhoraram as propriedades condutoras dos óxidos, além de melhorar a performance eletroquímica esta estratégia previne o reempilhamento das lamelas de V_2O_5 durante os ciclos de carga e descarga

Filmes nanoestruturados bidimensionais de V_2O_5 foram preparados através do processo de spin-coating(55), dip-coating(56,57) e eletrodeposição(58), entretanto apesar de apresentar propriedades eletroquímicas bem acima da média, é difícil imaginar um processo de escalonamento da produção destas técnicas para uso em larga escala, além de ser necessário um substrato condutor como ITO e FTO a fragilidade das estruturas preparadas por este método não suportaria a situação de estresse na qual as soluções para armazenamento de energia são submetidos, contudo esta estratégia pode ser levada em consideração para preparo de soluções como sensores fotovoltaicos, sensores químicos e semicondutores.

Recentemente as estruturas em 2D de óxidos de metais de transição tem ganhado certa relevância devido ao aumento no uso de dispositivos vestíveis (wearbles) como smartwatch, tech-shirts, smartbands etc. A principal vantagem destas estruturas é a flexibilidade que elas podem conferir sem perda da capacidade de armazenamento de energia, assim, grupos tem se debruçado para encontrar soluções que sejam adequadas a capacitores e baterias flexíveis.

Estruturas em 3D: Embora os materiais nanoestruturados unidimensionais e bidimensionais tenham um desempenho eletroquímico consideravelmente melhorado, eles apresentam algumas

desvantagens, como a falta de interconexão efetiva quando usados como eletrodos, o que resulta em alta resistência elétrica e baixa estabilidade mecânica devido à baixa dimensionalidade. O tamanho das partículas nanométricas também afeta a densidade de empacotamento, tornando difícil o processamento e fabricação de eletrodos. Para solucionar esses problemas, as nanoestruturas hierárquicas tridimensionais podem ser usadas, pois possuem redes condutoras contínuas para íons e elétrons, além de melhor capacidade de suprimir a aglomeração. Os métodos mais comuns para sintetizar essas nanoestruturas são solvotermal e hidrotérmico, que produzem microesferas porosas, microesferas ocas, microesferas com casca de ovo e multicamadas e microfiores.

Uma das vantagens operacionais em se utilizar micro/nano esferas é a densidade de energia volumétrica, nanopartículas multidispersas como as obtidas nas estruturas uni e bidimensional possuem baixa densidade de empacotamento resultando em baixa densidade volumétrica, o uso de estruturas esferoidais em baterias de íons-Li favorece processos de manufatura como calandragem e dispersão além de terem menos propensão a causar danos ao separador o que resultaria em um curto circuito do sistema.

Parida et al. (59) sintetizaram estruturas de nano-microfiores de vanádio através da reação entre metavanadato de amônio e HNO_3 , após a formação de ácido vanádico, metanol foi adicionado ao meio reacional e a solução foi deixada a 180°C por 24h, o resultado foram estruturas bem organizadas com dimensões micrométricas compostas por bastões nanométricos (daí micro-nanométrico) de V_2O_5 .

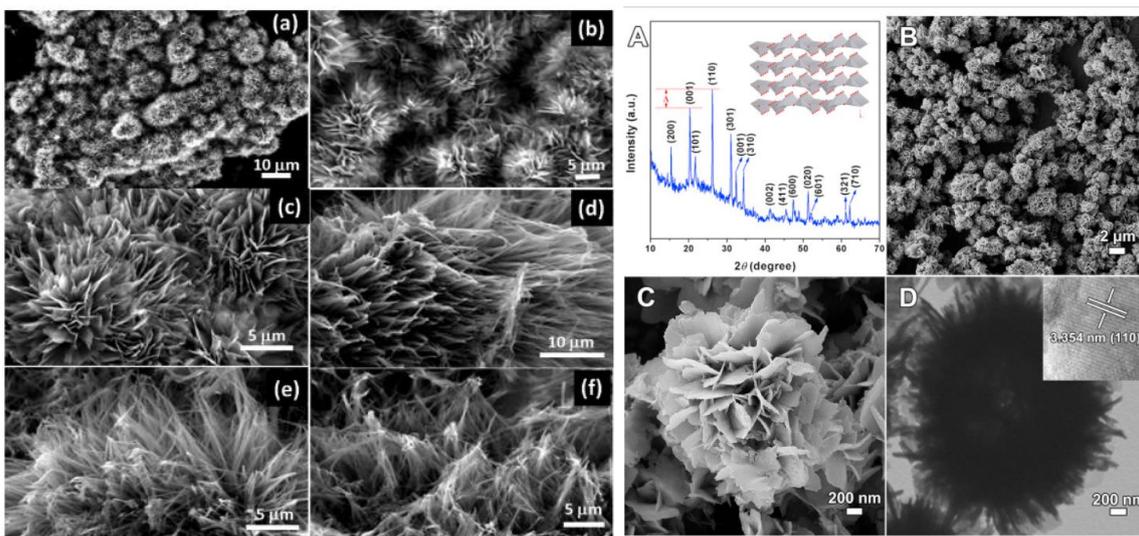
O mecanismo proposto pelo grupo para o crescimento das estruturas é similar aos descritos anteriormente, inicialmente ocorre a formação de estruturas lamelares de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que se reorganizam e se aglomeram formando uma estrutura esférica não homogênea, em seguida o mecanismo de Ostwald faz com que os cristais cresçam em todas as direções formando estrutura com aspecto de flor. Parida et al. não chegaram a estudar as propriedades eletroquímicas dos materiais obtidos, entretanto foram um dos primeiros a reportar uma síntese que fosse capaz de desenvolver cristais bem organizados com uma certa reprodutibilidade.

Modificando o solvente para etanol e reduzindo a temperatura de cristalização para próximo de 4°C Zheng et al. (60) demonstraram a síntese de nanoestruturas tridimensionais muito parecida com as de Parida, entretanto pela redução da temperatura de cristalização os cristais obtidos por Zheng são mais proeminentes e bem definidos, neste trabalho é possível identificar que as flores de V_2O_5 são compostas por diversos cristais em formato de losango que se agrupam dando o aspecto de cristas como uma flor de crisântemo. O grupo avaliou a performance eletroquímica

das estruturas como supercapacitor de Li^+ , o material apresentou capacitância de até 600 F/g conseguindo reter valores significativos de carga em correntes de 10 A/g.

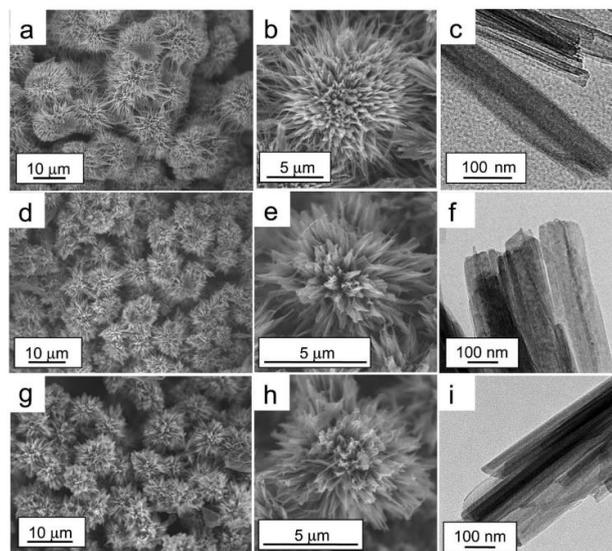
Mais uma modificação do solvente foi feita por Chen et al. (61) que além de usar isopropanol ao invés de etanol ou metanol adicionou ácido oxálico como substituinte do HNO_3 , embora a morfologia geral das flores seja bem parecida com as anteriormente citadas, as estruturas que constituem o aglomerado são nanofolhas de espessura significativamente menor que as obtidas nos métodos anteriores

Figura 21 - Morfologia das estruturas de V_2O_5 nanoestruturadas, reimpresso de ref 61. Os autores estão sobre a licença CC. Direitos: Elsevier



Outra estratégia para sintetizar nanoflores é utilizar os precursores já conhecidos de V_2O_5 e H_2O_2 , como exemplo Yu et al. (62) preparou o gel de V_2O_5 entretanto após a reação de V_2O_5 com H_2O_2 os autores adicionaram hidrogeno fosfato de ferro e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como dopante. Após a homogeneização o meio foi submetido a um processo hidrotérmico por 24 horas, as estruturas na forma de nanoflores diferentemente das anteriores parece ser formada por pequenas estruturas agulhares que se organizam esfericamente. O material foi capaz de reter até 100 mAh/g de capacidade específica em taxas de 20 C, no trabalho Yu et al ainda demonstraram que a inserção de Cu^{2+} nas estruturas aumenta a capacidade específica do material em 20%, muito provavelmente este fato ocorre pelo beneficiamento das propriedades condutoras do óxido como um todo.

Figura 22- Nanoflores de vanádio sintetizadas por processo hidrotérmico. Reimpresso de ref(62); Autores estão sobre licença CC. Direitos: Elsevier



Apesar do aspecto visual das nanoflores serem esteticamente atrativas e possuírem capacidade de armazenamento de energia superiores a do óxido de vanádio “bulk” o uso destas estruturas ainda não é a forma que consegue oferecer maior densidade volumétrica e melhor taxa de compressibilidade, estas características pertencem as estruturas esferoidais (não atoa o beneficiamento dos materiais eletroativos atualmente utilizados passam por um processo de esferoidização previamente ao recobrimento do condutor de corrente); assim do ponto de vista industrial obter estruturas previamente esferoidizadas reduz custos operacionais e favorece a adesão de novas tecnologias aos mecanismos de aumento de escala.

Na literatura é possível encontrar a produção de diversas esferas de óxidos de metais de transição, desde nanoesferas integras, core-shell, yolk-shell, esferas multicamadas e esferas porosas. Aqui relatamos alguns resultados de interesse, para efeito do que é proposto nesta tese propostas de síntese que apresentem alto custo ou dificuldade de escalonabilidade foram suprimidas, contudo é importante frisar que isto não quer dizer que estes métodos não sejam importantes; pelo contrário, a obtenção de estruturas por métodos mais complexos pode, com o devido tempo, ser adaptado a operações mais simples.

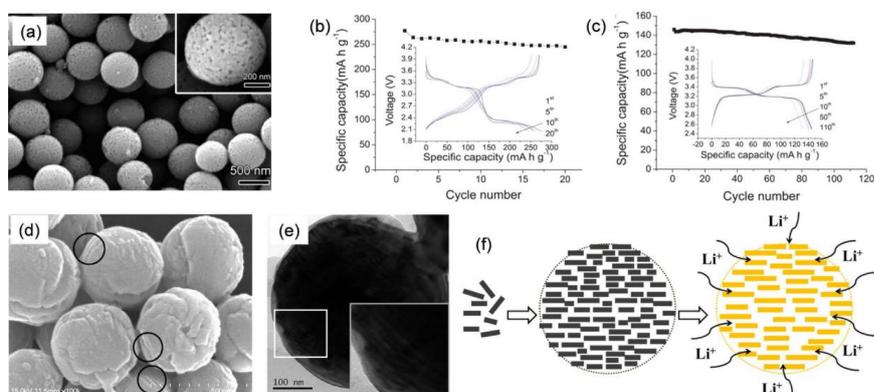
Curiosamente Klemperer (63) em 1992 já discutia possíveis caminhos para a química do que até então era chamado de polivanadatos, esta nomenclatura infelizmente deixou de ser utilizada nos dias atuais e praticamente todos os artigos relatam os materiais como óxidos derivados de V_2O_5 . Em seu trabalho Klemperer organizou e deu indícios de como novas estruturas na forma de gaiolas, clusters, barris, tigelas (bowls) e esferas poderiam viabilizar o uso de vanádio em diversas aplicações, este é um excelente exemplo de como a forma, morfologia e estrutura são

fundamentais para o endereçamento da tecnologia a problemas que surjam conforme a sociedade progride. Pelo que já foi demonstrado até aqui as ideias de Klemperer e principalmente as de Livage se concretizaram e serviram de inspiração para novos processos de síntese.

Como dito anteriormente boa parte dos trabalhos utiliza técnicas hidrotérmicas ou solvotérmicas para produção de nano-microesferas não só de óxido de vanádio, mas também para outros óxidos de metais de transição. Preferencialmente as esferas porosas chamam mais a atenção por possuírem maior área superficial e por oferecerem maior quantidade de sítios disponíveis para as reações de intercalação.

Zhang et al. produziram micro-nanoesferas através do processo solvotérmico seguido de calcinação a 350°C as esferas obtidas pelo grupo são compostas por nanofibras que se rearranjam de modo orientado e formam as esferas bem definidas de V_2O_5 , como são compostas por estruturas na forma de fibras a superfície destas esferas acaba ficando com poros bem distribuídos ao longo da superfície. Quando aplicado como cátodo em sistemas íons-Li as esferas conseguem ofertar 105 mAh/g em taxas de 30 C operando entre 4.0 a 2.5 V vs. Li/Li+.

Figura 23 - Nanosesferas de V_2O_5 e o respectivo perfil de carga e descarga, Reimpresso de (63), Autores estão sobre licença CC. Direitos:



Shao et al. produziram microesferas de modo similar, entretanto o grupo preparou previamente o precursor de $V(OH)_2NH_2$ através da precipitação de $NaVO_3$ com HCl em hidrazina, o precursor foi queimado a 350°C e deu origem a esferas integras de escala micrométrica, as esferas preparadas por Shao et al. retêm 304 mAh/g a 8 C operando na faixa de potencial catódica.

Um processo comum na obtenção de esferas porosas é utilizar V_2O_5 e glucose (ou outra fonte de carbono) como precursores em um reator hidrotérmico, diversos trabalhos podem ser

encontrados na literatura utilizando o mesmo princípio com algumas pequenas mudanças no tempo, temperatura de reação e tratamento térmico pós síntese. O mecanismo para a formação das esferas é similar ao descrito para formação de nanoflores, primeiramente o óxido de vanádio sofre uma dissolução parcial e recristaliza na forma de estruturas agulhares ou folhas que se aglomeram e reorganizam como demonstrado nas Figuras 22 e 23; neste método a fonte de carbono serve não só como agente redox mas também, de acordo com alguns pesquisadores(64), para melhorar a condutividade e homogeneidade do óxido

Liu et al. utilizaram o processo hidrotérmico para produzir esferas de V_2O_5 dopadas com V^{4+} , de acordo com os autores tratamentos térmicos abaixo de $250^\circ C$ em atmosfera ambiente são suficientes para deixar espécies reduzidas na estrutura do óxido, a oxidação de todas as espécies de V ocorreria em tratamento acima de $300^\circ C$, Liu não chegou a testar seu material em baterias de íons-Li mas demonstrou que o material tem a capacidade intercalar íons Zn^{2+} e que as espécies de V^{4+} aumentam o perfil pseudocapacitivo do óxido frente ao material totalmente oxidado.

Utilizando a técnica de spray-pirolise tendo como precursores V_2O_5 , ácido oxálico e ácido cítrico Feng et al. (65) obtiveram esferas com dimensões variáveis entre 100 nm-10 μm , embora o material não fosse homogêneo e muito aglomerado o material preparado demonstrou possuir maior rapidez na difusão de íons-Li mas sofria com uma brusca queda da eficiência faradáica ao longo dos 20 primeiros ciclos.

Esferas ocas de V_2O_5 foram produzidas por Minghua et al. (66) através da utilização de template de carbono seguido de eletrodeposição em papel de carbono, as esferas ocas possuíam capacidade média de 204 mAh/g operando a 5 C e ficaram estáveis durante os 300 ciclos.

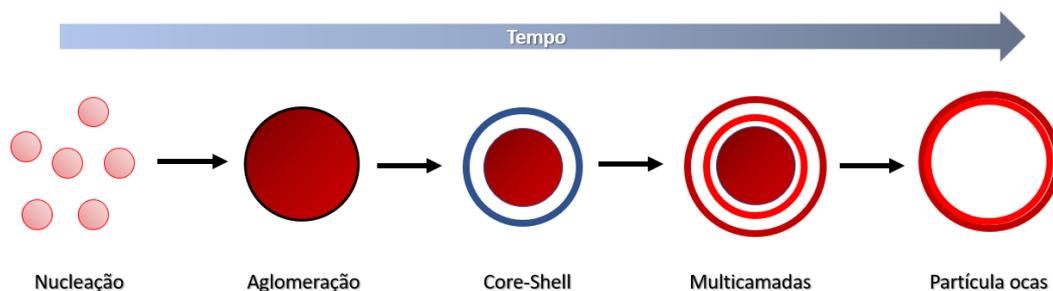
Técnicas eletroquímicas são de grande interesse para aplicações industriais uma vez que o processo de síntese pode ser acoplado a sistemas geradores de energia elétrica reduzindo o custo de fabricação, entretanto produzir folhas maiores utilizando o processo de Minghua encontra desafios técnicos da área de engenharia eletroquímica, fatores como perturbação do campo elétrico, formação de fase preferencial e baixo rendimento ainda impedem que estes processos sejam adotados em larga escala. Apesar das dificuldades a síntese eletroquímica tem, além da vantagem econômica, a capacidade de fornecer materiais com alto grau de pureza, homogeneidade e com um excelente controle de massa.

Pan et al. (67) utilizaram síntese via microondas para produzir esferas ocas bem dispersas e com boa homogeneidade de 440 nm, o processo descrito por Jing se baseia na produção de um precursor de VO_2 através da síntese via micro-ondas e em seguida a calcinação deste material para formar as esferas de V_2O_5 , embora o material não tenha demonstrado algum ganho

significativo na capacidade específica os autores demonstraram que o tamanho da partícula e o tamanho dos poros pode ser controlado regulando o tempo de reação e a potência das micro-ondas emitidas.

Outros autores reportaram a produção de partículas ocas e estruturas do tipo core-shell contendo V_2O_5 (68–74) apesar de utilizarem variações de uma técnica como o processo hidrotérmico o mais importante a se levar em conta neste tipo de estrutura é o mecanismo pelo qual ocorre a formação de cada tipo de estrutura. Concatenando as informações apresentadas podemos assumir que a formação das partículas esféricas se dá através de i) nucleação de nanopartículas de V_2O_5 no seio da solução, ii) aglomeração destas nanopartículas e reordenação na forma esférica, iii) crescimento da partícula de acordo com o mecanismo de Ostwald. A partir deste ponto o tempo de reação dita a morfologia final da partícula, se o processo é rápido como em uma técnica de spray-pirolise a partícula passa o crescimento e assume a conformação esférica íntegra, iii) caso permaneça no meio reacional uma segunda camada se forma na superfície do óxido dando origem a partículas core-shell ou yolk-shell, iv) com mais tempo, como resultado da constante dissolução e formação de cristais no interior desta estrutura a parede secundária acaba servindo de local preferencial para a cristalização, assim ao fim a partícula assume uma conformação de esfera oca de acordo com a **Figura 24**

Figura 24 - Mecanismo de crescimento de partículas core-shell, multicamadas e partículas ocas de V_2O_5



Autor: Rocha, J.V.B.R

Compósitos de V_2O_5 : Em química, um compósito é um material que é composto de dois ou mais componentes diferentes, cada um com suas próprias propriedades e funções distintas. Esses componentes são geralmente combinados de forma a criar um material com propriedades únicas que não podem ser alcançadas por nenhum dos componentes isoladamente.

Os compósitos são frequentemente utilizados em aplicações onde é necessário um material com propriedades específicas, como resistência, durabilidade, condutividade térmica ou elétrica, ou propriedades mecânicas avançadas. Exemplos comuns de compósitos incluem fibra de vidro, que é um material composto de resina epóxi e fibras de vidro, e compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras, que são materiais compostos de um polímero e uma fibra de reforço, como fibra de carbono ou fibra de vidro.

Em óxidos de metais de transição a formação de compósitos visa aprimorar as propriedades condutoras, óticas, mecânicas e catalíticas(75); a estratégia de formar compósitos com o V_2O_5 tem como objetivo, geralmente, aprimorar as propriedades eletrônicas do óxido uma vez que é sabido que seu band-gap na fase bulk chega a 2.76 eV, este valor varia de acordo com a estrutura e fase proeminente no material.

Nanomateriais carbonáceos como nanotubos de carbono despertaram o interesse de diversos pesquisadores durante os anos 90 – 00, as excelentes propriedades eletrônicas e mecânicas dos CNT foram exploradas exaustivamente em diversos materiais incluindo os óxidos de metal de transição, mais recentemente o grafeno e seus derivados atraíram os olhares dos pesquisadores. Um dos motivos de o grafeno ter atraído mais interesse nos últimos anos que os CNT residem no potencial industrial do material. Óxidos de grafeno podem ser facilmente obtidos por processo de esfoliação química de grafite natural, em seguida a adição de $NaBH_4$ é comumente utilizada para obtenção de óxido de grafeno reduzido, esses derivados geralmente são chamados de materiais “grafenoides” e diferem do “grafeno tradicional” pois possuem espécies -OH, -COOH, =O ancoradas na superfície da folha gráfitica, embora os grafenoides não possuam propriedades idênticas a do grafeno a facilidade de produção e escalonamento do processo torna o estudo da aplicação destes materiais em diversas áreas uma matéria de relevado interesse científico, econômico e social.

O grafeno na sua forma tradicional é geralmente produzido através de CVD, o processo possui um alto custo operacional e é capaz de produzir pouca quantidade de grafeno, além disso, o grafeno pode se apresentar na forma “monocamada” (monolayer) ou nas contraditórias formas “poucas camadas” (few layer) e “multi camadas” (multi layer). Recentemente um processo de produção de grafeno através de explosão em câmara de acetileno gerando um material de alta pureza em quantidades significativas foi desenvolvido por pesquisadores do Kansas State University, até o momento este é considerado o processo que pode elevar a produção de grafeno para escalas industriais(76).

Quando utilizado em sistemas de armazenamento de energia combinados a óxidos as estruturas de CNT e Grafeno tem geralmente funções de aumento de carga total (alta área superficial),

redução de impedância total e melhora nas constantes de difusão iônica e elétrica (boas propriedades eletrônicas) e aumento da resistência mecânica ou para conferir maleabilidade sem perda de função (alta resistência mecânica).

Zhou et al. (76) preparam compósito de V_2O_5 -MWCNT através de síntese hidrotérmica acoplada a pós-sinterização, o compósito apresentou melhora na capacidade específica alcançando 402 mAh/g em taxas de correntes de 100 mA/g, em seu trabalho Zhou atribuiu a melhora na performance eletroquímica a formação de uma nanoestrutura porosa e interconectada que fornece alta área superficial e boa condução para os elétrons.

Em contraponto Cao et al.(77) utilizou o CVD para produzir nanofilmes de SWCNT- V_2O_5 , apesar de apresentar capacidade específica bem superior a média (2400 mAh/g) e melhorar os coeficientes de difusão em 2 ordens de grandeza o autor utilizou, além de uma técnica de difícil operação, precursores de alcoóxidos de vanádio em meio alcoólico para depositar as estruturas do óxido sobre o nanotubo. Embora não haja menção sobre a quantidade de massa utilizada na confecção de seus eletrodos é bem provável que os valores discrepantes de capacidade específica estejam associados a uma baixa massa eletroativa.

O uso de grafeno associado a V_2O_5 geralmente está ligado a viabilização do uso deste material em capacitores flexíveis devido as propriedades mecânicas do grafeno e seus derivados, além disso o uso de grafenoides associados a V_2O_5 para aplicações em baterias de Li-íon é capaz de aumentar a taxa de recarga, melhorar as propriedades de difusão e transporte de massa(78). Quando comparadas a outros materiais de carbono, como carbono amorfo, grafite e outros nanomateriais de carbono, as estruturas de grafeno apresentam uma melhor propriedade de “amortecimento” para a deformação durante a expansão e contração dos materiais eletroativos devido à sua capacidade de se flexionar durante a reação de intercalação e a grande área de expansão de volume(79).

Chen et al utilizaram folhas de óxido de grafeno reduzido negativamente carregas para encapsular nanobastões de V_2O_5 previamente modificados por lavagem química que tornava a superfície dos bastões positivamente carregada, o processo de encapsulação ocorria por uma simples atração eletrostática e em seguida o compósito era queimado em 300°C, o autor reportou um aumento de 100% na capacidade de descarga inicial frente ao óxido comercial e demonstrou que o compósito era capaz de manter 90% da capacidade inicial após 100 ciclos.

Rui et al. utilizaram síntese solvotérmica para produzir nanoesferas porosas de V_2O_5 suportadas em óxido de grafeno reduzido, de acordo com o autor o processo responsável pela produção do compósito V_2O_5 /rGO é liderado pela nucleação heterogênea de óxido de vanádio em folhas de óxido de grafeno, seguida pela pirolise térmica em ar. Isso resulta na forte ancoragem das

esferas de V_2O_5 na superfície das folhas de rGO, o que possibilita um transporte rápido de carga por meio dessas folhas altamente condutivas. Em relação à utilização como material de cátodo em baterias de íons de lítio, o nanocompósito V_2O_5/rGO apresenta um desempenho eletroquímico significativamente melhorado.

Visando o desenvolvimento de eletrodos flexíveis Zhou et al. (80) demonstraram a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de V_2O_5 na forma de bambu e a combinação destas estruturas com carbono ativo e poliindol depositados sobre tecido de carbono que eram capaz de entregar até 535 F/g. Variações deste processo utilizando outras estruturas de V_2O_5 e outros polímeros como politiofeno, polianilina, polipirrol etc. podem ser facilmente encontradas em diversos artigos de revisão sobre o desenvolvimento de supercapacitores flexíveis(75,78,79,81)

2.2 NIÓBIO:

“A solução a espera de um problema” assim a Revista Fapesp intitulou uma reportagem sobre o nióbio quando este elemento começou a ganhar palco nos discursos pelo mundo a fora, o título expõe bem a situação deste metal na atual conjuntura tecnológica e geopolítica do mundo em 2023 aqui será feita uma breve discussão sobre a ocorrência deste metal.

Na crosta terrestre o nióbio é 32º elemento mais abundante, sua concentração fica em torno de 20 ppm, é provável que a concentração seja até maior que esta mas devido a alta densidade o metal pode ter se dirigido a partes mais internas da crosta e sua detecção nesta faixa não é tão trivial. A história por trás do descobrimento do nióbio e a mudança do nome do elemento poderiam gerar um capítulo à parte, resumidamente o metal foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett em um mineral enviado da Inglaterra até Connecticut por Jonh Winthrop, Charles nomeou o mineral como Columbíta e o elemento que o constituía de Columbio em homenagem ao nome poético dado aos Estados Unidos da América. Não demorou muito para que houvesse uma confusão se o elemento descoberto por Charles era na realidade tântalo e não um novo elemento. Esta confusão se manteve até meados do século 19, quando De Marignac conseguiu produzir nióbio livre de tântalo através da queima do cloreto de nióbio em atmosfera de hidrogênio.

A ocorrência do nióbio está ligada principalmente aos minerais que ocorrem em intrusões alcalinas como a columbíta/tantalíta (também chamado de coltan) $(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$ ou na forma de pirocloro $(\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F})$, estes dois minerais são os quais é possível se extrair a maior quantidade de nióbio entretanto é possível encontrar nióbio também em euxenitas $(\text{Y, Ca, Th, U, Ce})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6$.

Figura 25 - Principais minérios de onde é extraído o óxido de nióbio



a) Minério de **columbita**



b) Minério **pirocloro**

O nióbio, assim como o vanádio é utilizado em diversas aplicações. A principal comercialização é também para área siderúrgica, na realidade vanádio e nióbio são concorrentes nesta aplicação, a difusão do uso de nióbio em ligas metálicas ao invés de vanádio se deve a incentivos da CBMM a pesquisa e ao laboratório LIEC-USP/SC que iniciou os estudos a cerca do reforço estrutural em aço com adição de nióbio.

Fora da siderurgia o nióbio encontra aplicação em áreas de tecnologia fina como moduladores de óticos em eletrocerâmicas (LiNbO_3); o oxido de nióbio possui propriedades eletrocromicas e muitas vezes é adicionado a vidros para gerar as “janelas inteligentes” que são capazes de alterar seu índice de refração de acordo com um estímulo externo.

Ligas de nióbio como Nb_3Ge , NbTi e Nb_3Sn são utilizados como superimãs em aparelhos de ressonância magnética e em colisores de partícula, outras ligas como a C-103 desenvolvida pela Boeing com a DuPont feita de Nb-Hf-Ti são utilizadas em soluções aeroespaciais devido a sua alta resistência ao calor e pressão.

Nos últimos anos vimos um crescente número de lançamentos de foguetes e operações aeroespaciais que conseguem retornar o módulo de lançamento de volta a terra economizando um enorme custo de operação, esta manobra só é possível pois a fuselagem dos motores foguetes é feito de uma liga de FeNb e NiNb que consegue suportar condições extremas de calor e empuxo sobre a carcaça.

Outras aplicações incluem o uso de nióbio em forno de arco elétrico, reatores nucleares e mais recentemente em produtos de higiene e sanitizantes.

2.2.1 Produtores:

Brasil

O Brasil não é só o maior produtor como também é o país com as maiores reservas de nióbio do mundo, boa parte destas reservas não são exploradas e se encontram na região norte. As duas reservas exploradas se encontram em Araxá/MG e Catalão/GO onde o nióbio é encontrado na forma de pirocloro junto com terras raras e algumas rochas fosfáticas. Atualmente a produção somada das duas áreas é de 60000 toneladas por ano, esta produção representa 88% de toda quantidade de nióbio comercializada no mundo

Tabela 2 - Principais reservas de nióbio no Brasil e o teor de Nb₂O₅ em cada reserva

Estado	Região	Minério	Quantidade encontrada	Quantidade de mineral lavrável de Nb ₂ O ₅
Amazonas	Presidente Figueiredo	Columbita/Tantalita Primária	187 480 054 000 kg	431 204 123 kg
	São Gabriel da Cachoeira	Columbita/Tantalita Secundária	38 376 000 000 kg	1 094 000 kg
Bahia	Itambé	Pirocloro	Em pesquisa	Em pesquisa
Goiás	Catalão	Pirocloro	5 717 864 000 kg	89 037 000 kg
	Ouvidor	Pirocloro	3 846 695 000 kg	3 159 kg
Minas Gerais	Araxá	Pirocloro	105 770 851 000 kg	21 590 000 000 kg
	Araçuaí	Columbita/Tantalita Primária	6 000 kg	
	Nazareno	Columbita/Tantalita Primária	655 124 000 kg	
	Tapira	Pirocloro	21 590 000 000 kg	48 000 kg
Rondônia	Ariquemes	Columbita/Tantalita Secundária	2 470 000 000 kg	760 000 kg
	Jamari	Columbita/Tantalita Secundária	11 049 415 000 kg	911 081 000 kg

Canadá

O Canadá é o segundo produtor de nióbio, ele é extraído de uma mina subterrânea de carbonatita no distrito de Québec, é até o momento a única mina onde o nióbio é encontrado na forma de pirocloro fora do Brasil. A produção anual da mina fica em torno de 5000 toneladas.

Austrália

Até pouco tempo atrás a Austrália havia parado a extração de nióbio, entre os motivos estão a dificuldade de transformar a columbita em Nb₂O₅ e o teor baixo teor lavrável de suas minas; com o recente aumento do interesse pelo minério o país estuda reativar suas minas que, antes da parada, produziam cerca de 550 toneladas por ano

Países Africanos

A Nigéria, Moçambique, Congo e Ruanda seguem o mesmo caminho da Austrália, suas reservas são todas com ocorrência de columbitas, com isso o beneficiamento do óxido é mais

oneroso junto a isso teor lavrável é baixo e gera pouco interesse econômico. As instabilidades políticas presentes em todos os países citados dificultam o interesse de empresas se envolverem em operações complexas e de longo prazo, com isso a produção de nióbio no continente africano não passa de 200 toneladas somando todos os países citados.

Figura 26 - Principais reservas de nióbio no mundo e a respectiva produção anual



Autor: Rocha, J.V.B.R

2.2.2 Nióbio em armazenamento de energia: estado-da-arte

O interesse em materiais baseados em nióbio para armazenamento de energia emergiu junto com a evolução e desenvolvimento de materiais pseudocapacitivos, os primeiros estudos sobre a pseudocapacitância se baseavam no comportamento eletroquímico de TiO₂, RuO₂ e Li₄Ti₅O₁₂, entretanto como já discutido aqui existem diversos mecanismos que regem a pseudocapacitância de um material, ela pode ter origem na adsorção, em fenômenos redox e em processos de intercalação é neste último que o nióbio ganhou destaque. Uma das principais características dos materiais pseudocapacitivos que são capazes de realizar fenômenos de intercalação é a velocidade iônica com que estes processos ocorrem (82) assim estes materiais, em especial o nióbio, são tidos como elementos fundamentais para realizar o balanço cinético entre catodo e anodo nos sistemas que exigem alta densidade de energia; Entretanto, assim como a maioria dos óxidos de metais de transição, os óxidos de nióbio sofrem com baixa condutividade e baixa capacidade específica teórica (Nb₂O₅ ~200mAh/g)

Uma estratégia utilizada para contornar estas deficiências é a formação de óxidos mistos baseados em nióbio (geralmente nomeados como NbMO's) através da inserção de átomos de

outros metais com valência distinta no sistema Nb-O que possibilitam a ocorrência de novos processos redox e como consequência maior capacidade teórica de armazenamento, além disso a introdução de heteroátomos na estrutura do óxido pode modificar a estrutura cristalina melhorando a condutividade iônica e eletrônica do material resultante (82,83)

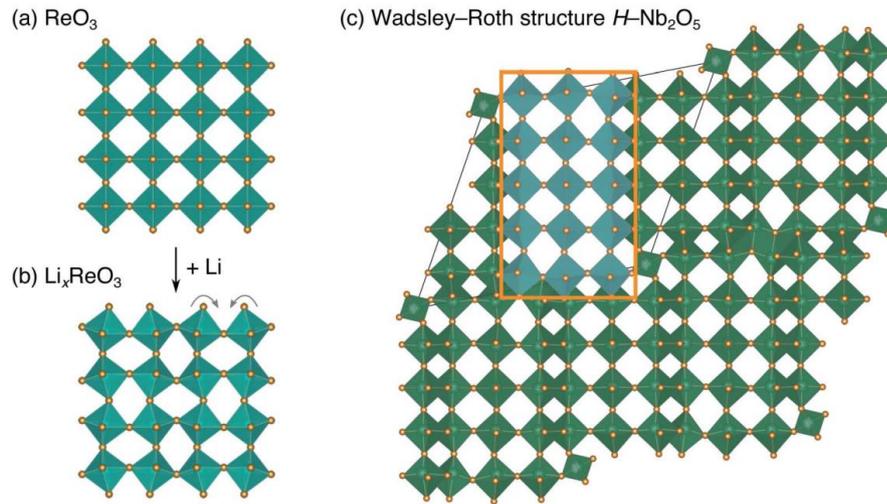
Outra estratégia utilizada é realizar a dopagem de outras estruturas (geralmente com apelo econômico como óxidos de ferro, manganês e níquel) com nióbio formando materiais modificados com baixos teores de nióbio porém com significativa melhora na capacidade de difusão e nos padrões cinéticos dos processos de intercalação. Seja por um caminho ou outro o papel do nióbio reside em uma questão fundamental: a estrutura polimórfica

Os óxidos de nióbio possuem uma grande variedade de polimorfos, estas formas variam de acordo com a atmosfera, disponibilidade de oxigênio, pressão, temperatura e ambiente químico. Até o momento foram reportados os seguintes polimorfismos: NbO₂ tetragonal e rutila, TT-Nb₂O₅, T-Nb₂O₅, M-Nb₂O₅, H-Nb₂O₅, B-Nb₂O₅ e N-Nb₂O₅ entretanto até hoje não a definição clara de qual fase, morfologia e cristalinidade define um novo polimorfismo, com isso a maior parte dos trabalhos se referem ao sistema criado por Schafer et al em 1966

Dentre todos os polimorfos os que possuem destaque do ponto de vista eletroquímico são: T-Nb₂O₅ (Pbam) usado para referenciar o óxido na forma de bronze, TT-Nb₂O₅ refere-se a mesma fase, entretanto preparado em temperaturas menores, H-Nb₂O₅ (P_{2/m}) onde H denota do inglês *high* altas temperaturas, B-Nb₂O₅ (C_{2/c}) apresenta estrutura monoclinica e vem do alemão *blatter*.(84)

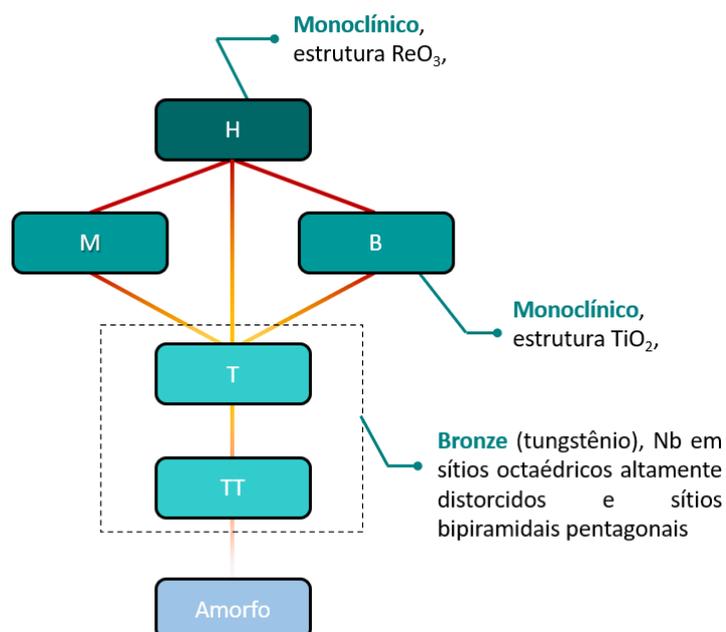
T e TT- Nb₂O₅ apresentam estrutura similar aos bronzes de tungstênio mas com ambientes octaédricos altamente distorcidos conectados a bi-pirâmides pentagonais, em particular a estrutura T apresenta sítios parcialmente ocupados por Nb altamente coordenado com um alongamento nas distâncias interatômicas entre Nb-O para balancear a carga total dos 42 oxigênios por célula (Nb_{16.8}O₄₂)(85)

Figura 27 - Estrutura das cadeias de $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ na forma Wadsley-Roth, Reimpresso de Ref. 84, os atores estão sobre licença CC. Direitos: American Chemical Society



$B\text{-Nb}_2\text{O}_5$ possui estrutura monoclinica similar ao TiO_2 enquanto $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ é tido como o ultimo polimorfismo em função da temperatura, a estrutura proposta para $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ é similar aos membros do grupo Wadsley-Roth (W-R) que é caracterizado por estruturas octaédricas distribuídas na forma de blocos 3×3 ou 3×4 (assim como o ReO_3)

Figura 28 - Correlação entre a formação de fases e a temperatura de tratamento térmico para Nb_2O_5



Griffith et al. (85) se debruçaram sobre o estudo das fases metaestáveis de óxidos de nióbio especialmente as fases T-Nb₂O₅ e H-Nb₂O₅, em seu estudo os pesquisadores demonstraram um processo simples de síntese baseado em técnicas de estado sólido partindo de NbO₂ como precursor. Em seu trabalho os autores demonstraram que as estruturas T, TT e H Nb₂O₅ eram capazes de intercalar altas taxas de lítio (até 1,8 mol de Li) enquanto a fase B-Nb₂O₅ e o NbO₂ bulk não possui eficácia durante o processo de intercalação.

A principal constatação do grupo foi o alto valor da constante de difusão encontrados para a estrutura T-Nb₂O₅,

A explicação para o fenômeno de altas constantes de difusão e uma boa condutividade iônica e eletrônica nos materiais baseados em Nb₂O₅ veio de um trabalho realizado por Rusher em 1992(86), há época o autor estudado as propriedades eletrônicas e magnéticas de sistemas NbO_{2.5-x} que apresentavam as mesmas estruturas na forma de blocos.

Rusher identificou uma relação entre a relação entre O/Nb e a resposta magnética dos materiais, na faixa entre NbO_{2.480} e NbO_{4.54} a energia de ativação (relacionada a condutividade do material) se aproximava de 0 em baixas temperaturas ($T < 10$ K) na época Rusher propôs que a relação entre Nb⁴⁺ e Nb⁵⁺ influenciava diretamente as propriedades eletrônicas do óxido. Durante os estudos das fases metaestáveis Griffith retomou as considerações de Rusher e através de cálculos de química teórica conclui que neste tipo de estrutura (blocos) ocorre um compartilhamento de borda entre os octaedros nas extremidades da célula unitária gerando uma espécie de cisalhamento entre os blocos.

Além disto Griffith concluiu que durante a intercalação de íons-Li na estrutura existe uma conversão entre Nb⁵⁺ para Nb⁴⁺ esta redução alonga os orbitais t_{2g} para dentro da estrutura com isso os orbitais dos octaedros do eixo z se sobrepõe e dão um caráter quase-metálico ao material(85), gerando uma espécie de “rodovia acelerada” para os elétrons enquanto que nas estruturas que compartilham o cisalhamento o caminho fica bloqueado, assim a condutividade é favorável “ao longo (para baixo) dos tuneis” mas bloqueada “entre os tuneis dos blocos“(85,87). O mecanismo proposto é o mesmo da formação de um polaron ao longo das estruturas, similar ao que ocorre com estruturas de V₂O₅.

Assim as estruturas de Nb₂O₅ possuem cavidades que são capazes de intercalar íons de Li⁺ que são “acelerados” ao longo dos tuneis da estrutura pela sobreposição dos orbitais t_{2g} no eixo z gerando altos coeficientes de difusão tanto para intercalação como para a saída de íons Li⁺(85,88)

Com base nas informações acerca da influência da estrutura no comportamento de intercalação e liberação de íons-Li nos óxidos do tipo bronze e da família W-R uma série de novos compostos foram preparados tendo por base o óxido de nióbio, dentre eles destacam-se:

2.2.3 Ti-Nb-O

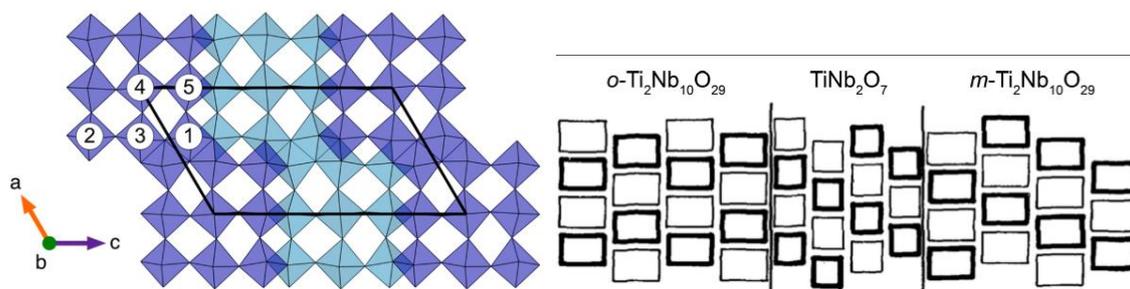
O óxido de titânio e nióbio ou TNO ou ainda $\text{TiNb}_x\text{O}_{2+2.5x}$ ($x > 2$) é um dos membros que guarda similaridades com a família W-R, ou seja, possui a estrutura na forma de ReO_3 distribuídos em blocos do tipo 3x3 ou 3x4; dentro os membros dos NbMO's o TNO talvez seja um dos mais estudados, não só por suas peculiaridades químicas e físicas mas também por ser, dentre os óxidos derivados do grupo do nióbio o que possui a maior capacidade específica teórica (388,7 mAh/g para TiNb_2O_7 , 397 mAh/g para o $\text{TiNb}_6\text{O}_{17}$ e 402 mAh/g para o $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{96}$)

Em 1955 Roth et al (89) foi o primeiro a reportar a síntese de TNO com a estrutura de W-R enquanto estudava o diagrama de fases entre nióbio titânio e zircônio, há época a tecnologia de armazenamento de energia via intercalação ainda não era bem estabelecido (embora a química de intercalação já fosse conhecida) talvez por isso Roth não explorou as propriedades eletroquímicas do TNO, alguns anos depois na década de 60 até meados dos anos 80 diversos pesquisadores se debruçaram sobre o estudo do diagrama de fases entre TiO_2 e Nb_2O_5 , destaques deve ser dado ao pesquisador que dá nome a família, Wadsley apresentou em 1970 no livro “Perspective in Sctructural Chemistry” a proposta de uma série de compostos com estrutura em forma de blocos com compartilhamento de borda, dentre eles o TNO (e seus derivados) além disso Wadsley ainda descreveu a estrutura da família W-Nb-O que será discutida mais à frente.

O primeiro estudo eletroquímico envolvendo a intercalação de íons-Li foi feita em 1983 por Cava et al. (90) entretanto o contexto historio dos anos 80 prejudicou o trabalho de Cava, no mesmo mês a Bell Laboratories divulgou massivamente a síntese e a possível aplicação em anodos da série de espinélios baseados em $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (91), com isso as aplicações eletroquímicas dos membros da família W-R acabaram desaparecendo da literatura(88)

Foi em 2011 que Goodenought recuperou os dados de Cava e montou uma célula de 3 V completa utilizando TiNb_2O_7 como anodo e NMC como cátodo (92) a partir deste momento os estudos envolvendo os materiais baseados em Ti-Nb-O teve uma crescente exponencial(88,93), pouco tempo após a publicação de Goodenough o mesmo grupo demonstrou através que inserção de íon-Li na estrutura do TNO promovia uma baixa expansão do volume da célula (7.3% quando litiado a 1.0 V com 2.7 mols de Li^+) essa baixa expansão despertou ainda mais o interesse dos pesquisadores pois o controle entre a expansão e contração da célula contribui para estabilidade eletroquímica da célula.

Figura 29 - Estrutura de blocos com compartilhamento de borda para o óxido de titânio e nióbio. Reimpresso de (87,92). Autores estão sobre licença CC, Direitos: American Chemical Society



Yu et al.(94) apresentou em 2018 a síntese de nanofios de $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ através de eletrofiacção, a principal diferença entre o material de Yu e TiNb_2O_7 é o tamanho dos blocos que constituem a grade de compartilhamento de borda, enquanto $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ possui blocos de tamanho 4×3 , TiNb_2O_7 tem blocos com 3×3 . Embora possua uma capacidade específica menor que o TiNb_2O_7 (350 mAh/g vs. 200 mAh/g em 1 C) o material conseguia reter bons valores de capacitância (~50 mAh/g) mesmo em 10 C. Outro membro com significativo interesse foi reportado por Deng et al. (95), em seu trabalho Deng sintetizou $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29-x}$ através de um processo solvotermico assistido por um precursor carbonáceo, a material apresentou capacidade específica próxima a 300 mAh/g com boa capacidade de retenção em 20 C (200 mAh/g)

2.2.4 M-Nb-O (M= Cr, Al, Fe, Cu, Mg...)

Ainda se mantendo nas estruturas em forma de blocos outros cátions foram propostos para substituir o titânio, tipicamente, os materiais M-Nb-O tendem a possuir maior condutividade iônica e eletrônica que os membros da família Ti-Nb-O. Um exemplo dessa melhoria ocorre quando Cr^{3+} é utilizado para o preparo de $\text{CrNb}_{11}\text{O}_{29}$, os três elétrons desemparelhados do Cr^{3+} nos orbitais d resultam em uma melhora na condutividade eletrônica do material ($4.7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$)(96), uma estratégia similar é a incorporação de Cu^{2+} no preparo de $\text{Cu}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ como demonstrado por Yang et al(97) o material possui a condutividade aprimorada no fator de 1 ordem de grandeza ($2.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) frente ao material com o Cr^{3+} , além disso o grupo reportou uma melhora na constante de difusão do material frente ao Nb_2O_5 ($3.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ vs. $7.50 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$)

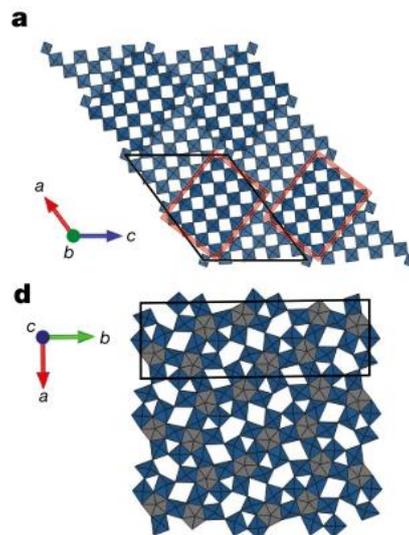
Do ponto de vista econômico a utilização de materiais com maior abundancia como Mg e Al para preparar estruturas que mantenham a estrutura de bloco e possuam boa condutividade

iônica também foi explorado; tipicamente as ligações Mg-O e Al-O são bem energéticas (311 kJ/mol e 588 kJ/mol respectivamente)(84) o que em tese contribui para a estabilidade mecânica e química da célula; foram reportados valores de 338 mAh/g para microesferas porosas de $\text{Mg}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ (98) com estabilidade de 93.1% ao longo de 500 ciclos e 192 mAh/g para $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ (99) com estabilidade de 96.1% pelos mesmos 500 ciclos.

2.2.5 W-Nb-O

A relação entre WO_3 e Nb_2O_5 é um dos diagramas com maior riqueza de estruturas, quando a fração molar entre W:Nb é menor que 1 as estruturas formadas seguem a regra de blocos com compartilhamento de borda como as fases da família W-R, entretanto, quando a fração molar é maior que 1 a estrutura predominante no material final é melhor identificada como sendo bronzes com estruturas tetragonais com triângulos, quadriláteros e pentágonos formando os tuneis entre as estruturas. Diferente da família W-R que apresenta os tuneis retangulares ao longo da estrutura essa nova variedade de conformação, especialmente a pentagonal, oferece canais de grande escala e com bom espaçamento para a intercalação de íons M^+ conferindo ao material boas taxas de difusão e capacidade teórica.

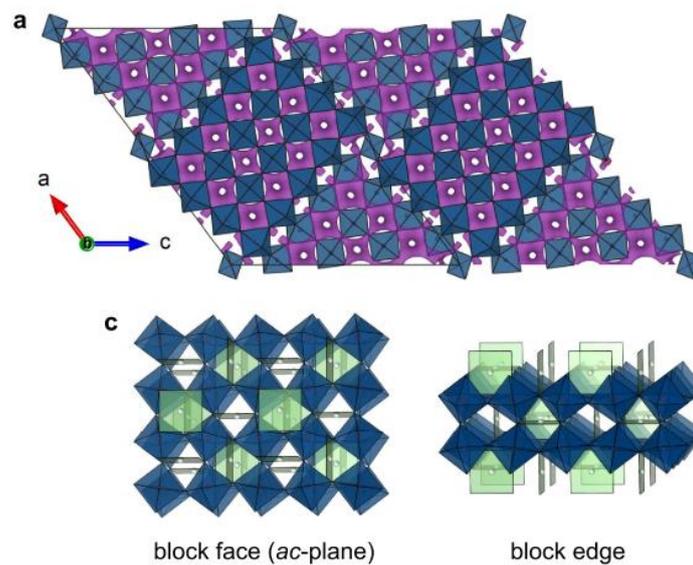
Figura 30 - Estrutura tipos blocos e W-R para as amostras de óxido de nióbio e $\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Reimpresso de (99). Autores estão sobre licença CC, Direitos: Nature



Os resultados mais expressivos destes materiais nomeados como “bronzes de óxidos de nióbio e tungstenio” foram apresentados por Griffith et al. (100) em seu trabalho o autor sintetizou através de estado sólido partículas micrométricas de $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ e $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$, os autores demonstraram que a capacidade específica do material fica em torno de 200 mAh/g para ambos materiais, entretanto o principal destaque desta classe de materiais, especialmente o

$\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$, é conseguir reter valores de capacidade específica próximos a 100 mAh/g quando ciclado a 100 C e manter a eficiência faradáica próxima a 100% mesmo após 1000 ciclos. Os autores atribuem a capacidade de retenção aos surpreendentes coeficientes de difusão encontrados para os materiais ($2.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ e $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ respectivamente) especialmente $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ mantém a taxa de difusão na mesma ordem de grandeza mesmo quando litiado com mais de 10 átomos de Li^+ .

Figura 31 - Principais caminhos para difusão de lítio nas estruturas de bronze de Nb_2O_5 . Reimpresso de (99), Autores estão sobre licença CC. Direitos: American Chemical Society



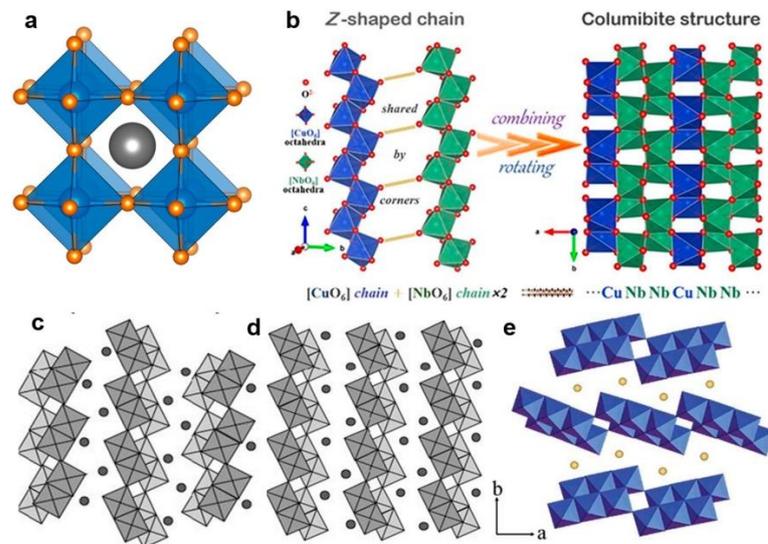
2.2.6 Columbitas, Peroviskitas e outros niobatos

Columbitas (e tantalitas) são materiais que há muito tempo são conhecidos por suas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, geralmente os estudos envolvendo columbitas são direcionados a aplicações dielétricas como ressonadores de micro-ondas, catalise e fotônica(101) entretanto a imergência dos estudos com os óxidos de titânio e nióbio e tungstênio nióbio fizeram que alguns pesquisadores revisitassem as columbitas explorando suas propriedades de armazenamento de energia.

Do ponto de vista estrutural as columbitas possuem formula geral MNb_2O_6 onde M geralmente é um metal com carga 2+ como Cu, Mn, Fe, Co, Ni etc. sua estrutura é composta por octaedros MO_6 e NbO_6 ligados entre si formando uma cadeia em zig-zag com compartilhamento de borda (edge-sharing)(102). Os octaedros de NbO_6 formam uma cadeia dupla através do compartilhamento de lado (corner-sharing) enquanto as unidades MO_6 formam uma cadeia 3D

ao longo da estrutura pelo mesmo processo (corner-sharing) (**Figura 32** b,c) , essa organização única promove uma certa facilidade na difusão iônica de pequenos átomos através das cadeias e ao longo delas, além disso as ligações entre Nb-O, M-O e Nb-O-M são estáveis e fortes o suficiente para promover uma rigidez na estrutura com isso o volume unitário das columbitas não sofre com altas taxas de expansão e compressão durante os processos de intercalação e desintercalação, respectivamente.

Figura 32 - estrutura cristalina de a) ABO_3 , b) $CuNb_2O_6$, c) $H-TiNbO_5$, d) $LiTiNbO_5$ e) $H-Ti_2NbO_7$. Reimpresso de ref.(101). Autores estão sobre licença CC, Direitos: a) Springer Nature, b) Elsevier, c,d) The Royal Society of Chemistry, e) American Chemical Society



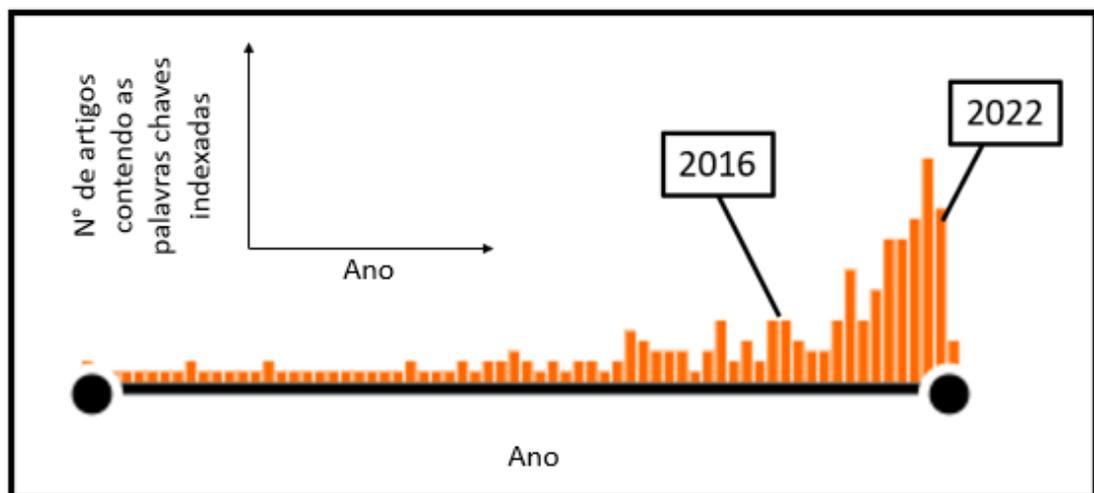
Derivado do grupo das columbitas (ou se preferir, as columbitas são derivadas delas) está o grupo das perovskitas com estrutura $ANbO_3$ onde A geralmente é um metal da família IA, nesta estrutura os octaedros NbO_6 estão ligados entre si por uma ponte $O_5Nb-O-NbO_5$ em um arranjo retangular com íons A^+ inseridos entre as cavidades formadas pelos poliedros (**Figura 32a**); o membro mais conhecido da família das perovskitas é o $NaNbO_3$ que tradicionalmente é

O mecanismo para intercalação mais natural que esperaríamos em um sistema como o $NaNbO_3$ seria uma espécie de troca iônica entre os íons Na^+ e Li^+ com uma substituição parcial ou total das posições entre os octaedros, entretanto Yan et al. demonstraram que o processo de intercalação ocorre sem a saída de Na^+ formando uma estrutura do tipo Li_xNaNbO_3 onde os átomos de Li se posicionam mais próximos a ponte Nb-O-Nb. Talvez, por este motivo, não haja resultados expressivos nos valores de capacidade específica das perovskitas de nióbio, isto também explica o porquê de estruturas como $LiNbO_3$ não terem sido exploradas

empregado em aplicações piezoelétricas com interesse em aplicações avançadas como asfaltos inteligentes que seriam, em tese, capaz de gerar energia através da pressão mecânica aplicada sobre o solo, foi inclusive com NaNbO_3 que surgiram os primeiros relatos do uso de perovskitas de nióbio para aplicação em uma célula completa de íons-Li, Yan et al. (103) demonstraram a potencialidade da aplicação de NaNbO_3 como anodos em sistemas íons-Li obtendo valores de capacidade específica em torno de 130 mAh/g, este resultado foi aprimorado para 430 mAh/g quando os autores criaram um compósito de óxido de grafeno reduzido (rGO) e NaNbO_3 (104)

Os estudos envolvendo columbitas para aplicações em sistemas de energia é relativamente recente, grande parte dos estudos datam dos anos 2016 com um aumento expressivo nos últimos dois anos (2021 e 2022)

Figura 33 - Aumento no número de publicações de artigos relacionados ao uso de columbitas em sistemas de armazenamento de energia. Busca realizada no banco de dados da Elsevier através do Scopus utilizando os termos e operadores “comlumbites” AND “energy storage” OR “batteries”



Niobato de cobre (CuNi_2O_6) sintetizados por processos mecanoquímicos e calcinados a 1000°C (estes inclusive são as rotas de síntese majoritárias para preparo de columbitas, processos de estado sólido e queima em altas temperaturas) demonstraram possuir capacidade específica teórica próxima a 400 mAh/g (105) entretanto o material sofre com baixa eficiência faradáica ao longo dos ciclos perdendo mais de 50% da sua capacidade já nos primeiros 10 ciclos.

As columbitas de manganês (MnNb_2O_6) demonstraram ser um candidato interessante para estudos mais aprofundados, Lian et al (106) apresentaram a síntese por eletrofição de

nanofibras de MnNb_2O_6 recoberto por carbono e sua aplicação em dispositivos íons-Li. O material apresentou um perfil pseudocapacitivo similar aos observados nos materiais da família W-R e nos bronzes de nióbio, sendo capaz de intercalar íons-Li com altas taxas de difusão e com capacidade específica entre 400 mAh/g e 200 mAh/g quando ciclados em 0.1 A/g e 2.0 A/g respectivamente

Por conta do comportamento pseudocapacitivo os autores ainda estudaram a viabilidade da aplicação das nanofibras em supercapacitores assimétricos com a columbita em um eletrodo e carbono ativado no outro, o dispositivo apresentou 2 V de janela operacional e conseguiu entregar 50 Wh/kg e 1000 W/kg de densidade de energia e densidade de potência, respectivamente

Recentemente o NiNb_2O_6 tem ganho um certo destaque nas pesquisas por conseguir entregar boa capacidade específica (até 600 mAh/g) ao passo que, assim como seu coirmão MnNb_2O_6 , possui um acentuado caráter capacitivo que resulta em altos coeficientes de difusão.

De Luna et al. e Zhao et al. (107,108) apresentaram a síntese de NiNb_2O_6 por processos sal fundido e síntese via estado sólido, respectivamente. O material previamente calcinado em faixas de 900°C até 1100°C para os dois casos apresentaram capacidade específica média de 600 mAh/g, a principal diferença notada entre os materiais foi o perfil pseudocapacitivo e difusivo, o material tratado em temperaturas mais altas (1100°C) tinha a carga total do sistema distribuída entre 50% de origem capacitiva e 50% controlado por difusão, ao passo que quando calcinado em 900°C o material tinha um aumento para 80% de origem pseudocapacitiva e 20% controlado por difusão. Desta forma podemos inferir que a temperatura na qual o sólido é tratado termicamente influencia diretamente no seu comportamento eletroquímico, sendo que temperaturas mais amenas potencializam o perfil pseudocapacitivo incrementando as constantes de difusão iônica na estrutura do sólido

Zhang et al. (109) apresentaram a síntese solvotérmica de nanoesferas ocas de NiNb_2O_6 tratadas termicamente a 500°C, os autores demonstraram que as nanopartículas possuíam capacidade específica de inicial de 800 mAh/g entretando esse valor era reduzido em $\frac{1}{4}$ logo nos primeiros 10 ciclos, sendo que o material conseguia reter em torno de 200 mAh/g em correntes de 2 A/g e menos que 100 mAh/g em correntes de 20 A/g; vale notar que ao avaliar a influência na carga total do sistema os autores encontraram que 60% era de origem pseudocapacitiva e 40% era limitado por difusão.

Analisando os diferentes processos de síntese e também a temperatura na qual o material é calcinado podemos inferir que existe uma relação na qual temperatura altas como 1100°C onde o material atingi alto grau de cristalinidade a carga do eletrodo possui uma forte limitação por

difusão, entretanto temperaturas médias (500 °C) com um menor ordenamento cristalino também impõe uma limitação difusional na carga. Os três autores acima citados deixam claro que ainda não há um consenso sobre o mecanismo de intercalação dos íons Li^+ nas columbitas, assim, é difícil apresentar qual o papel da temperatura e do ordenamento cristalino neste mecanismo, mas podemos assumir que para obter valores expressivos nas constantes de difusão (alto caráter pseudocapacitivo) deve haver uma faixa de temperatura entre 650 °C e 900 °C que otimiza o caráter pseudocapacitivo do material.

Columbitas não possuem apenas um atrativo técnico, sendo capaz de oferecer boas taxas de difusão e valores consideráveis de capacidade específica, o principal atrativo ao estudar este tipo de estrutura é o caráter econômico e operacional. As columbitas (sejam elas de Cu, Mn, Ni, Co, Cr) guardam similaridades estruturais com o mineral que lhes dá o nome; assim podemos imaginar que do ponto de vista operacional transformar o mineral cru em um material eletroativo com poucas etapas seria altamente vantajoso tanto para os mineradores quanto para quem beneficia o material.

A riqueza química na variedade de composição e estrutural seja das columbitas, das perovskitas ou dos niobatos fornece aos pesquisadores uma ampla faixa de materiais que podem ser estudados e que, de acordo com suas características, podem ser moldados para determinada aplicação, a tabela abaixo apresenta uma série resumida dos principais resultados encontrados para os óxidos mistos de nióbio quando estudados em sistemas de íons-Li

Reimpresso de ref.(101). Autores estão sobre licença CC, Direitos: a) Springer Nature, e American Chemical Society

Material	Janela de Potencial	Capacidade específica	Eficiencia faradáica	Taxa de capacidade
Ti ₂ Nb ₁₀ O _{27.1}	1.0–3.0 V	329 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	91.0%(100) @ 5 C	180 mAh g ⁻¹ @ 5 C
TiNb ₆ O ₁₇ /C	1.0–3.0 V	239 mAh g ⁻¹ @ 1 C	82.6%(500) @ 10 C	199.8 mAh g ⁻¹ @ 10 C
Ti ₂ Nb ₁₄ O ₃₉ porous spheres	0.8–3.0 V	326 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	93.6%(200) @ 10 C	223 mAh g ⁻¹ @ 40 C
PNb ₉ O ₂₅ @CNTs	0.01–3.0 V	546 mAh g ⁻¹ @ 0.12 C	90%(1100) @ 7.2 C	80 mAh g ⁻¹ @ 40 C
PNb ₉ O ₂₅ NFs	1.0–3.0 V	260.4 mAh g ⁻¹ @ 0.2 C	70.9%(500) @ 6 C	181.4 mAh g ⁻¹ @ 6 C
VNb ₉ O ₂₅ MSs	1.0–3.0 V	202 mAh g ⁻¹ @ 0.2 A g ⁻¹	85.6%(8000) @ 1 A g ⁻¹	122.2 mAh g ⁻¹ @ 4 A g ⁻¹
VNb ₉ O ₂₅ NWs	1.0–3.2 V	117 mAh g ⁻¹ @ 0.6 A g ⁻¹	92.1%(200) @ 0.1 A g ⁻¹	90.7 mAh g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹
AlNb ₁₁ O ₂₉	0.8–3.0 V	229.5 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	80% (450) @ 0.5 C	162.7 mAh g ⁻¹ @ 5 C
Cu ₂ Nb ₃₄ O ₈₇ /NSC NWs	0.8–3.0 V	304.5 mAh g ⁻¹ @ 1 C	69%(1000) @ 1 C	202.9 mAh g ⁻¹ @ 5 C
Cu ₂ Nb ₃₄ O ₈₇ NWs	0.8–3.0 V	279.2 mAh g ⁻¹ @ 0.3 A g ⁻¹	88.9%(300) @ 0.3 A g ⁻¹	232.8 mAh g ⁻¹ @ 1.5 A g ⁻¹
Cu ₂ Nb ₃₄ O ₈₇	0.8–3.0 V	343 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	88.5%(1000) @ 10 C	184 mAh g ⁻¹ @ 10 C
GaNb ₁₁ O ₂₉ NWs	1.0–3.0 V	233.4 mAh g ⁻¹ @ 0.1 A g ⁻¹	84.5%(500) @ 0.1 A g ⁻¹	168.8 mAh g ⁻¹ @ 0.7 A g ⁻¹
GaNb ₁₁ O ₂₉ @C	1.0–3.0 V	227.3 mAh g ⁻¹ @ 0.1 A g ⁻¹	82%(500) @ 0.1 A g ⁻¹	133.6 mAh g ⁻¹ @ 0.7 A g ⁻¹
GaNb ₁₁ O ₂₉ nanowebs	0.8–3.0 V	264 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	87.4%(1000) @ 10 C	175 mAh g ⁻¹ @ 10 C
MoNb ₁₂ O ₃₃ MSs	0.8–3.0 V	321 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	95.7%(1000) @ 10 C	200 mAh g ⁻¹ @ 110 C
Ni ₂ Nb ₃₄ O ₈₇	0.8–3.0 V	339 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	98.1%(1000) @ 20 C	81 mAh g ⁻¹ @ 50 C
Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇ NFs	0.8–3.0 V	310 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	89.3%(1000) @ 10 C	219 mAh g ⁻¹ @ 10 C
GaNb ₄₉ O ₁₂₄ MSs	0.8–3.0 V	294 mAh g ⁻¹ @ 0.05 A g ⁻¹	72%(1800) @ 0.2 A g ⁻¹	205 mAh g ⁻¹ @ 4 A g ⁻¹

Al _{0.5} Nb _{24.5} O ₆₂ MSs	0.8–3.0 V	321 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	90.0%(500) @ 10 C	192 mAh g ⁻¹ @ 10 C
Mg ₂ Nb ₃₄ O ₈₇ MSs	0.8–3.0 V	338 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	93.1%(500) @ 10 C	230 mAh g ⁻¹ @ 10 C
ZrNb ₂₄ O ₆₂ NWs	0.8–3.0 V	320 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	90.2%(1500) @ 10 C	182 mAh g ⁻¹ @ 30 C
Cr _{0.2} Fe _{0.8} Nb ₁₁ O ₂₉	0.8–3.0 V	254 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	86.9%(500) @ 10 C	123 mAh g ⁻¹ @ 10 C
Cr _{0.5} Nb _{24.5} O ₆₂ MSs	0.8–3.0 V	224 mAh g ⁻¹ @ 10 C	95%(1000) @ 10 C	199 mAh g ⁻¹ @ 20 C
Cr _{0.5} Nb _{24.5} O ₆₂ NWs	0.8–3.0 V	344 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	92.8%(1000) @ 10 C	209 mAh g ⁻¹ @ 30 C
CrNb ₁₁ O ₂₉ nanorods	0.8–3.0 V	343 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	91.1%(400) @ 10 C	228 mAh g ⁻¹ @ 10 C
CrNb ₄₉ O ₁₂₄ NWs	1.0–3.0 V	223.3 mAh g ⁻¹ @ 1 C	90.41%(300) @ 1 C	147.1 mAh g ⁻¹ @ 5 C
CrNb ₄₉ O ₁₂₄ hollow NFs	1.0–3.0 V	340 mA h g ⁻¹ @ 0.06 A g ⁻¹	66%(500) @ 0.2 A g ⁻¹	187 mAh g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹
WNb ₁₂ O ₃₃ NWs	1.0–3.0 V	228 mAh g ⁻¹ @ 0.2 A g ⁻¹	86.1%(700) @ 0.7 A g ⁻¹	145.8 mAh g ⁻¹ @ 0.7 A g ⁻¹
Mo ₃ Nb ₁₄ O ₄₄ NWs	0.8–3.0 V	321 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	75.8% (1000) @ 10 C	174 mAh g ⁻¹ @ 10 C
W ₃ Nb ₁₄ O ₄₄ blocks	1.0–3.0 V	210.1 mAh g ⁻¹ @ 1 C	84.3%(1000) @ 10 C	103.9 mAh g ⁻¹ @ 100 C
V ₃ Nb ₁₇ O ₅₀ submicron-sized rods	0.75–3.0 V	254 mAh g ⁻¹ @ 0.1 C	91.8%(2000) @ 10 C	123 mA h g ⁻¹ @ 10C
Nb ₁₆ W ₅ O ₅₅	1.0–3.0 V	171 mAh g ⁻¹ @ 5 C	95%(750) @ 20 C	148 mAh g ⁻¹ @ 20 C
W ₉ Nb ₈ O ₄₇ NFs	1.0–3.0 V	196.2 mAh g ⁻¹ @ 1 C	78%(1000) @ 5 C	146.8 mAh g ⁻¹ @ 5 C
WNb ₆₀ O ₁₅₃ NWs	1.0–3.0 V	174 mAh g ⁻¹ @ 0.1 A g ⁻¹	75%(200) @ 1 A g ⁻¹	134 mAh g ⁻¹ @ 1 A g ⁻¹
CuNb ₂ O ₆	0.02–3.0 V	385 mAh g ⁻¹ @ 0.05 A g ⁻¹	90.3%(1000) @ 0.5 A g ⁻¹	154.9 mAh g ⁻¹ @ 5 A g ⁻¹

3 OBJETIVOS

A presente tese tem como objetivo demonstrar a viabilidade técnica do desenvolvimento de eletrodos para sistemas de armazenamento de energia baseados em recursos minerais amplamente disponíveis nacionalmente como Vanádio, Nióbio e Manganês para fomentar o desenvolvimento de tecnologias domésticas que possam integrar o conjunto de soluções que irão ser aplicadas na transição energética dos próximos anos. São metas deste objetivo:

- 1) Desenvolvimento de eletrodos baseados em óxidos mistos de nióbio e vanádio para uso em cátodos de células íons-Li
- 2) Desenvolvimento de um eletrodo "*binder-free*" contendo um ou mais dos óxidos acima descritos que apresentem maior eficiência no armazenamento de energia e reduza o número de processos para a sua preparação
- 3) Desenvolvimento de eletrodos baseados em nióbio e manganês que atue em sistemas de capacitores híbridos
- 4) Estudos sobre a viabilidade técnica do aumento de escala dos processos acima descritos

4 MATERIAIS E MÉTODOS:

4.1 REAGENTES:

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia, para o preparo das soluções foi utilizada água ultra pura (MilliQ); a tabela abaixo apresenta os reagentes utilizados e seus respectivos fornecedores

Tabela 3 - Principais reagentes utilizados e seus fornecedores

Oxalato amoniacal de Niobio (OAnb)	CBMM
NaVO ₃	Sigma-Aldrich
MnCl ₂ .nH ₂ O	Sigma-Aldrich
Na ₂ CO ₃ , NH ₄ OH, HCl, HNO ₃	Êxodo Química
LiCLO ₄	Sigma-Aldrich
Acetonitrila (grau HPLC)	Supelco
Eletrólito EC:DEC 1.0 M LiPF ₆	Sigma-Aldrich
Resina de troca Iônica Type 1	Merck
Resina de troca Iônica Dowex 50x	DuPont
Resina de troca Iônica Amberlite	Sigma-Aldrich
Resina de troca Ionica Lewatit	Lewatit
Filtro de carbono (PANI 200°C)	Great Wall Chemistry
ITO (R=15.8 Ω)	Sigma-Aldrich
Grafeno (750 m ² /g)	Sigma-Aldrich

4.2 EQUIPAMENTOS:

4.2.1 Difratoograma de Raios-X:

Para a realização de medidas de raios X pelo método do pó foi utilizado um aparelho BRUKER D2 PHASER que utiliza cátodo de cobre e monocromador de grafite para selecionar a região de emissão $K \alpha_1$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O potencial na fonte foi de 40kV e a corrente de 30 mA. Os padrões de raios X foram obtidos entre as faixas compreendidas entre $2 - 50^\circ$ (2θ) a um passo de $0,02^\circ \cdot s^{-1}$. Os difratogramas foram interpretados usando o software DiffracPlus Evaluation da Bruker-AXS e comparados com padrões de difração disponíveis no banco de dados PDF-2 2005 do ICDD (The International Centre for Diffraction Data).

4.2.2 Microscopia eletrônica de Varredura:

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento SHIMATZU S500 com aplicação de 100x até 10000x. As amostras foram previamente recobertas por ouro por 100 segundos em um sistema de pulverização de ouro, marca Bal-Tec, modelo SCD 050 Sputter Coater, Fürstentum Liechtenstein.

4.2.3 Espectro Raman:

Os espectros de Raman foram obtidos em um Espectrofotômetro de Bancada com fibra óptica UV-RAMAN, Marca: Ocean Optics Inc. modelo: QUEPRO-RAMAN com LASER de 785 nm Espalhamento dinâmico de Luz:

A medida do tamanho médio de partícula foi realizada em um equipamento ZetaSizer, Marca: Malvern, Modelo: Nano ZS utilizando como índice de refração para o óxido de vanádio o valor de $n=2,67$ com coeficiente de extinção $k=0,0001$

4.2.4 Caracterização eletroquímica:

Os experimentos de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectro de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato multicanal AutoLAB/PGSTAT 302N acoplado a um modulo de impedância FRA 2.0. Informações mais detalhadas sobre a configuração de célula, eletrólito e frequência utilizada durante a caracterização podem ser encontrados no procedimento experimental de cada item do capítulo sobre Resultados e Discussões. Para a interpretação dos dados de impedância foi utilizado o método de circuito equivalente, a simulação foi realizada no Software Nova 2.1.4 e em todos os casos o χ^2 foi mantido abaixo de 0,001

4.2.5 Análise termogravimétrica:

As análises de TGA/DSC foram realizadas em um equipamento SDT 650 da TA Instruments com taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura desejada; a atmosfera utilizada foi de ar sintético ou nitrogênio dependendo das condições.

4.2.6 Equipamento de Spray-pirolise:

Para a síntese via spray-pirolise o aerossol foi gerado por uma pastilha piezoelétrica de 2,4 MHz de frequência, o fluxo do gás de arraste (ar) foi de 0,1 m³/h e os produtos foram coletados por um filtro eletrostático operando a voltagem de 12kV. A temperatura de pré secagem foi de 60°C e a pirolise no interior do equipamento foi realizada em 350°C

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES:

5.1 DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO BINDER-FREE BASEADO EM ÓXIDO DE VANÁDIO MODIFICADO COM NIÓBIO E SEU USO COMO ÂNODO EM CÉLULAS ÍONS-LI

5.1.1 Contextualização:

Com a crescente demanda por eletrônicos portáteis e veículos elétricos, a busca por novos sistemas de armazenamento de energia elétrica se tornou um tema muito relevante. Nos últimos anos, tem havido um grande interesse em desenvolver soluções de armazenamento mais eficientes e sustentáveis para atender a essa demanda em constante crescimento. Dentre os sistemas mais amplamente distribuídos as baterias de íons-Li se destacam por possuírem alta densidade de energia, boa moldabilidade e longa vida útil.(12,110,111).

Atualmente boa parte das baterias comerciais são de íons-Li e o mecanismo pelo qual funcionam é através de intercalação e desintercalação de íons em estruturas específicas (e.g. espinélio, grafite, olivinas). A partir dos anos 2000 novos materiais demonstraram ser capazes de entregar altas capacidades específicas através de um novo processo: reações de conversão. Ao invés de intercalar íons as reações de intercalação se baseiam na conversão de óxidos de metais de transição que possam fornecer altas quantidades mols de elétrons durante o processo de descarga gerando a referida alta densidade de energia, exemplos clássicos de processos de conversão são as reações que ocorrem entre óxidos de ferro(112,113), cobalto(114) e manganês(115) quando submetidos a baixos potenciais na presença de Li^+ , além disso processos de conversão são os que regem os sistemas das baterias de Li-S, uma promissora solução para baterias de estado sólido(116,117). Apesar das vantagens em serem baseados em elementos abundantes, baixo custo, maior voltagem operacional e conseguirem entregar maior densidade de energia os sistemas de conversão sofre efeitos colaterais do próprio mecanismo que as torna tão interessante, durante o processo de conversão é possível ocorrer a formação de fases irreversíveis, degradação do eletrólito e decomposição do material eletroativo resultando em baixa eficiência faradáica ao longo dos ciclos.

O óxido de vanádio (V_2O_5) é um velho conhecido dos pesquisadores que se dedicam ao desenvolvimento de novos sistemas para armazenamento de energia, desde os anos 80 o material desperta interesse devido as suas propriedades de intercalação de íons M^+ e M^{2+} em potenciais catódicos, é justamente atuando como cátodo em sistemas íons-Li que encontramos

a maior parte dos estudos envolvendo V_2O_5 e sistemas de armazenamento de energia, devido a riqueza química e estrutural diversos materiais baseados em vanádio foram desenvolvidos nos últimos anos, desde estruturas como nanofolhas, nanorods, nanotubes e nanofilmes até redes porosas microcristalina.

Na verdade, a capacidade específica de V_2O_5 depende fortemente da profundidade de litiação, ou seja, a janela de potencial na qual a célula é carregada ou descarregada. Até hoje enormes esforços de pesquisa para entender a relação entre o mecanismo de litiação e a capacidade teórica do material V_2O_5 ortorrômbico quando utilizado como cátodo em células Li-íon (25,78,79,118–122). Um dos fatores que impede o uso de óxidos de vanádio em larga escala é que a estrutura do mesmo sofre uma série de transições de fases dependendo da quantidade de íons que é intercalado em sua estrutura, as fases mais conhecidas são a α $Li_xV_2O_5$ ($x < 0,01$), a fase ϵ $Li_xV_2O_5$ ($0,35 < x < 0,7$), a fase δ $Li_xV_2O_5$ ($0,7 < x < 1$) e a fase γ $Li_xV_2O_5$ ($1 < x < 2$), com maiores graus de litiação o material assume uma estrutura tipo “rock-salt” conhecida como fase ω - $Li_xV_2O_5$ ($2 < x < 3$), esta fase acaba se tornando irreversível uma vez que os sítios para a migração de íons-Li estão saturados.

Apesar de ser bem conhecido como catodo, as propriedades anódicas do material começaram a ser exploradas a cerca de 20 anos tendo como principal motivador o fato de V_2O_5 ter a maior capacidade específica teórica (1495 mAh/g) dentre todos os óxidos de metais de transição quando reduzido até V metálico (78,123), infelizmente até o momento não há relatos de sistemas que fossem capazes de gerar V metálico e mesmo se houvesse a redução geraria uma aumento expressivo do volume da célula similar ao que acontece com os anodos de Si metálico durante formação de ligas metálicas com Li; os mecanismos de conversão que levariam o V_2O_5 até o V metálico ainda não é claro e existe um debate sobre os mecanismos que levam o vanádio a apresentar bons valores de capacidade específica quando atuando como anodo em células de Li.

Augustiny et al (124) preparam aerogel de V_2O_5 através de extração supercrítica e estudaram o comportamento eletroquímico do material na janela de 0.1 V até 4.0 V vs. Li/Li⁺ alcançando capacidade específica de 1474 mAh/g no primeiro ciclo, entretanto o material perdia 25% de eficiência ao longo dos 60 ciclos iniciais, os autores propuserem um mecanismo de conversão em três etapas que envolve a formação de $Li_xV_2O_5$ e V_2O_3 como intermediários resultando em VO + LiO₂ com 4+x mols de elétrons durante o processo de conversão.

Wang et al. (125,126) sintetizaram nanofolhas de V_2O_5 suportado em material carbonáceo e alcançaram 1262 mAh/g frente a 862 mAh/g para o V_2O_5 comercial, os autores propõe um mecanismo de conversão de V_2O_5 para formação de VO e VO₂ com através de uma reação direta com os íons-Li (sem a formação do intermediário $Li_xV_2O_5$ proposto por Augustiny), o

autor ainda propôs que quando suportado em grafeno o material passaria pela formação de $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$ que seria reduzido até V metálico com formação de Li_2O alcançando 1903 mAh/g. Recentemente Yan et al. (123) publicaram um trabalho que propõe um novo mecanismo de conversão onde os autores identificam quais fases seriam irreversíveis e fornecem bons indícios sobre qual seria o caminho na obtenção de um sistema reprodutivo com alta eficiência faradáica e alta densidade de energia. Os autores propõem um mecanismo que parte da fase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($2 < x < 3$) formando LiVO_2 em potenciais anódicos, os autores propõem uma reação de conversão entre LiVO_2 e Li^+ que resultaria em um processo reversível e estável quimicamente, em seu trabalho os autores alcançaram 810 mAh/g de capacidade inicial com retenção de 65% ao longo de 100 ciclos.

De uma forma ou de outra, havendo participação de intermediários ou reagindo direto com o eletrólito, algumas características são fundamentais para o bom desempenho de V_2O_5 como ânodo em células LIB, primeiramente parece haver um consenso de que as mudanças estruturais iniciais durante os primeiros ciclos são fundamentais para ditar a continuidade e a reversibilidade do processo ao longo dos ciclos, estas mudanças estruturais dependem da disponibilidade de íons-Li no bulk ou podem estar, preferencialmente, pré-intercalados na estrutura do V_2O_5 (78,123,127,128) desta forma a estrutura inicial e a morfologia do óxido de V_2O_5 vai ditar o comportamento direto das etapas intermediárias durante o processo de carga e descarga, neste trabalho nos apresentamos uma síntese em temperatura ambiente de óxido de vanádio V_2O_5 (agindo como host) modificado com nióbio (guest) para promover vacâncias na estrutura do host e facilitar os processos difusivos de íons-Li durante o processo de conversão em potenciais anódicos, também são apresentados os resultados deste material atuando como ânodo em um eletrodo *binder-free* com arquitetura tridimensional e a superioridade na capacidade específica do mesmo

5.1.2 Experimental:

Condicionalmento da coluna – Em uma bureta com diâmetro de 1.5cm foram colocados 10g de resina de troca iônica fortemente ácida (Dowex 50WX), a coluna foi compactada utilizando água como eluente com uma vazão de 2x a vazão operacional, em seguida 100ml de uma solução 0.1 M de HCl foram eluidos pela coluna de modo a garantir seu condicionalmento, após esta etapa a coluna foi lavada com H_2O até que o pH da solução coletada fosse próximo de 7.

Solução de NaVO_3 – Em 100ml de H_2O ultrapura foram adicionados, sob agitação, 1.21g de NaVO_3 (Sigma), a temperatura foi mantida a 60°C até a completa dissolução do sal; A solução

foi deixada em repouso sob temperatura ambiente e filtrada em membrana de acetato antes de ser percolada na coluna de troca iônica

Troca Iônica – os 100 ml da solução de NaVO_3 foram percolados através da coluna de troca iônica, a vazão da bureta foi controlada a fim de se manter uma vazão de 1ml/min, após a adição dos 100ml iniciais a coluna foi eluída com H_2O ultrapura até que uma solução de coloração amarela deixasse a coluna. Esta solução foi coletada, foi filtrada e armazenada em um Erlenmeyer a 10°C para envelhecimento durante uma semana. Ao fim do período obtemos uma solução vermelha intensa

Modificação com Nb – O mesmo procedimento descrito acima foi realizado para uma solução de 0.1M de oxalato amoniacal de nióbio; em seguida, 5 soluções foram preparadas contendo o sol de V_2O_5 envelhecido e quantidade suficiente do OANb para que se mantivesse a quantidade de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de nióbio na concentração final de acordo com a Tabela 1

Tabela 4 - Correlação entre as quantidades de precursor de nióbio e vanádio no material final

	ml de V_2O_5 0.1M	ml de OANb	Concentração final
Solução 1	4.9 ml	0.1 ml	2% Nb
Solução 2	4.8 ml	0.2 ml	4% Nb
Solução 3	4.7 ml	0.3 ml	6% Nb
Solução 4	4.6 ml	0.4 ml	8% Nb
Solução 5	4.5 ml	0.5 ml	10% Nb

Estas soluções foram envelhecidas em temperatura ambiente até a completa eliminação de solvente, obtendo ao fim, um filme escamado de brilho metálico.

5.1.3 Caracterização Estrutural:

A TGA/DSC foi realizada em atmosfera ambiente com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$; Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Bruker D2 Phaser com um passo de $0,02^\circ/\text{min}$; Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Ocean Optics UV-Raman com um laser de 785 nm; O tamanho médio das partículas foi calculado por Dynamic Light Scattering (DLS) em um ZetaSizer Malvern Nano ZS; as imagens de microscopia foram obtidas em microscópio Shimadzu SS-550;

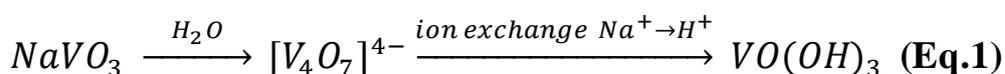
5.1.4 Caracterização Eletroquímica:

As curvas de carga e descarga foram obtidas utilizando uma meia-célula do tipo sweaglok com o material de interesse como eletrodo de trabalho (WE) e um disco de Li metálico como contra

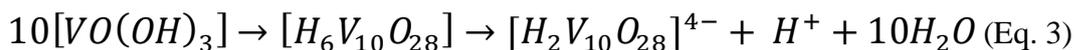
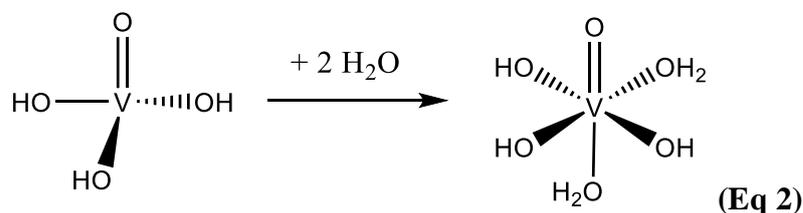
eletrodo e eletrodo de referência (CE + RE) o eletrólito utilizado foi EC:DEC 1:1 1.0 M LiPF₆, as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria cíclica foram obtidas utilizando a mesma configuração em um potenciostato AutoLAB PGSTAT 302N.

5.1.5 Discussão

Antes de ser percolada na coluna de troca iônica a solução de NaVO₃ é incolor, contendo espécies de polivanadatos quando em solução aquosa, após entrar em contato com a coluna de troca iônica obtemos uma solução amarela, o principal fator atribuído a esta primeira mudança de cor é que, quando em ambiente ácido, espécies de polivanadato formam ácido polivanádico de acordo com a equação 1.

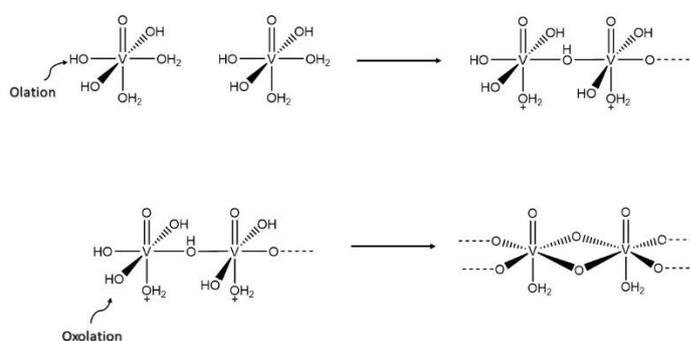


Com o envelhecimento da solução, a cor se torna vermelha e ao fim adquire uma viscosidade maior e uma coloração “red-mahogany”; o fator principal da mudança de cor é o aumento do número de coordenação do V^v de 4 para 6 através da adição de duas moléculas neutras de água formando a espécie [VO(OH)₃(OH₂)₂]⁰ (Eq. 2). É importante ressaltar o controle do pH nesta etapa, já que em pH de 2 a 6 ocorre a formação de espécies de decavanadatos através de uma adição nucleofílica entre os precursores (Eq.3)



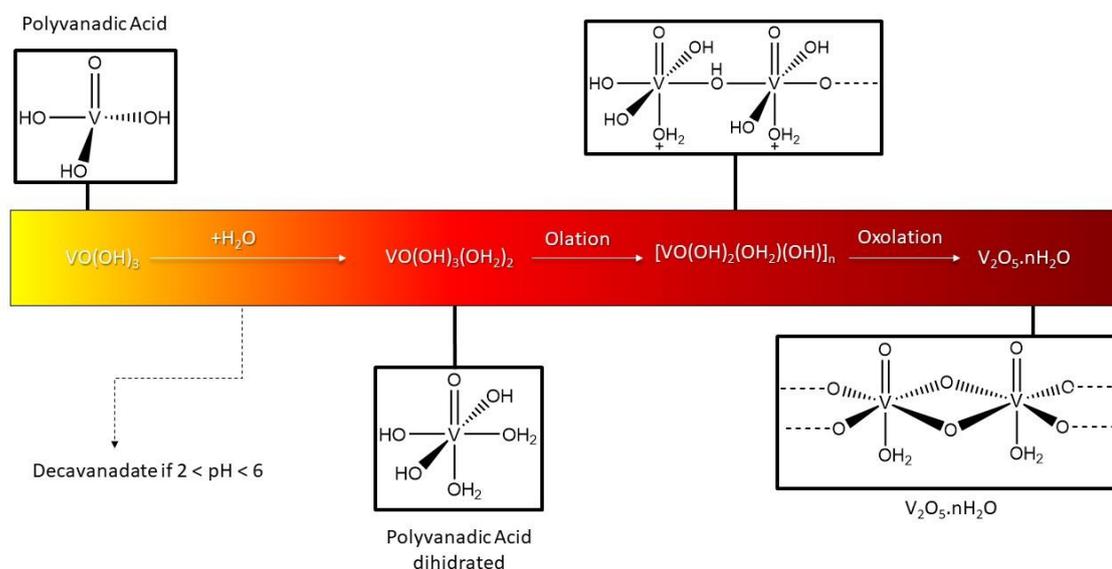
A última mudança de cor que encerra a etapa de envelhecimento se deve a polimerização do ácido polivanádico, com a entrada das duas moléculas de água na cadeia (eq. 2), uma molécula de H₂O fica oposta ao grupo OH⁻ no plano equatorial, em pH < 2 uma reação de oxidação ocorre entre duas moléculas do ácido polivanádico gerando uma cadeia polimérica de acordo com a equação 4.

A segunda molécula que entra na estrutura se liga no plano longitudinal oposta a ligação V=O, assim uma reação de oxidação da origem a estrutura do V₂O₅.nH₂O, o aumento da cadeia polimérica confere o aumento da viscosidade da solução.



(Eq. 4)

Figura 34 - Evolução das espécies de ácido vanádico até a formação da cadeia polimérica de $V_2O_5 \cdot nH_2O$



Autor: Rocha, J.V.B.R

5.1.6 Modificação com Nb:

O objetivo da modificação com Nb é utilizar o processo auto catalítico de formação da rede de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ para criar uma rede interpenetrada com espécies $-V-O-Nb-O-V-$, no primeiro momento a inserção de íons Nb tem por finalidade a melhora dos processos difusivos e, de certa forma, a melhora da condutividade final do material durante o processo de intercalação de espécies do tipo M^+ ou M^{2+} , estudos prévios realizados por Koçer et al e Griffith et al. (87) (100) demonstraram que durante o processo de intercalação de íons-Li as espécies d^0 de

natureza isolante Nb^{5+} se converte em Nb^{4+} com configuração d^1 que possui características condutoras.

Com os diversos estudos realizados nos anos 80-90 para alcançarmos a viabilização das baterias íons-Li como conhecemos sabemos que existe uma relação profunda entre estrutura e desempenho dos óxidos nos sistemas de armazenamento de energia, na realidade a estrutura deve ser a primeira baliza para o desenvolvimento de novos materiais que queiram superar o que está apresentado hoje como o estado-da-arte

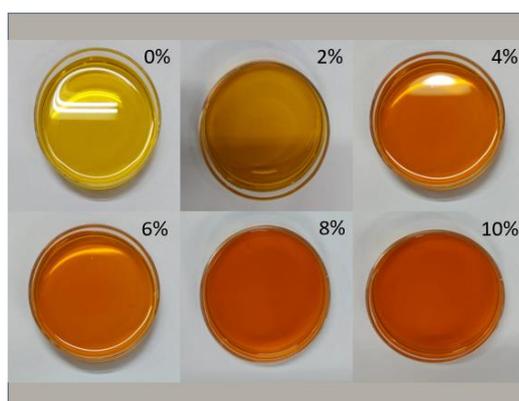
A estrutura lamelar do $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é bem conhecida desde os trabalhos iniciais de Livage et al. (25,26,28), detalhes acerca da estrutura serão discutidos um pouco mais a frente, mas manter esta estrutura lamelar e melhorar as propriedades condutoras e de difusão do óxido com a inserção de espécies Nb é o eixo norteador que nos leva a propor esta modificação, de igual forma, para que criemos o ambiente químico favorável a formação desta rede interpenetrada é preciso assegurar que algumas condições sejam atendidas: para que o nióbio participe das reações de oxidação e oxoação da cadeia vanádica é preciso que a espécie precursora possua sítios Nb-OH que possam condensar com espécies V-OH, com exceção dos alcoóxidos de nióbio poucos precursores aquosos de Nb são conhecidos podemos citar o peroxo-nióbio e o (aqui utilizado) oxalato de nióbio, o processo de acidificação deste precursor através da troca iônica visa disponibilizar sítios nas extremidades do complexo para que ocorra a hibridização entre os sítios de V e Nb

Nesta etapa é possível notar uma mudança na coloração quando adicionamos a solução de OANb, em concentrações menores que 2% a solução modificada adquire uma coloração um pouco mais clara que a original de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, concentrações entre 4% e 8% tornam a solução amarela-esverdeada e soluções com concentração maiores que 10% alteram a cor da solução para verde. No primeiro caso (solução 2% Nb) a mudança na coloração pode estar associada a formação de íons VO_2^+ que seriam descomplexados da estrutura do $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ original. No caso das concentrações intermediárias (4% a 8%) o tom amarelo-esverdeado está associado a formação de duas espécies, VO_2^+ que é amarelo quando hidratado e VO^{2+} que é azul no mesmo ambiente, resultando assim, no tom de verde, quando aumentamos a concentração da de OANb mais espécies de VO^{2+} se formam e isso conferiria mais cor verde a solução final; sendo esta tonalidade a majoritária na amostra com 10% de Nb.

Podemos emprestar algumas explicações das propriedades catalíticas do vanádio para embasar este mecanismo de intraconversão de íons; Langeslay et al.(129) descrevem, entre outros vários mecanismos de catalise, um processo de ativação do complexo $\text{V}^{\text{IV}}(=\text{O})$ para $\text{V}^{\text{V}}(\text{OH})(\text{OO})$ através da oxidação do complexo frente a OH^- e alguma espécie oxidante, entre elas um ácido carboxílico. Em nosso caso, em meio ácido e com a presença de íons oxalato, podemos esperar

o processo inverso, espécies V^V se convertendo em V^{IV} , que quando hidratados possuiriam a coloração azul na forma VO^{2+} ; de fato quando aumentamos a concentração de OANb para além de 10% a coloração da solução final é verde (amarelo + azul) corroborando com as indicações expostas acima. Embora as soluções modificadas apresentem esta gama variada de cores, as escamas de filmes obtidos ao fim do processo de secagem não apresentam uma diferença visível em sua coloração, sendo que, todos possuem um brilho azul metálico

Figura 35 - Imagens das soluções precursoras iniciais modificadas com diferentes concentrações de nióbio

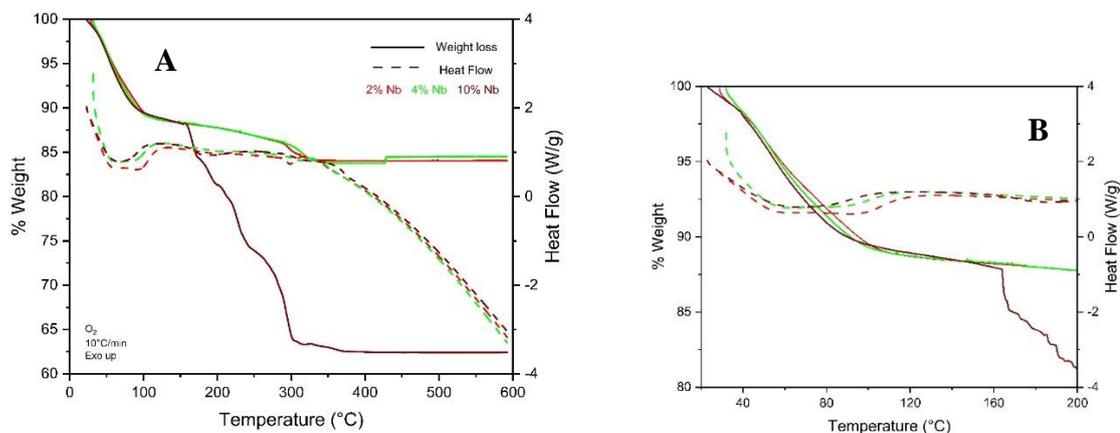


5.1.7 Análise termogravimétrica:

Atraves da análise de TGA podemos avaliar a quantidade de água na estrutura, vemos que todas as amostras apresentam um comportamento semelhante até 160°C (Fig 35) tendo praticamente a mesma perda de massa.

As amostras de 2% Nb e 4% Nb possuem perdas bem proximas, primeiramente, em valores entre 40°C e 80°C temos a perda mais significativa de massa, junto com um processo endotermico, que é relacionada a remoção de águas não ligadas a estrutura, acima de 100°C temos a remoção de águas que estão entre as lamelas ou que de certa forma estão ligadas a cadeia polimerica, esta segunda perda de massa estabiliza proximo a 200°C . Desta forma temos que 9% da massa corresponde a águas superficiais ou fracamente ligadas a estrutura e 2% da massa corresponde a água presente entre as lamelas. Contudo é importante lembrar que a decomposição do ion oxalato em $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ também contribui para esta perda, esta contribuição fica evidente na amostra modificada com 10% Nb, onde em valores maiores que 200°C temos uma abrupta perda de massa condizente com os valores vistos na literatura(130)

Figura 36 - Curvas de TGA/DSC para as amostras de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ modificadas com 2% de Nb (linha vermelha) 4% Nb (linha verde) e 10% Nb (linha vinho) e b) destaque na região entre 40 °C e 200° C



5.1.8 Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias estão apresentadas nas **Figura 37** e **Figura 38**, nelas é possível identificar um certo padrão de aglutinação e formação e segregação de estruturas linearmente com o aumento da concentração de nióbio adicionada. A Figura 37a apresenta o gel sem nenhuma adição de modificante, nele observamos uma superfície coesa com algumas franjas em destaque sem que seja possível identificar estruturas agregadas em determinada parte, quando aumentamos a concentração de modificante (oxalato de nióbio) vemos uma leve perturbação nesta uniformidade, as estruturas do gel (**Figura 37a** e **Figura 37b**) começam a se aglomerar e formar estruturas mais complexas sem morfologia definida,

Este comportamento é evidenciado na amostra modificada com 10% de Nb (**Figura 37f** e **Figura 38f**) onde notoriamente é possível observar a distribuição de grânulos ao longo da região analisada, neste primeiro momento também podemos identificar que conforme aumentamos a concentração do modificante o tamanho dos grânulos observados sofre um aumento linear, esta informação será posteriormente corroborada com os experimentos de DLS para identificar o tamanho médio das partículas.

Figura 37 - Imagens microscopia eletrônica de varredura para as amostras de V_2O_5 modificadas com a) 0%Nb, b) 2% Nb, c) 4% Nb, d) 6% Nb, e) 8% Nb e f) 10% Nb

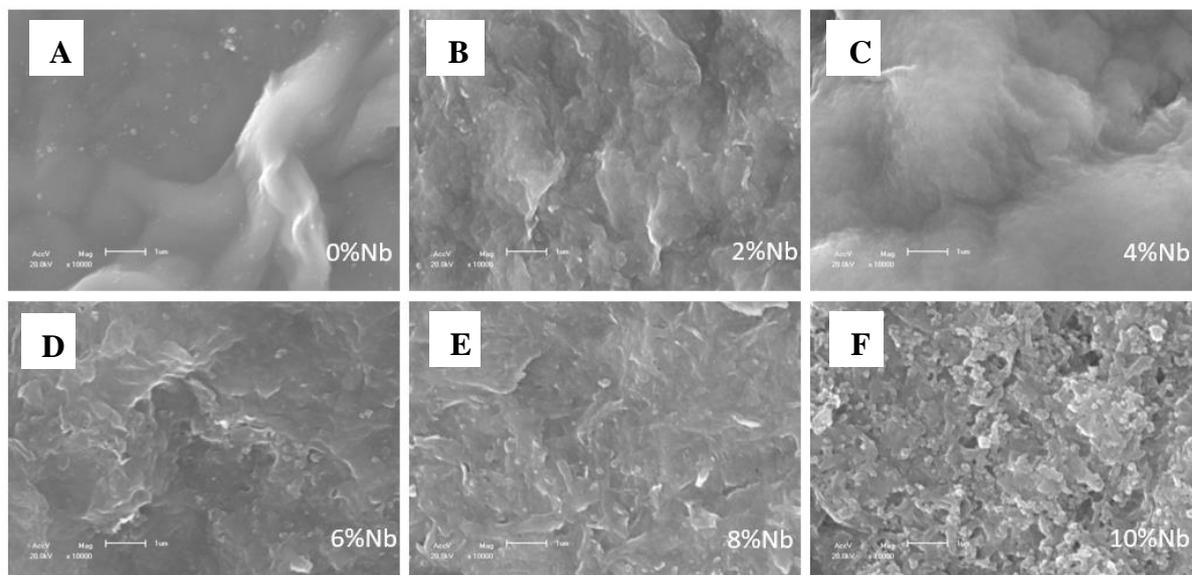
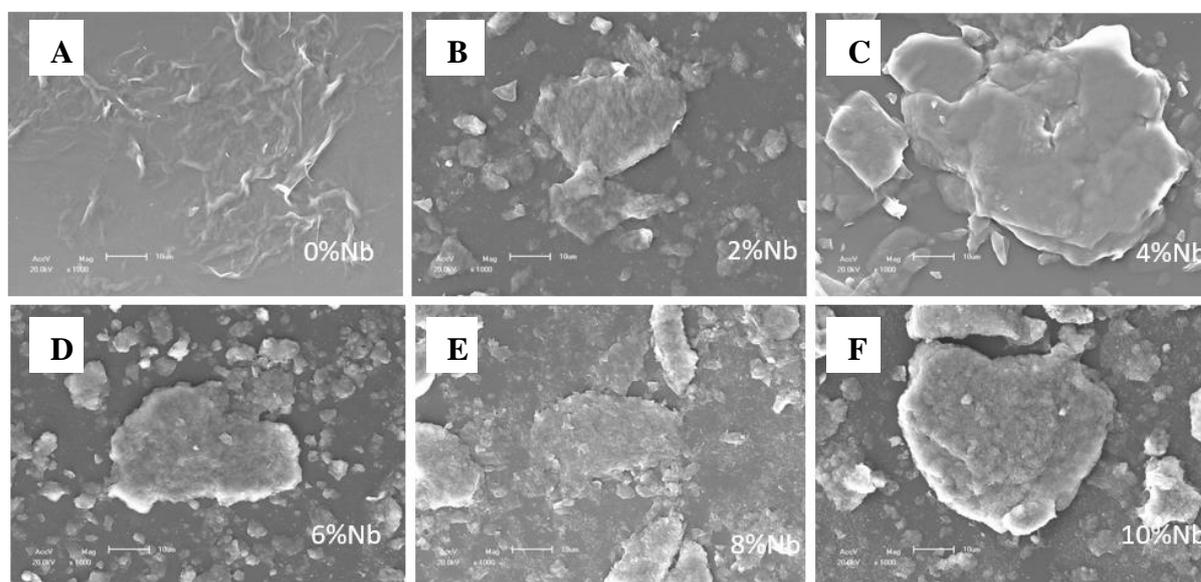


Figura 38 - Aumento de 10000x para as amostras de V_2O_5 modificadas com a) 0%Nb, b) 2% Nb, c) 4% Nb, d) 6% Nb, e) 8% Nb e f) 10% Nb



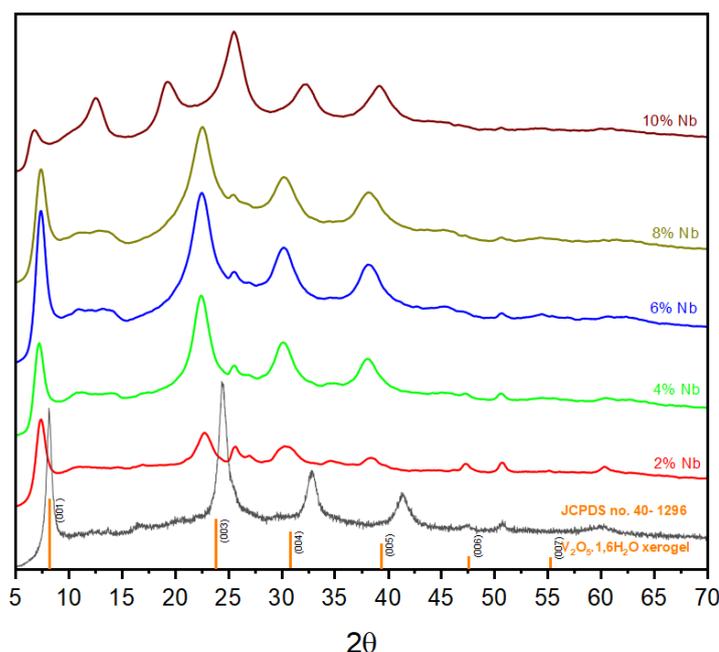
5.1.9 Difração de raios-X:

Os difratogramas obtidos demonstram picos proeminentes em $2\theta = 7,5^\circ; 23^\circ; 31^\circ; 39^\circ; 47,5^\circ$ e 55° que estão condizentes com a indexação da estrutura de xerogel de $V_2O_5 \cdot 1,6 H_2O$ (JCPDS 40-1236), sendo estes picos característicos das fases (0 0 l, l=1,3,4,5...);

Embora ainda haja uma certa incerteza quanto a estrutura do xerogel, Livage (25) propõe que o material com multicamadas onde cada camada é composta de um stack conjugado de VO_5 e a distância entre cada camada é de 11,5 Å, enquanto Oka et al(131) propõe uma estrutura de bicamadas com formula $\text{VO}(\text{V}_2\text{O}_5)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ com, esta estrutura ganhou força quando resultados de XAFS(132) e PDF-DFT(133) ratificaram a estrutura e propuseram um grau turbostrático ao longo da cadeia polimérica.

Os resultados obtidos para os materiais modificados com nióbio (Fig 6) evidenciam o grau turbostrático da estrutura frente a um modificador e possuem valores interlamelares de acordo com o proposto por Livage ($d= 11.5 \text{ \AA}$).

Figura 39 - Difratoograma de raios-X obtidos para as amostras V_2O_5 modificadas com a) 0%Nb (linha preta), b) 2% Nb (linha vermelha), c) 4% Nb (linha verde), d) 6% Nb (linha azul), e) 8% Nb (linha dourada) e f) 10% Nb (linha vinho)



É esperado que a inserção de íons na estrutura do $\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ altera a distância interlamelar, especialmente na fase (1 0 0), a tabela 5 mostra a relação da concentração de modificador frente a variação da distância interlamelar, não há uma linearidade entre o aumento da distância e a concentração de Nb inserida no processo de síntese, entretanto vale notar que em todos os casos a célula sofreu uma expansão, especialmente para os valores de 4% Nb e 10% Nb.

Tabela 5 - Correlação entre a %Nb adicionada ao material inicial e o aumento da distância interlamelar da fase (1 0 0))

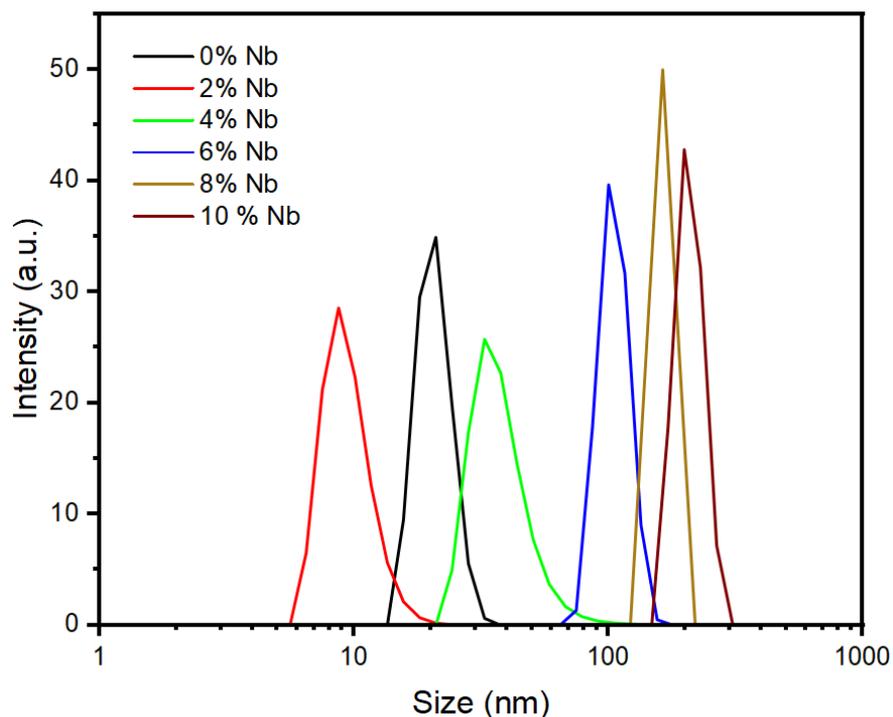
d (1 0 0)	%Nb	Desvio	Expansão (%)
11,5	0	0	0
11,9	2	+0,4	3,4
12,79	4	+1,29	11,2
11,815	6	+0,315	2,7
11,896	8	+0,396	3,4
13,024	10	+1,524	13,2

5.1.10 Espalhamento dinâmico de luz

O tamanho de partícula foi avaliada utilizando experimento de espalhamento dinâmico de luz (DLS) utilizando uma solução aquosa com o material ressuspendido na concentração de 1mg/ml, para a análise a solução de partido foi diluída na razão 1:1000 e o índice de refração utilizado no equipamento foi o mesmo do V_2O_5 ($n= 2.67$, $k=0.0011$) (134).

A Figura 40 apresenta os espectros obtidos para as amostras modificadas de 0% a 10%Nb enquanto a Tabela 6 apresenta o tamanho médio das partículas

Figura 40 - Espalhamento de luz dinâmica (DLS) para as amostras V_2O_5 modificadas com a) 0%Nb (linha preta), b) 2% Nb (linha vermelha), c) 4% Nb (linha verde), d) 6% Nb (linha azul), e) 8% Nb (linha dourada) e f) 10% Nb (linha vinho)



Nota-se que o aumento da concentração do modificante aumenta o tamanho médio das partículas, entretanto a amostra com 2%Nb sofre uma redução significativa no seu tamanho, um fator que pode explicar esta diferença é o que foi observado nas imagens de microscopia (Figura 37), a partir da adição de modificante da-se início a um processo de aglutinação formando regiões segredadas com tamanhos diferentes, assim podemos assumir que a redução no valor se deve a uma quebra da homogeneidade do filme e ao início do processo de aglomeração de grânulos no material.

Para os outros valores de modificante o tamanho de partícula variou proporcionalmente a quantidade de modificante utilizado, destaca-se que a distribuição do tamanho médio das partículas (Figura 40), é mais proeminente nas amostras com %Nb menor que 6%.

Tabela 6 - Tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas observados no experimento de DLS:

V_2O_5 x% Nb	Tamanho de Partícula (nm)	Tamanho médio (nm)
0%Nb	18– 24	20,63
2% Nb	7 – 11	8.88
4% Nb	27- 44	32,37
6% Nb	89 – 125	100,05

8% Nb	141 – 189	165
10% Nb	175 – 250	198

5.1.11 Considerações estruturais: o papel do nióbio

O gel preparado inicialmente (sem adição de nióbio) apresenta, de acordo com o DRX (Figura 6) uma estrutura lamelar com picos bem definidos e proeminentes nas fases (0 0 1), (0 0 3) e com um pequeno deslocamento para a direita dos picos referentes as fases (0 0 4) e (0 0 5) indicando uma contração no espaçamento d referente a este planos. A adição de nióbio mesmo em baixas concentrações (2% a 8%) causa mudanças no perfil do difratograma que indicam uma alteração estrutural nas lamelas de V_2O_5 ; podemos observar que além do já descrito aumento entre as distancias interlamelares (**Tabela 5**) temos para as amostras modificadas de 2% a 6% um deslocamento do pico em $2\theta=25^\circ$ na amostra inicial para valores mais próximos a $2\theta=22.5^\circ$ este pico pode estar referenciado como o índice (0 0 3) demonstrando que além das fases (0 0 1) os outros índices também sofrem uma expansão, na verdade ao analisar os materiais modificados frente material inicial podemos assumir que de modo geral a uma expansão no volume da célula unitária, (os picos são deslocados para maiores espaçamentos d em todas as fases indexadas) é possível ainda assumir que a concentração de nióbio não causa um aumento linear neste volume unitário como era de se esperar caso as espécies de Nb fossem se acumulando nos espaços intralamelares. Vemos ainda o surgimento de alguns picos nas amostras modificadas com 2% a 8% que se mantem na mesma intensidade relativa conforme a fração de modificante vai sendo aumentada, destacam-se os picos presentes em $2\theta=25.6^\circ$, $2\theta=27.0$ (especialmente para a amostra modificada com 2%), $2\theta=38.6$ e a faixa entre $10^\circ < 2\theta < 15^\circ$

Devido ao grande número de fases em seu diagrama e aos diversos polimorfismos dos óxidos é difícil identificar para fases intermediarias de óxidos de vanádio picos que sejam tido “assinaturas”, na verdade muito deles se sobrepõe pois em condições normais de oxidação ou redução o resultado é na maioria das vezes uma mistura de fases; Ningyi et al. (135) estudaram a redução de filmes de V_2O_5 até VO_2 e identificaram picos referentes a VO_2 , V_4O_9 e V_6O_{13} , uma série maior ainda de óxidos foi estudado por Shvets et al. (136) onde os autores demonstraram através de DRX e espectroscopia Raman que até mesmo estes materiais mencionados podem originar polimórficos como VO_2M1 , VO_2B , VO_2M2 etc.

Uma forma geral de nomear estas fases intermediarias é denominada de VO_x (136) onde o x pode variar de 0.5 até 2.5 ou então apresentar as fases intermediarias como parte da família de Magnéli com V_nO_{2n-1} ($n=3\dots9$)(137,138)

Com base nessa classificação a **Tabela 7** apresenta a posição dos picos e a fase referente a ele que melhor se adequam ao sistema aqui estudado

Tabela 7 - Valores dos picos em 2θ observados nos difratogramas e a possível fase a ser indexada

2θ	Fase	Amostra	Ref
25.6	V ₄ O ₉	2- 8% Nb	(136)
27	VO ₂	2- 8% Nb	(136,139)
38.6	V ₃ O ₅ - VO _x	2- 8% Nb	(136,138)
~11 ~13	V ₂ O ₅ (0 0 2)	2- 8% Nb 2- 10% Nb	(135)
14.2	V ₆ O ₁₃	2- 8% Nb	(136,140)
19.4	V ₃ O ₅ (2 0 0)	10% Nb	(136)

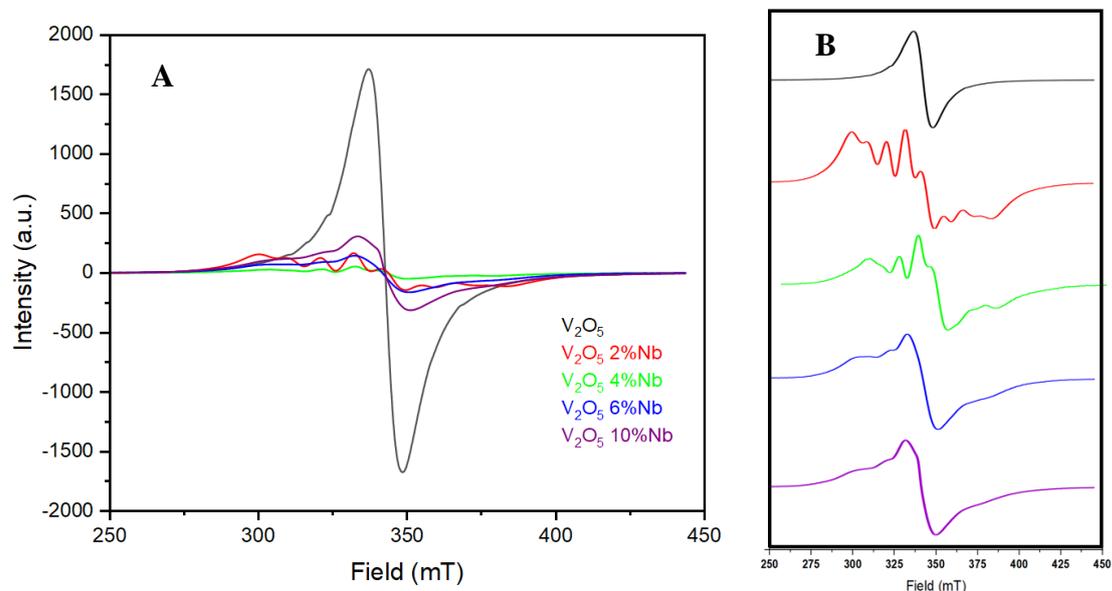
Assim, podemos assumir que o Nb quando adicionado ao meio promove uma quebra na estequiometria do óxido resultando em um material com valência mista (ou parcialmente reduzido) para identificar o papel do nióbio e propor um possível mecanismo de ação foram realizados experimentos de EPR (Figura 8) e espectroscopia Raman (**Figura 41**)

Podemos observar nos experimentos de EPR (realizados em temperatura ambiente) que o material inicial (linha preta) possui uma resposta clássica de V₂O₅ (122,141) com sinal centrado em 345 mT, a adição de nióbio em baixas quantidades (2% linha vermelha e 4% linha verde) promove uma perturbação no sinal causando novas transição hiperfinas no sinal de EPR evidenciando uma alteração na coordenação do vanádio ou no numero de oxidação do mesmo, esta perturbação de sinal com picos entre 300 mT e 350 mT podem ser associados com a formação de espécies V⁴⁺ ou com a formação de vacâncias na estrutura. Vemos que este comportamento vai se colapsando a medida que aumentamos a contração de nióbio no meio reacional, sendo que com 10% de Nb (linha roxa) o sinal se torna próximo ao original com as transições hiperfinas próximas a 300 mT menos evidenciadas.

Estes resultados corroboram o descrito previamente para a análise dos difratogramas de raios-x, uma vez que em baixas concentrações os picos referentes as fases VO_x são mais presentes que na amostra com 10% de Nb, assim podemos assumir que baixas concentrações de nióbio promovem uma modificação pontual na estrutura lamelar do óxido enquanto altas

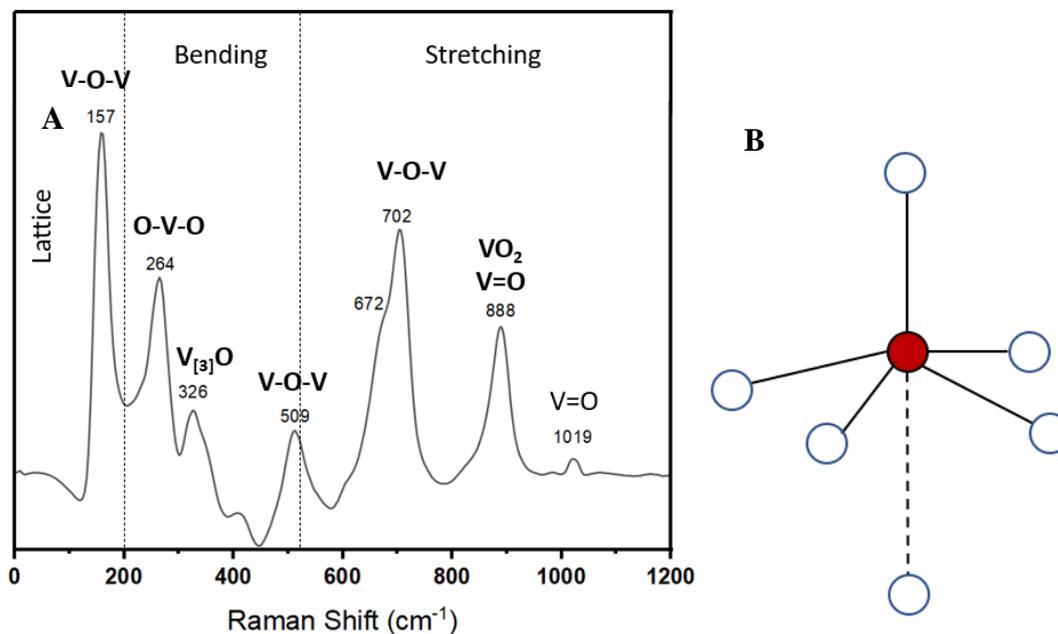
concentrações são o suficiente para ocorrer a formação de fases intermediárias (como V_3O_7) de forma mais proeminente

Figura 41- **A)** Espectro de EPR para as amostras de V_2O_5 (linha preta), 2% Nb (linha vermelha), 4% Nb (linha verde), 6% Nb (linha azul), 8% Nb (linha dourada) e 10% Nb (linha vinho), **B)** Espectro com intensidade relativa das amostras



A **Figura 42** apresenta o espectro de Raman para a amostra V_2O_5 sem modificação, tipicamente as vibrações observadas em valores abaixo de 200 cm^{-1} estão relacionadas a vibração da rede, no caso de estruturas lamelares de vanádio esta vibração está correlacionada a ponte V-O-V entre as lamelas (**Figura 42b**)

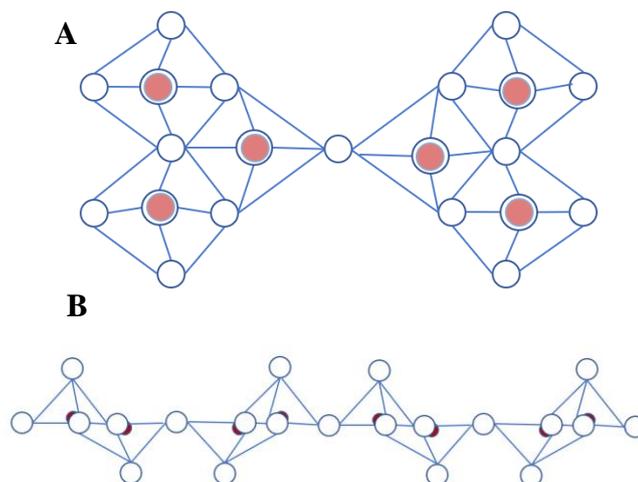
Figura 42 - a) Espectro raman obtido para a amostra $V_2O_5 \cdot nH_2O$ sem modificação, b) esqueleto da pirâmide formada por VO_6 ao longo da cadeia



As vibrações entre 200 cm^{-1} e 530 cm^{-1} estão ligadas aos movimentos de *bending* e acima deste valor temos os modos vibracionais associados ao *stretching* das ligações.

No material sem modificação (V_2O_5 gel) associamos o pico em 157 cm^{-1} (136,142) a vibração entre as lamelas de pela ligação V-O-V, esta vibração também possui ligação com a distância interlamelar e a distorção das cadeias poliméricas de vanádio(136) o pico em 264 cm^{-1} é referente ao movimento de *bending* das ligações O-V-O enquanto o pico em 326 está relacionado a vibração V-O com o vanádio triplamente coordenado(136,142), para melhor entendimento a **Figura 43** representa a estrutura das lamelas ao longo do eixo z e vista no eixo x,y

Figura 43- A) Visão da cadeia polimérica de V_2O_5 vista ao longo do eixo z (visão por cima), b) visão ao longo dos eixos x,y da cadeia polimérica (vista frontal)

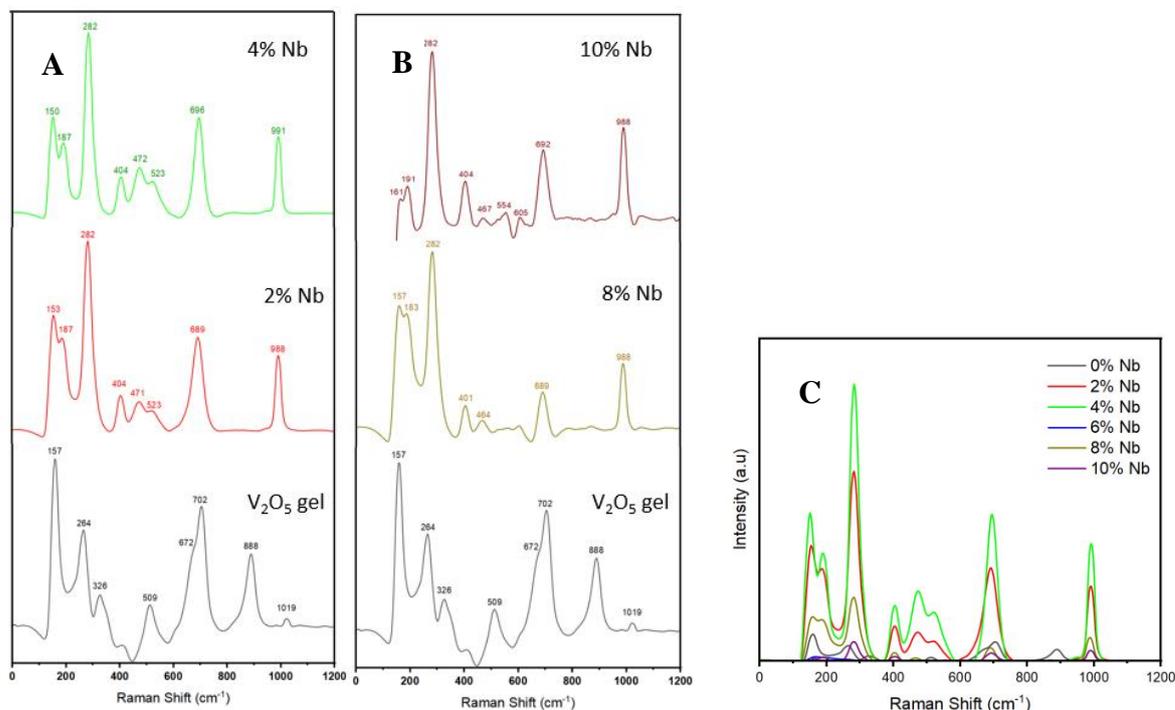


O pico presente em 509 cm^{-1} e 602 cm^{-1} e 702 cm^{-1} está associado a ligação V-O-V intralamelar (136) (ao longo da cadeia) enquanto o pico presente em 888 cm^{-1} é associado a ligação V=O em $VO_2(135,139,142)$, um pico menos intenso é observado em 1019 cm^{-1} referente a vibração V=O nas bordas da cadeia onde o oxigênio não é compartilhado(136,143)

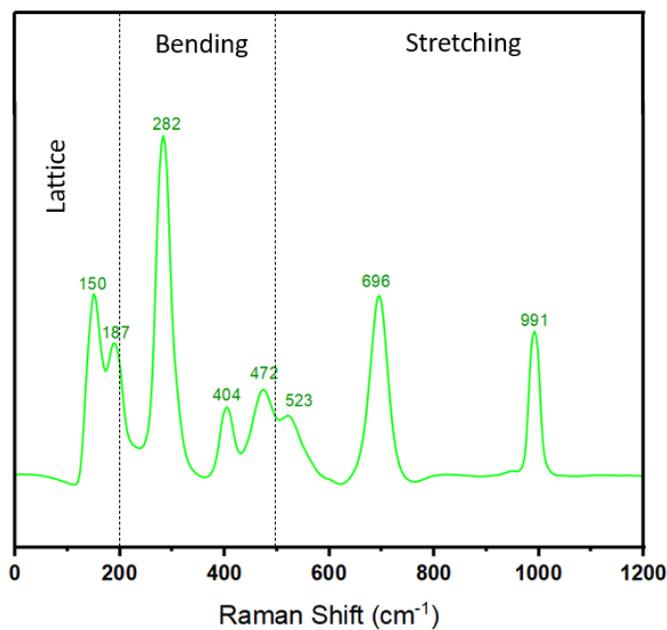
Classicamente este último pico é bem proeminente em estruturas lamelares de vanádio, entretanto na amostra analisada ele foi o que apresentou menor intensidade, além disso a atribuição do pico em 888 cm^{-1} ao VO_2 só faria sentido se fosse observado a existência de espécies V^{4+} no EPR o que não ocorre, desta forma podemos assumir que o pico em 888 cm^{-1} pode ter se originado de um descolamento red-shift como observado em outras amostra de $V_2O_5(135,136,139,142)$

A **Figura 44**a, b e c comparam os espectros Raman das amostras modificadas frente ao gel de V_2O_5 , podemos observar que o espectro raman das amostras modificadas são similares entre si mas apresentam algumas diferenças significativas frente ao gel inicial. O Primeiro ponto a ser analisado é o split do pico em 157 cm^{-1} (que como mencionado anteriormente está associado a distância interlamelar por representar a ponte entre V-O-V ao longo do eixo z) em dois picos sobrepostos com valores entre 150 cm^{-1} a 190 cm^{-1} , há também o aparecimento de picos em 404 cm^{-1} , 472 cm^{-1} , 696 cm^{-1} e uma intensificação relativa do pico em próximo a 1000 cm^{-1}

Figura 44 - Comparação entre os espectros Raman para as amostras modificadas com **a)** 2% Nb (vermelho) e 4% Nb (verde) e **b)** 8% Nb (dourado) e 10% Nb (vinho). **C)** espectros sobrepostos.

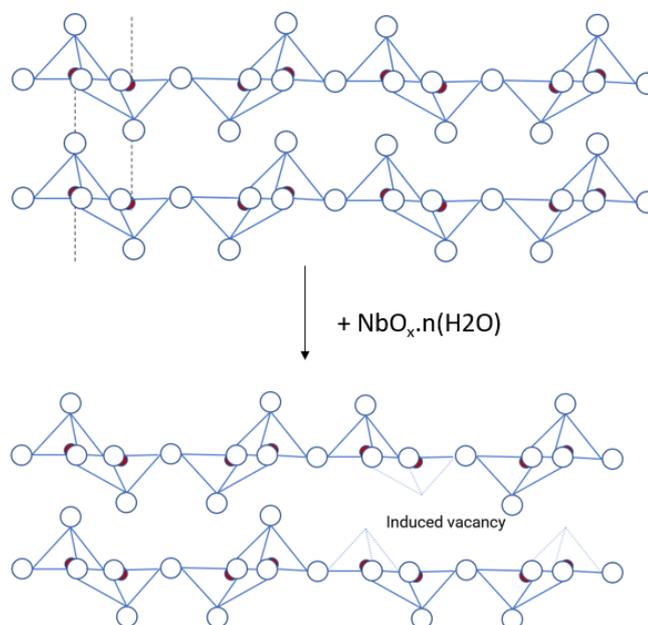


A **Figura 45** apresenta o Raman obtido para a amostra modificada com 4% Nb e será utilizada para melhor discussão dos resultados observados. Os picos observados em 150 cm^{-1} e 187 cm^{-1} estão relacionados a formação de VO_x nas bordas das lamelas (136, 139, 140, 142, 144) e influenciam diretamente na distância interlamelar (como observado no experimento de XRD) o pico bem proeminente em 282 cm^{-1} está relacionado ao modo bending da ligação $\text{V}=\text{O}$ na mistura de fases V_6O_{13} e V_2O_5 (136, 140) enquanto os picos em 404 cm^{-1} e 472 cm^{-1} estão relacionados a formação da mistura de fases $\text{VO}_x\text{-VO}_2$ (136, 144), o pico em 696 cm^{-1} é relacionado a ligação V-O em um ambiente com o oxigênio triplamente coordenado (136). A intensificação do pico em 991 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação $\text{V}^{4+}=\text{O}$ (136, 143, 145)

Figura 45- Espectro de Raman obtido para a amostra de V_2O_5 modificada com 4% de Nb

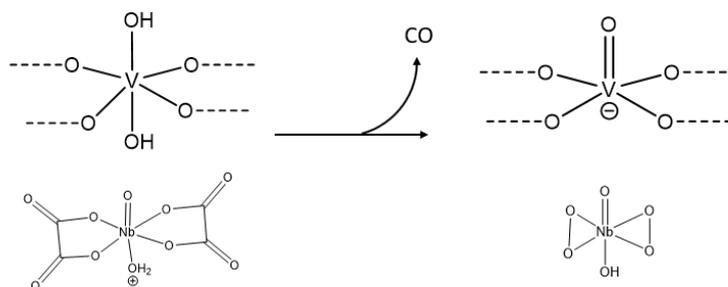
A ocorrência de espécies VO_x , o surgimento de transições hiperfinas no espectro de EPR e a intensificação do pico referente $V^{4+}=O$ nos levam a concluir que o nióbio atua na estrutura do óxido causando a redução da espécie de V^{5+} para V^{4+} através de um processo similar a uma reação ácido-base, estas vacâncias causadas pelo nióbio ocorrem preferencialmente na borda da estrutura (pico em 991 cm^{-1} no espectro Raman) e acabam afetando a distância interlamelar (split dos picos abaixo de 200 cm^{-1}) assim podemos propor que a estrutura lamelar do gel é afeta de acordo com a **Figura 46**

Figura 46 - Esquema proposto para formação de vacâncias na estrutura de V_2O_5 pela presença de Nb



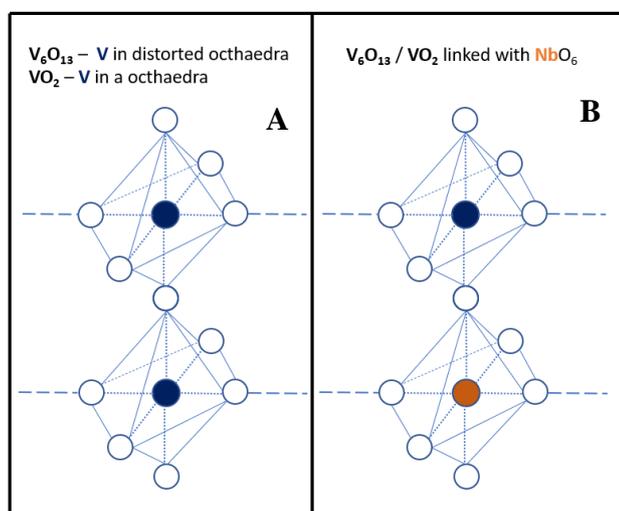
Um possível mecanismo para explicar a reação entre as espécies de nióbio em solução com a cadeia polimérica de V_2O_5 está na alta afinidade de nióbio por oxigênio(146), é esperado que nas condições utilizadas neste trabalho as espécies de nióbio estejam como oxalatos acidificados estas espécies podem reagir com o oxigênio fronteiroço da cadeia polimérica para formar espécies de oxo-nióbio(147,148) através da eliminação de CO, este fato fica evidenciado pela evolução de gás que é vista durante o processo de síntese do material modificado; a partir daí a rede de vanádio reage para manter a eletroneutralidade formando as ligações $V^{4+}=O$. Este comportamento se arrasta ao longo da cadeia polimérica de vanádio e da origem a regiões não estequiométricas (como V_6O_{13} , V_3O_4 , V_4O_9), ao fim o que temos é um material com mistura de fases entre $VO_x-V_2O_5$ com vacâncias induzidas ao longo da cadeia (especialmente nos compartimentos de borda)

Figura 47 - Possível mecanismo de interconversão entre as espécies de Nb e a cadeia de V_2O_5



Subsequentemente as espécies de peroxo-niobio ou ácido nióbico podem participar da polimerização da cadeia formando uma rede heterogênea composta por pontes V-O-Nb-O-V nas bordas das cadeia poliméricas, a adição de nióbio neste tipo de estrutura favorece não só a estabilidade mecânica do composto mais também aprimora os componentes de difusão de íons-Li facilitando a mobilidade dos íons através da estrutura, este tipo de estratégia visa contornar os efeitos deletérios oriundos da saturação dos sítios disponíveis para migração de íons Li^+ em altos níveis de saturação na fase $Li_xV_2O_5$ ($2 < x < 3$). Um indicativo da formação destas pontes pode ser observado nos espectros Raman (**Figura 42**) onde a convolução dos picos na região de 350 cm^{-1} até 610 cm^{-1} podem ser associados ao movimento de *bending* das ligações V-O-Nb, Nb-O e Nb-O-Nb($149-153$); outro indicativo pode ser observado na amostra modificada com 8% e 10% de Nb comparando as intensidades relativas dos picos em $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ a inversão da intensidade relativa entre eles nas amostras com maior teor de nióbio pode estar associado a maior participação do estiramento da ligação Nb=O ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$)(149) em ambiente octaédrico distorcido. Outra indicação da formação dessa estrutura híbrida é o aumento na intensidade do pico M-O com o oxigênio triplamente coordenado ($\sim 690\text{ cm}^{-1}$) e o colapso das intensidades nos picos referentes a distância interlamelar ($< 200\text{ cm}^{-1}$). Outro fator importante de se ressaltar são os picos associados as fases V_6O_{13} e VO_2 , neste tipo de estrutura as cadeias poliméricas são ligadas entre si por pontes diretas entre o vanádio da cadeia superior com o vanádio da cadeia inferior através do compartilhamento com o oxigênio(154) (Figura 15), estes estiramentos podem também ser causados por uma ponte entre V e Nb após a incorporação do NbO_6 ao longo da cadeia polimérica; infelizmente através das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho não é possível distinguir a participação individual de cada entidade mas é razoável que com o aumento do percentual de modificante esta participação seja mais frequente.

Figura 48 - A) Possível estrutura das regiões onde se encontram as espécies V_6O_{13} e VO_2 , **b)** interação entre estas espécies e o Nb em ambiente octaédrico



Ademais, dependendo da relação Nb:V no precursor o material pode começar a assumir uma estrutura $VNbO_5$ que é composta por octaedros duplos de NbO_6 ligados entre si por tetraedros VO_4 (149,150), entretanto nenhum pico desta fase foi identificado no difratograma de raios-x para a série estudada.

5.1.12 Caracterização eletroquímica:

Para avaliar a performance eletroquímica do material atuando como ânodo em células de Li-íon o material foi analisado por carga e descarga galvanostática, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

As reações de conversão são altamente dependentes dos sítios ativos para cada etapa das reações estarem disponíveis, além disso é preciso haver um bom caminho para a captura ou fornecimento de elétrons ou material e que ele (o material) seja capaz de se expandir e se ajustar especialmente as mudanças de fases pela qual ele passa, Villeveille et al. (155) observaram diretamente através de emissão acústica as reações de mudança de fase em eletrodos de conversão e notou que durante as etapas ocorre um “terremoto” no eletrodo, assim o eletrodo deve possuir espaço suficiente para expansão e ao mesmo tempo manter a coesão do material durante os ciclos de carga e descarga.

Uma classe de eletrodos que tem ganhado destaque por dispensar o uso binder e aditivos de condutividade são as fibras de carbono com arquitetura 3D (156–158), este tipo de material permite obter uma boa distribuição espacial do material eletroativo enquanto fornece caminhos para fornecimento ou captura de elétrons ao longo das fibras distribuídas por todo o material; Os materiais aqui estudados possuem uma característica de autoadesão que podem ser

facilmente aderidos a estas fibras por simples processo de imersão ou gotejamento direto, por este motivo escolhemos feltros de carbono (PANI 2000°C) como substrato para confeccionar o eletrodo a ser estudado.

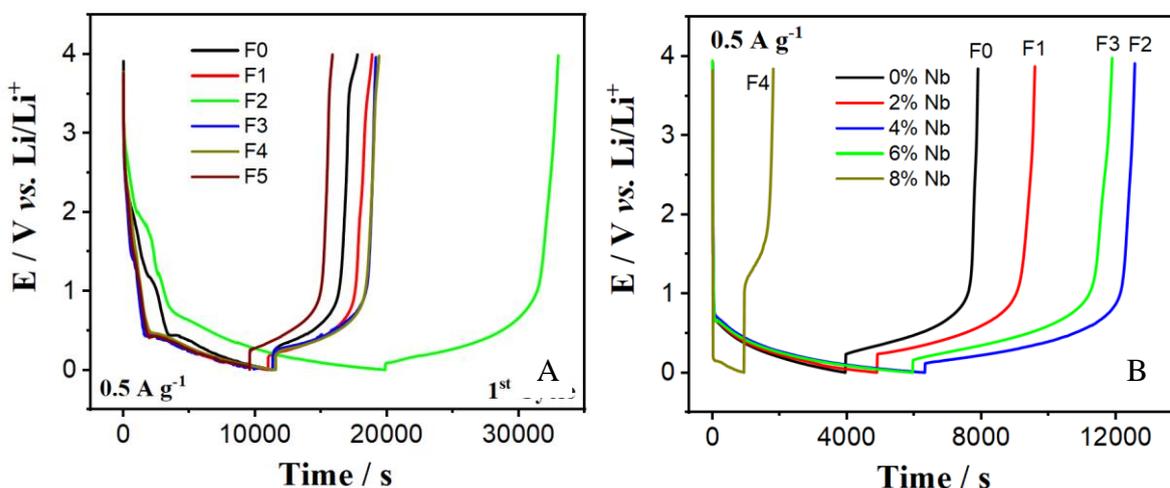
As amostras com foram depositadas sobre o feltro até que a massa de material eletroativo fosse de 1 mg ou 2.63 mg/cm², em seguidas os feltros foram nomeados de F1 a F5 de acordo com a tabela abaixo, secos a 90°C por 1 hora em vácuo e seguiram para as análises eletroquímicas

Tabela 8- Relação entre a nomenclatura dos feltros e o material eletroativo contido em cada feltro

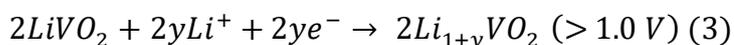
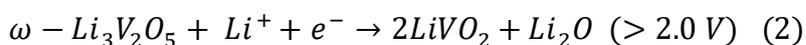
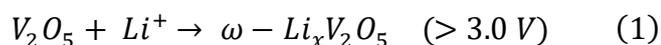
Amostra	Material
F1	2% Nb
F2	4% Nb
F3	6% Nb
F4	8% Nb
F5	10% Nb
F0	V ₂ O ₅
Felt	-

A **Figura 49a** apresenta as curvas de carga e descarga no primeiro ciclo obtidas para cada amostra na faixa de potencial entre 4V e 0.05 V vs. Li/Li⁺ enquanto a **Figura 49b** mostra a curva obtida no quarto ciclo

Figura 49 - A) primeiro ciclo de carga e descarga para eletrodos de feltro + V₂O₅ % Nb, **b)** quarto ciclo de carga e descarga para as mesmas amostras



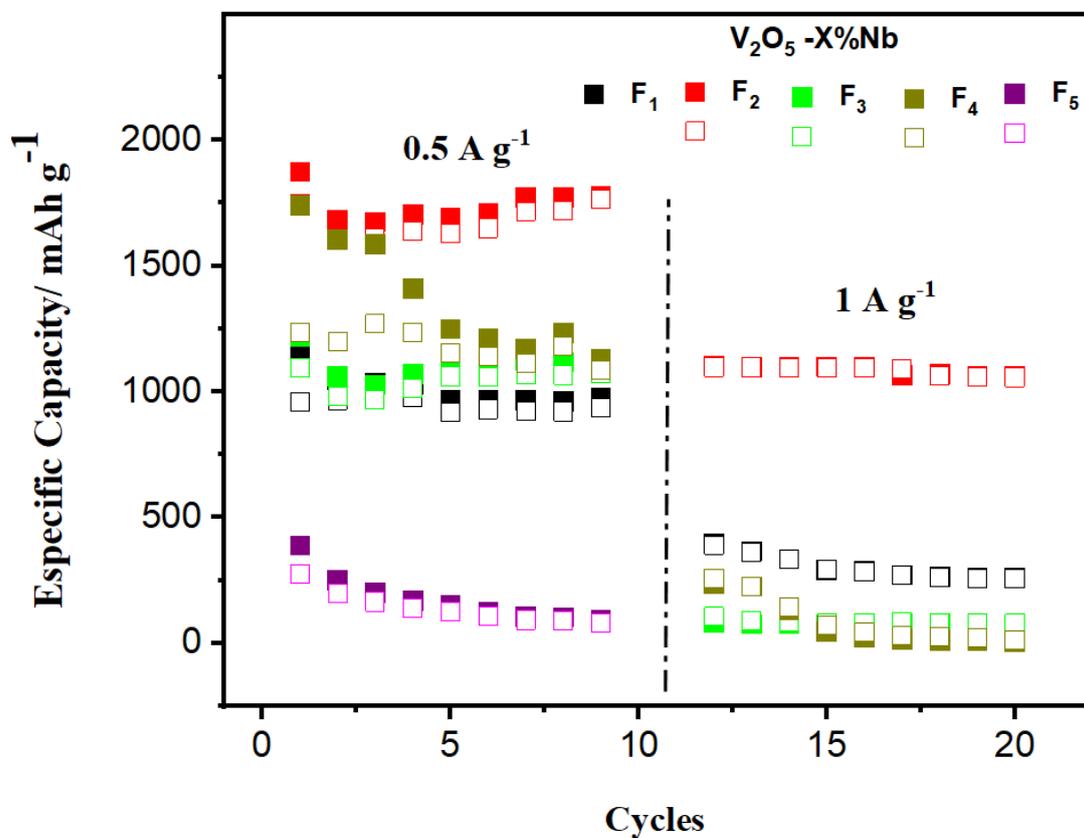
Podemos observar que durante o primeiro ciclo há presença de uma resposta não linear na região próxima a 2.0 V vs. Li/Li⁺, 1.0 V e há formação de um plateau a partir de 0.5 V até o fim da carga, o mesmo perfil é observado para todas as amostras durante o primeiro ciclo embora ele ocorra com menor intensidade a partir da amostra F3 (6% Nb), neste primeiro ciclo estas regiões estão associadas a saturação de íons Li⁺ na estrutura V₂O₅ em valores próximos a 2.0 V formando Li_xV₂O₅ (2 < x < 3) enquanto a região abaixo de 1.0 V é relacionada a formação da SEI e as reações de conversão inicial de Li_xV₂O₅ em outros produtos, assumindo o mecanismo proposto por Yan et al. (123) temos:



A formação de Li₂O corresponde a formação da SEI e pode exemplificar a queda ôhmica observada durante a inversão do processo de carga e descarga. Este perfil é presente apenas durante o primeiro ciclo de carga e descarga em seguida as curvas mantem o comportamento observado na Figura 16b com a formação de um leve plateau abaixo de 1.0 V

É possível identificar que dentre a série analisada a amostra contendo 4% Nb (F2) apresenta maior capacidade específica sendo seguida pela amostra com 6% Nb (F3), 2% Nb (F1) e finalmente a amostra sem modificante (F0), as amostras com 8% Nb (F4) e 10% Nb (F5) apresentaram performance menor que a amostra sem modificante, além de apresentarem uma alta queda ôhmica na inversão dos ciclos. Levando em conta os resultados vistos na espectroscopia Raman (**Figura 44**) e nos difratogramas de raios-X (**Figura 39**) vemos que as amostras que apresentam maior capacidade específica são justamente as amostras com maior teor de VO_x, ou seja, as amostras que possuem vacâncias induzidas pela presença de Nb esta informação corrobora a hipótese de que estas vacâncias atuam como novos sítios para difusão de íons-Li e podem favorecer a migração dos íons mesmo após a saturação da fase ω-Li₃V₂O₅ A **Figura 50** sumariza os resultados para as amostras cicladas em dois regimes de correntes distintos por 10 ciclos cada; na faixa de corrente de 0.5 A/g as amostras 4% (F2) e 8% (F3) apresentam inicialmente as melhores capacidades específicas (1874 mAh/g e 1740 mAh/g respectivamente) seguidas por 6% Nb (1221 mAh/g), 2% Nb (1150 mAh/g) e 10% Nb (389 mAh/g), entretanto a amostra modificada com 6% Nb apresenta significativa perda da capacidade chegando a 50% de eficiência faradáica ao longo dos ciclos, já as amostras F1, F2 e F3 conseguem manter eficiência faradáica próxima de 100% ao longo dos 10 primeiros ciclos

Figura 50 - Sumario das cargas e descargas para as amostras de feltro + V_2O_5 x%Nb em diferentes correntes gravimétricas.



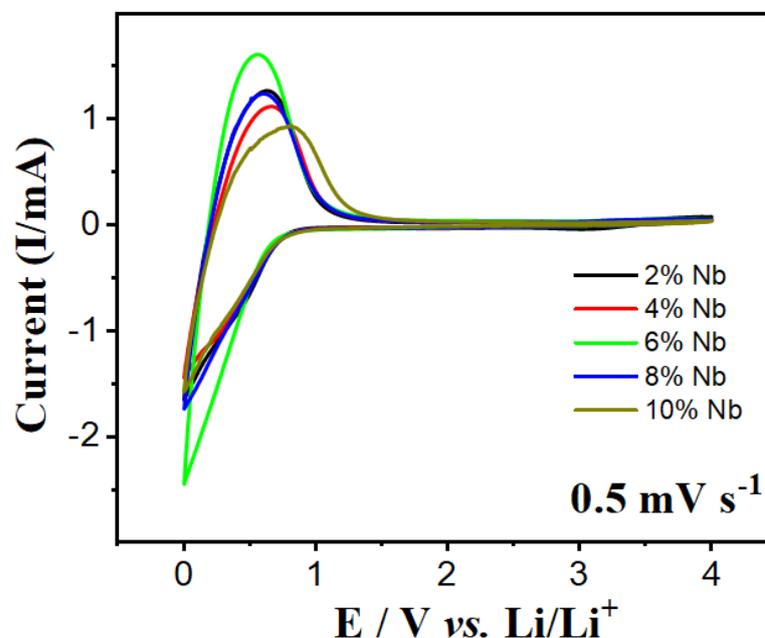
Quando aumentamos a densidade corrente para 1 A/g apenas a amostras modificada com 4% Nb mantem valores significativos de capacidade específica (1103 mAh/g) ao longo dos 10 ciclos sem perda da capacidade específica, a Tabela 9 sumariza os resultados obtidos e as respectivas densidades de corrente utilizadas após os 10 ciclos.

Tabela 9 - Sumário dos resultados de capacidade específica para as amostras modificadas de 2% a 10% de Nb

Amostra		Capacidade específica (mAh/g)		
		Densidade de corrente	Densidade de Corrente	Densidade de Corrente
		0.5 A/g	1.0 A/g	2.0 A/g
F₁	2% Nb	914 mAh/g	269 mAh/g	2 mAh/g
F₂	4% Nb	1811 mAh/g	1103 mAh/g	214 mAh/g
F₃	6% Nb	997 mAh/g	85 mAh/g	-
F₄	8% Nb	1087 mA/g/h	6 mAh/g	-
F₅	10% Nb	24 mAh/g	-	-

A **Figura 51** apresenta a voltametria cíclica obtidas para as amostras estudadas, podemos observar que a maior densidade de carga se encontra em valores abaixo de 1.5 V vs. Li/Li⁺ sendo que nenhum pico evidente em perfis catódicos (< 2.0 V) foi observado em nenhuma série estudada, vale notar que a maior corrente de pico obtida é justamente referente ao material modificado com 4% Nb

Figura 51 - Voltametria cíclica para as amostras de V_2O_5 modificadas com 2% Nb (preto), 4% Nb (vermelho), 6% Nb (verde), 8% Nb (azul) e 10% (dourado)

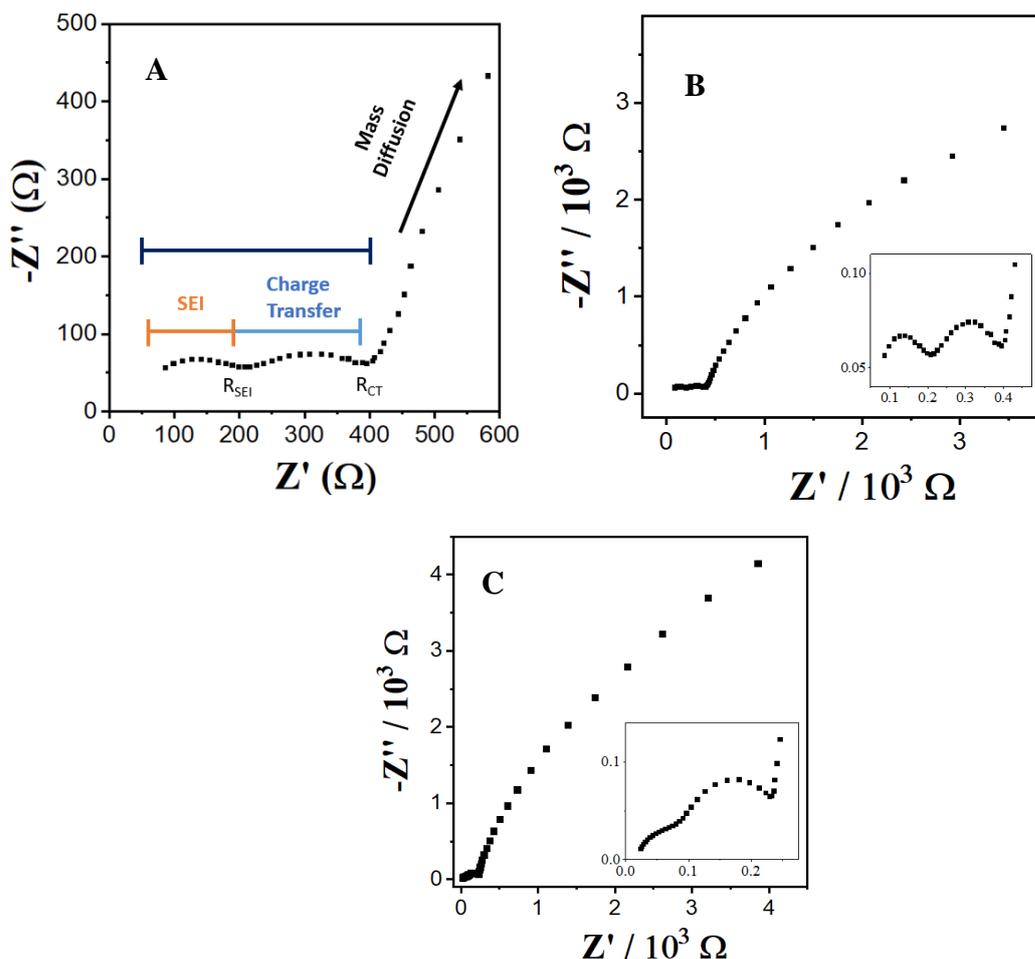


5.1.13 Espectroscopia de impedância eletroquímica:

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada entre 0.001 Hz -10 kHz com amplitude de 1 mV, o potencial aplicado foi inferior a 1.0 V para que fosse possível identificar diferentes mecanismos cinéticos envolvidos nas reações de transformação descritas previamente. A **Figura 52** apresenta o espectro obtido para a amostra modificada com 4% Nb, os espectros referentes as outras amostras da série podem ser encontradas na Informação Suplementar.

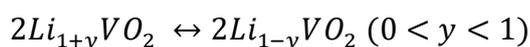
Podemos observar claramente a formação de dois semicírculos em altas frequências (região ampliada na **Figura 52b**), tradicionalmente o primeiro semicírculo corresponde a formação da SEI e a transferência de carga associada a este componente, o segundo semicírculo está associado a transferência de carga e a formação de dupla camada do material eletroativo, podemos observar que há uma clara distinção entre os dois processos este perfil é um bom indicativo de que não há reações predatórias entre a SEI e o material eletroativo

Figura 52- . Espectroscopia de impedância eletroquímica EIS para a amostra de feltro + V_2O_5 4%Nb **a,b)** pós processo de ciclagem e **c)** durante o primeiro ciclo de descarga



A não linearidade entre Z'' e Z' no pico dos semicírculos está associado a não homogeneidade da superfície, o que é esperado para eletrodos com arquitetura 3D em fibras de carbono, uma vez que a distribuição do material não é homogênea ao longo de toda a superfície; para a amostra analisada temos que o $R_{SEI} = 199 \Omega$ e a $R_{CT} = 190 \Omega$, os valores encontrados estão próximos aos reportados na literatura(123). O perfil linear após aos semicírculos estão associados ao transporte de massa e as constantes de difusão entre a superfície do eletrodo e o material eletroativo. A figura 19c apresenta o EIS durante o primeiro ciclo de descarga, nela é possível identificar que o semicírculo atribuído a camada entre o material eletroativo e o eletrólito (SEI) ainda não é bem formada mas que se forma durante este primeiro ciclo e segue estável durante os 10 ciclos analisados (vide a diferença entre **Figura 52b** e **Figura 52c**), além disso o segundo semicírculo associado a transferência de carga já é bem proeminente e com valores próximos ao vistos na **Figura 52b** (200Ω durante o primeiro ciclo e 190Ω após os 10 ciclos) isto indica que mesmo durante o primeiro ciclo as reações de conversão entre as espécies de $Li_3V_2O_5$ ocorrem simultaneamente com a formação da SEI.

Como não há o surgimento de nenhum outro semicírculo durante os ciclos e a R_{CT} observada ao longo dos 10 ciclos estudados ser estável (sofre pouca variação) acreditamos que o mecanismo proposto por Yan et al (123) para a reação durante os ciclos de carga e descarga após a formação da SEI seja a mais adequada para explicar o comportamento anódico dos materiais de vanádio, assim temos que o processo pelo qual o material estudado armazena e distribui energia está relacionado com a equação:

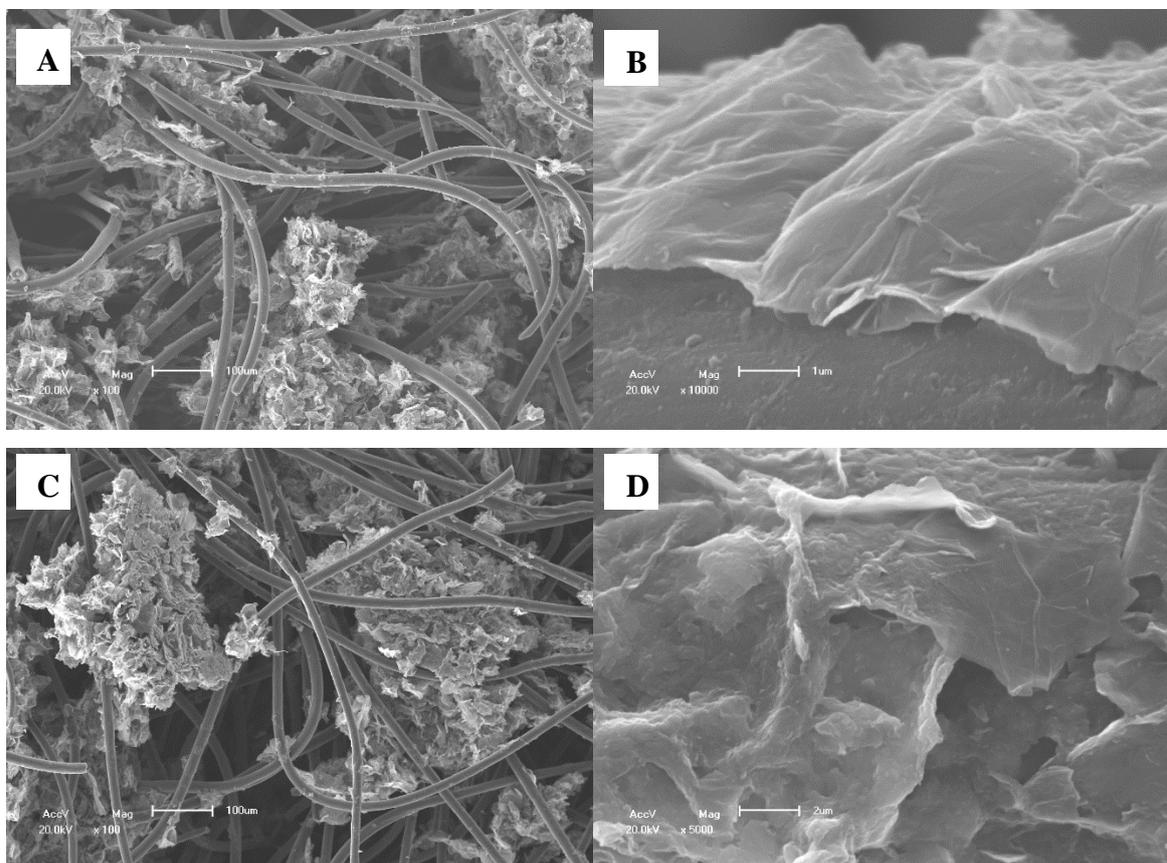


Sendo que as vacâncias criadas pelo nióbio no material inicial favorecem a saturação da fase ω - $Li_3V_2O_5$ resultando em uma maior estabilidade do processo e maior capacidade específica durante os ciclos.

Estabilidade do eletrodo:

Entre as principais discussões envolvendo as reações de conversão do vanádio está a formação ou não de vanádio metálico, caso isso ocorra o material deve passar por um imenso aumento no volume e por consequência o eletrodo deverá sofrer algum estresse mecânico, para avaliar microscopicamente as alterações ocorridas no eletrodo durante o processo de carga e descarga um eletrodo de feltro de carbono contendo 1.5 mg de V_2O_5 4% Nb foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura antes e após 20 ciclos de carga e descarga de 4 V até 0.05 V vs. Li/Li⁺ com 0.5 A/g de corrente gravimétrica, os resultados estão demonstrados na **Figura 53**

Figura 53 - Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo composto por feltro de carbono + V_2O_5 4% Nb **a,b)** antes do ciclos de carga e descarga **e c,d)** pós ciclos de carga e descarga

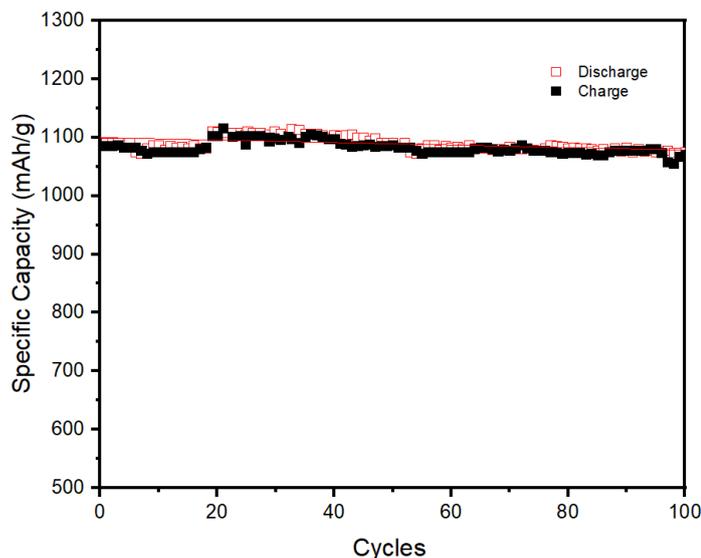


Como observado as amostras se organizam entre as fibras criando pontes entre sítios com outros aglomerados de material, embora o material não recobre totalmente a fibra é possível identificar um grau de adesão entre o substrato e o material eletroativo (**Figura 53** a e b), a morfologia do material tem um aspecto parecido com estruturas descritas como nanoflores de V_2O_5 (36,59,159). A formação de vanádio metálico causaria uma ruptura no segmento dos materiais e perturbaria significativamente a morfologia do recobrimento, este tipo de comportamento não é observado na amostra mesmo após os 20 ciclos (Figura 20 c e d) portanto não há indícios de formação de vanádio metálico ou de li metálico nas amostras analisadas.

5.1.14 Reprodutibilidade dos resultados otimizados:

Para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos 10 células compostas por feltro + 1.5 mg V_2O_5 4% Nb foram ciclados até 100 ciclos em correntes de 1 A/g, em seguida foi realizada a média das 10 células e os resultados das médias em cada ciclo está representado na figura abaixo:

Figura 54 - Média em cada ponto para 10 células contendo feltro + 1.5 mg V_2O_5 4%Nb ao longo de 100 ciclos



5.1.15 Conclusão parcial:

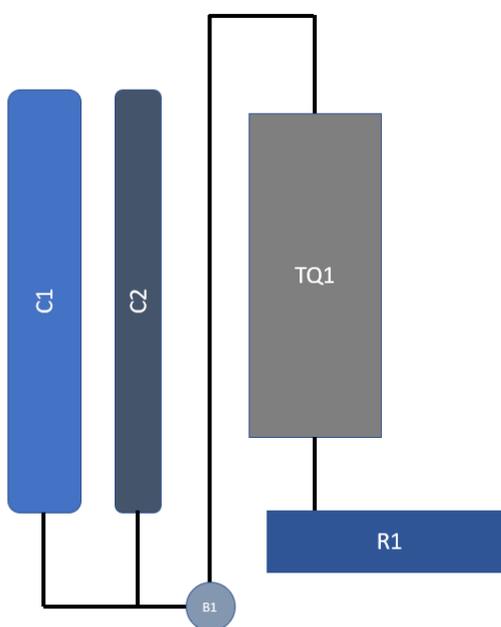
Neste trabalho apresentamos uma forma de explorar o comportamento anódico de óxidos de vanádio através das reações de conversão que ocorrem quando o material é submetido a baixos potenciais, apresentamos uma forma de modificar o material inicial com nióbio que além de criar vacâncias na estrutura favorece processos difusivos de íons-Li através do material aumentando a sua ciclabilidade, em seguida foi estudado a viabilidade deste material atuando como anodo em um eletrodo 3D binder-free baseado em fibras de carbono com o óxido incorporado na sua estrutura, o material estudado apresentou capacidade específica média de 1100 mAh/g quando submetido a correntes de 1 A/g e 1880 mAh/g quando ciclado com 0.5 A/g

5.2 UP-SCALE DO PROCESSO DE SÍNTESE

No primeiro momento o esquema geral para o aumento do processo de síntese está representado na **Figura 55**, inicialmente o arranjo foi programado para o preparo de 100 L de solução o que resulta em 200 g de material eletroativo. Neste esquema as letras indicadas representam:

- C1: coluna de troca iônica fortemente ácida para NaVO_3
- C2: coluna de troca iônica fortemente ácida para o oxalato de nióbio
- B1: bomba hidráulica para movimentar os precursores até o TQ1
- TQ1: Tanque com agitação mecânica para permitir o processo de polimerização e envelhecimento do precursor
- R1: Reservatório refratário de vidro no qual o gel envelhecido em TQ1 será seco

Figura 55 - esquema do sistema proposto para o aumento no processo de síntese de óxido de vanádio modificado com nióbio.

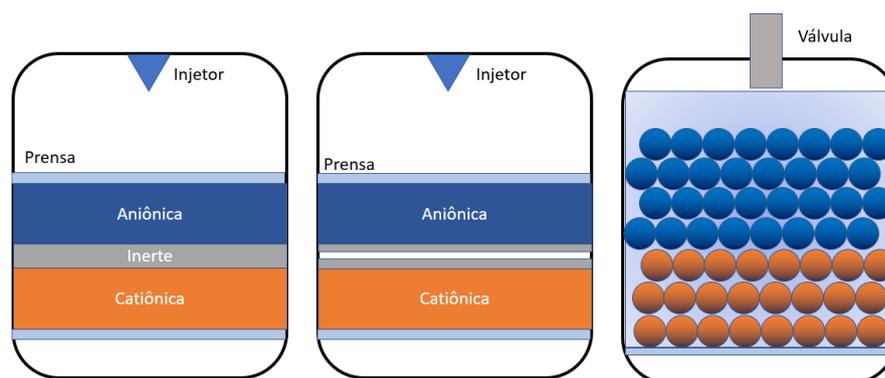


Após a secagem do material as escamas de V_2O_5 -4% Nb são raspadas do recipiente, lavadas com uma solução de 90% de etanol e seguem para o processo de ressuspensão e adesão ao substrato de carbono. A seguir serão descritas as principais variáveis estudadas em cada etapa para otimizar o processo de síntese.

5.2.1 Colunas de troca iônica:

O uso de colunas de troca iônica na indústria química em diversas aplicações, a mais comum é no tratamento de efluentes ou resíduos líquidos de linhas de produção de ácidos, bases e seus derivados, atualmente existem sistemas prontos e otimizados para cada tipo de aplicação, podemos citar os sistemas Triobed™, que é constituído de três tipos de resinas; tradicionalmente a parte superior do sistema é composto por resina aniônica e a parte inferior por resina catiônica, a divisão entre uma e outra é feita por uma resina inerte que possui tamanho de partícula maior que as resinas ativas para evitar a mistura dos componentes durante os processos de retrolavagem. Amberpack Sandwich™ usa uma resina ácida na parte superior e uma resina básica na parte inferior, diferente da Triobed a separação entre as duas resinas é feita por uma placa de bico, neste sistema, coletores individuais podem ser acoplados em cada seção (ácida ou base) para coleta do material de interesse em diferentes etapas do processo. Tripol™ é um sistema de coluna único desenvolvido pela Veolia, o sistema permite uma separação física do componente ácido do sistema o que melhora os processos de regeneração, um sistema similar foi desenvolvido pela Bayer e é comercializa com o nome de Multistep™, tradicionalmente esta coluna é composta por contas em solução o que permite a regeneração dos componentes in-situ através da eluição de um componente regenerador.

Figura 56 - Diferentes tipos de colunas de troca iônica a) Triobed™, b) Amberpack™ e c) Tripol™ e Multistep™

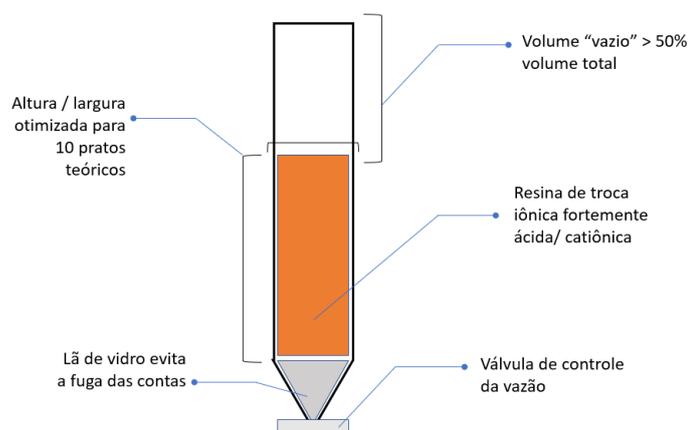


Autor: Rocha, J.V.B.R

Para o preparo do gel de V_2O_5 utilizado neste trabalho não é necessário a utilização de dois tipos de resina, como o objetivo da troca é a formação de ácido vanádico e a acidificação do oxalato amoniacal de nióbio, utilizamos em nosso sistema apenas resinas de natureza fortemente ácida ou catiônica

A relação entre a altura e a largura da coluna é fundamental para o bom desempenho do processo de troca iônica, esta relação dita o tempo de percolação do efluente pelo sistema mais também o número de pratos teóricos em cada estágio do processo. Para o aumento do processo de síntese as colunas de troca iônica foram montadas de acordo com a recomendação de cada fornecedor, tradicionalmente a relação entre altura e diâmetro é otimizada para se obter 10 pratos teóricos. Como as resinas diferem em constituição física, química, temperatura de operação, equivalência de troca e vida útil foram testadas 4 resinas comercialmente disponíveis: Amberlite Cationic Resin, Dowex 50x, Type I Merk e Lewatit Cationic, todas as resinas são constituídas de contas com tamanho entre 200 e 400 *mesh*. A **Figura 57** representa o esquema do sistema criado para o teste das resinas.

Figura 57 – Sistema de troca iônica montado para produção de V_2O_5 -x% Nb com capacidade de produção de 100 L de eluente



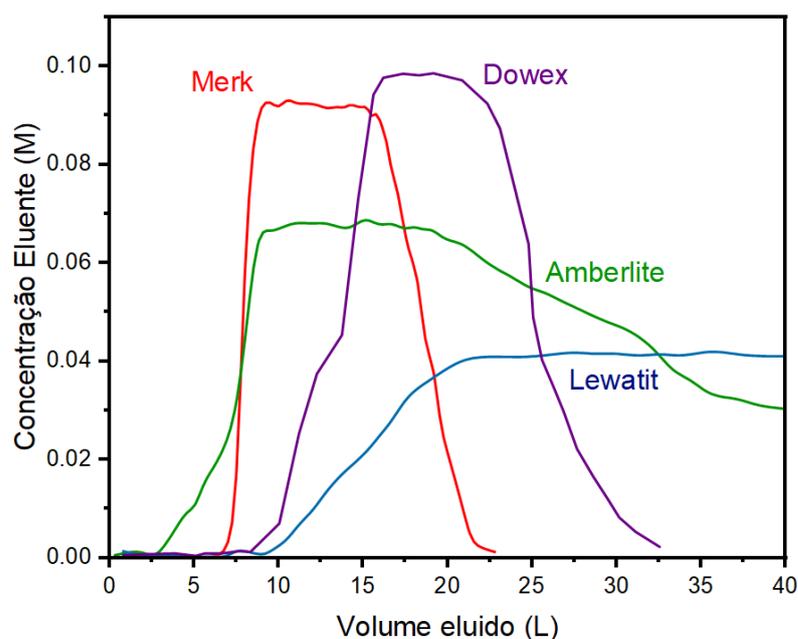
O objetivo deste teste é avaliar a capacidade de troca em grandes volumes, além disso garantir que a concentração do eluente se mantenha constante ao longo de todo processo, por fim avaliar a capacidade de regeneração do sistema minimizando ao máximo o uso de água e ácido para o acondicionamento, para isso 500 g de cada resina (em processos separados) foram colocadas no esqueleto da coluna, em seguida a coluna foi preenchida com água para lavagem inicial e empacotamento das contas, esta primeira lavagem foi realizada até que o eluente fosse límpido e com pH=7

5.2.2 Pré-condicionamento:

Tipicamente as colunas utilizadas nestes ensaios já vem previamente condicionadas na forma ácida, entretanto para garantir o bom desempenho do sistema 20 L de solução 0.1 M foi percolado pela coluna, em seguida o sistema foi lavado com água em quantidade suficiente para que o pH retornasse a valores próximos a 7

Antes de passar para a produção dos 100 L o teste inicial foi realizado com 10 L de solução NaVO_3 0.1 M, a solução foi adicionada a coluna e a válvula de saída foi ajustada para 1 ml/s resultando em um tempo de residência de 2,7 horas (da entrada da espécie no topo da coluna até a saída), a cada 500 ml eluido a concentração de vanádio era estimada por titulação com KMnO_4 , os resultados estão representados na **Figura 58**

Figura 58 - Concentração de VO_3^- vs. volume eluido em diferentes resinas de troca iônica.



As resinas Merk Type 1 e Dowex 50x apresentaram resultado dentro do esperado, com volume eluido e concentração bem distribuído entre cabeça (10% iniciais), corpo (80% volume total) e cauda (10%) com performance satisfatória para a aplicação em estudo, as resinas Amberlite Cationic e Lewatit Cation Exchange não atingiram a concentração desejada e o volume eluido é arrastado para valores maiores que 40 L. A concentração inicial da solução é extremamente importante para o processo auto-catalítico que passa o ácido vanádico até a formação do gel de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, baixas concentrações de vanádio resultam em um processo mais demorado além de que a inconstância da concentração do eluido atrapalha a relação entre V:Nb uma vez que a

mistura é realizada tomando o volume de cada eluido para produção do gel modificado. Para confirmar os resultados descritos uma alíquota de 100 ml do eluente de cada coluna foi deixado para envelhecimento a fim de se estabelecer se algum processo favorece ou não a formação do gel, para este ensaio as alíquotas de 100 ml tiveram o seu pH medido e em seguida 100 μ L de HCl concentrado foi adicionado a cada alíquota, o meio foi homogeneizado e deixado envelhecer em temperatura ambiente, a formação do gel é caracterizada pela mudança de cor da solução para vermelho escuro com turvamento parcial do meio, os resultados estão descritos na tabela abaixo

Tabela 10- Correlação entre a resina utilizada, o pH do eluente o tempo até a polimerização do precursor

Resina Utilizada	pH eluente	Tempo
Merck Type 1	2	2 dias
Dowex 50x	2	4 dias
Amberlite Cation Exchange	3	13 dias
Lewatit Cationic	5	Não houve polimerização

Embora o método visual seja intrinsecamente empírico e não fornece de fato qual o grau de polimerização do gel ele é suficiente para que o preparo do material modificado siga sem deformações na relação entre Nb:V, o eluente percolado na resina da Merck Type 1 sofreu a alteração de cor em menor tempo, seguido da Dowex 50x, Amberlite Cation Exchange e por fim o material eluido na coluna Lewatit Cationic não sofreu alteração na sua coloração

A diferença no tempo de polimerização dos eluidos em diferentes colunas está associado a própria natureza da coluna, embora seja difícil obter informações sobre a composição exata dos materiais que constituem cada uma das resinas (os componentes são protegidos por patente e segredo industrial) geralmente elas são constituídas de polímeros sulfônicos, assim podemos assumir que a resina Merck Type 1 contribui com o processo de polimerização por possuir um ambiente mais ácido embora nenhuma alteração no pH do eluente tenha sido observada.

Com base nestas informações a resina utilizada para os ensaios que seguem foi a Merck Type 1, tanto para a troca de NaVO_3 como para a acidificação do oxalato amoniacal de nióbio.

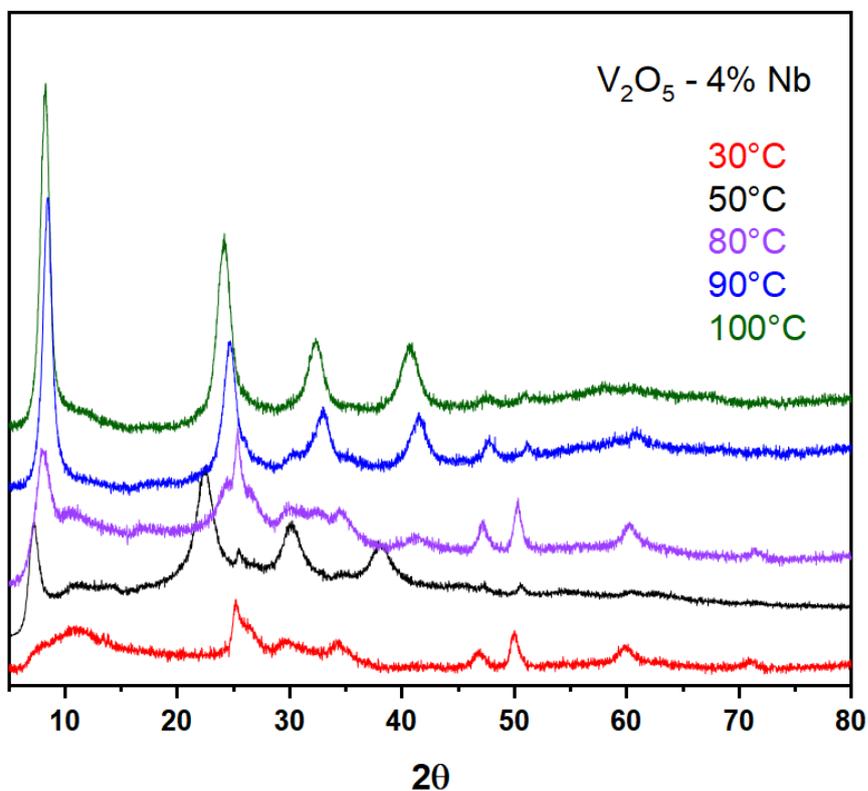
5.2.3 Efeito da temperatura de secagem:

Seguindo o esquema representado na **Figura 55**, 10 L de solução NaVO_3 1.0 M foram eluidos na coluna C1 e 1 L de oxalato amoniacal de nióbio 1.0 M na coluna C2, a válvula de saída foi ajustada para que a relação entre o volume eluido de VO_3^- e o oxalato amoniacal fosse de 4% (10 ml VO_3^- : 4 ml, de Nb, por exemplo) a mistura é homogeneizada previamente em um recipiente e uma bomba leva a mistura até um tanque (TQ1) onde 1 mL de HCl são adicionados para cada 1.0 L da solução de vanádio + oxalato a 4%. Esta solução é agitada mecanicamente por 48 horas para que ocorra o processo de gelificação dos precursores, após esse período todo o volume contido no reservatório (TQ1) é despejado um refratário de vidro levado para secagem.

Cinco diferentes temperaturas de secagem foram estudadas, 30°C, 50°C, 80°C e 100°C, o objetivo deste estudo não é apenas otimizar o tempo de produção do material, mas sim identificar se a temperatura na qual o gel é seco influencia diretamente na estrutura do material final que, por consequência, irá influenciar diretamente na resposta eletroquímica do eletrodo feito com este material. A **Figura 59** apresenta os difratogramas obtidos para as amostras secas nas referidas temperaturas; a primeira alteração significativa que pode ser observada é que quando seco a 30°C (linha vermelha) o gel não forma a estrutura lamelar previamente descrita ao invés disso é possível observar um certo grau de amorfização especialmente em valores abaixo de $2\theta=20^\circ$. A partir de 50 °C notamos o perfil lamelar emergir e se intensificar com o aumento da temperatura, um aspecto interessante de se notar é o deslocamento do pico próximo a $2\theta=7.5^\circ$ referente a fase (1 0 0) que dita a distância interlamelar das camadas de V_2O_5 o aumento da temperatura causa um deslocamento a direita (para valores maiores) indicando uma redução no espaçamento d, ou seja, uma redução na distância interlamelar.

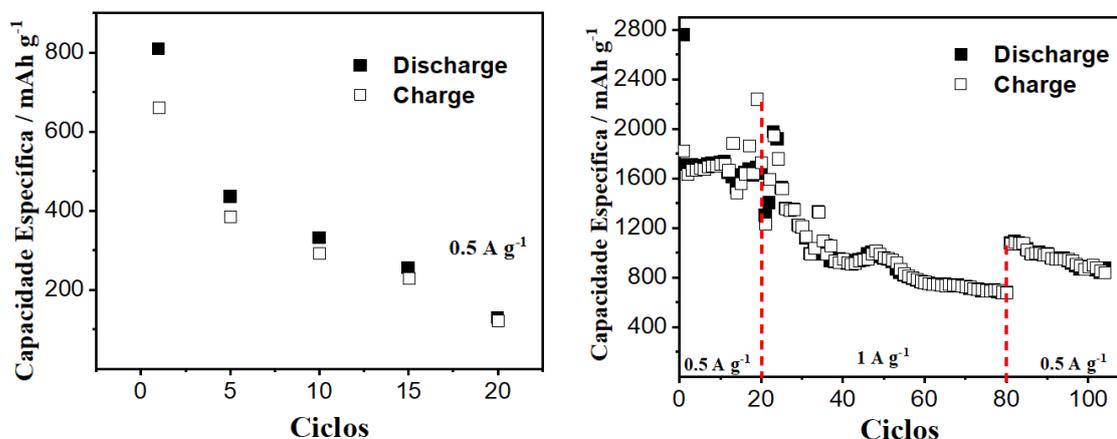
Classicamente esta distância está associada a quantidade de moléculas de H_2O intercaladas nas lamelas formando a dita estrutura $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde o valor de n pode variar de 0.6 até 2.2 dependendo o método de síntese utilizado, assim podemos concluir que o aumento da temperatura reduz o número de moléculas nas lamelas do óxido e favorece a estrutura conferindo maior cristalinidade ao material. Esta informação é importante pois em aplicações envolvendo reações com membros da Família 1A (Li, Na, K...) dado o grau de reatividade dos metais alcalinos com H_2O formando os seus referidos óxidos. Maiores valores de temperatura não foram aplicados pelo risco da perda do perfil lamelar e formação de núcleos de óxido de nióbio que não estejam integrados a estrutura do polímero.

Figura 59 - Difratoograma obtido para as amostras de V_2O_5 -4%Nb secos em diferentes temperaturas



Para confirmar a dependência da estrutura frente a propriedade eletroquímica uma célula contendo o material seco a 30 °C e 90 °C foram submetidas a ciclos de carga e descarga nas mesmas condições descritas previamente. Como representado na **Figura 60a** amostra seca a 30°C apresenta perda significativa logo nos primeiros 20 ciclos chegando a valores próximos de 100 mAh/g mesmo em correntes baixas (0.5 A/g) enquanto a amostra seca a 90 °C apresentada na **Figura 60b** possui consegue entregar até 1600 mAh/g nos primeiros 20 ciclos com eficiência faradáica próxima a 100% após o primeiro ciclo, em seguida mesmo com correntes de 1 A/g a amostra consegue manter valores de 800 mAh/g ao longo de 60 ciclos.

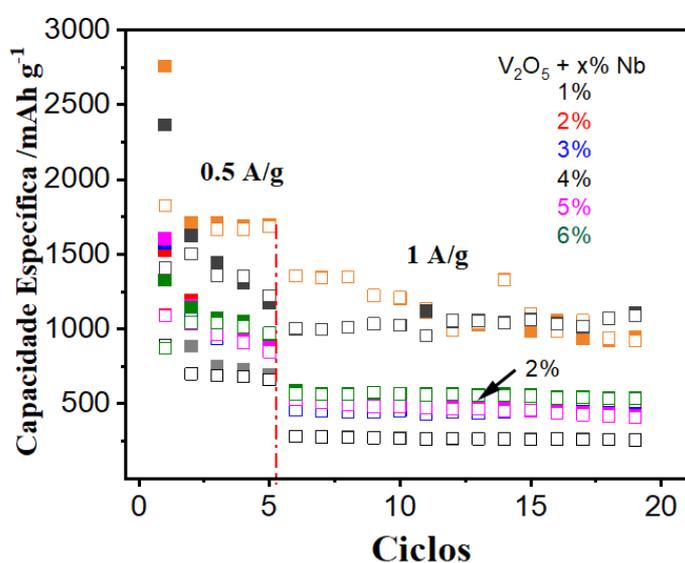
Figura 60 - Curvas de carga e descarga obtidas para o material de V_2O_5 -4% Nb secos a a) 30°C e b) 90°C



5.2.4 Efeito de possíveis desvios de concentração:

Para avaliar o efeito de possíveis desvios na concentração do modificante no material final foram preparadas amostras de V_2O_5 contendo 1% Nb, 2% Nb, 3% Nb, 4% Nb, 5% Nb e 6% Nb através do mesmo método previamente descrito, em seguida 1.0 mg do material foi depositado em fibra de carbono e submetido a ciclos de carga e descarga inicialmente a 0.5 A/g nos ciclos iniciais para garantir uma boa formação da SEI e dos possíveis intermediários previamente discutidos, após 5 ciclos a corrente foi aumentada para 1.0 A/g por 15 ciclos, os resultados estão representados na Figura 61. Os valores de capacitância específica são altamente afetados mesmo com desvios marginais (3% Nb e 5% Nb) caindo para valores próximos 500 mAh/g frente a 1091 mAh/g para o material modificado com 4% Nb, estes resultados além de enfatizarem a importância da concentração correta de modificante na estrutura chama a atenção para que haja um controle rígido no preparo do material.

Figura 61 - Curvas de carga e descarga para amostras de V_2O_5 modificadas com diferentes concentrações de nióbio



V_2O_5	Cap. Específica
% Nb	(mAh/g) a 1.0 A/g
1%	250
2%	474
3%	475
4%	1091
5%	600
6%	554

5.2.5 Carga do material eletroativo no substrato:

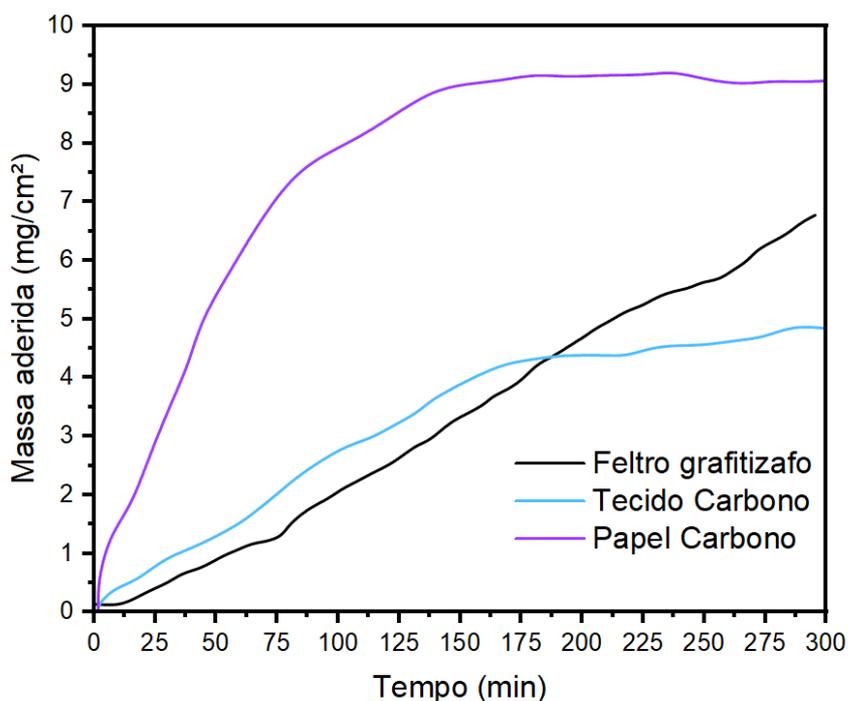
Uma vez sanadas as variáveis referentes ao processo de síntese, temperatura de secagem e desvios na concentração de modificante o próximo passo foi avaliar a influência da carga de material eletroativo no substrato, este parâmetro é o local “onde morrem os sonhos” é possível encontrar na literatura valores colossais de capacidade específica para diversos óxidos de metais de transição(78,79,121) baseado tanto em fenômenos de intercalação como em fenômenos de conversão (112–115) (o caso aqui estudado efetivamente) entretanto uma parte destes resultados são obtidos utilizando nanofilmes ou taxas de recobrimento bem baixas (abaixo de 1mg de material eletroativo), embora estes estudos sejam fundamentais para desenvolvimento tecnológico elucidando mecanismos de conversão e armazenamento de energia e mostrando a comunidade científica novos materiais de interesse, as aplicações industriais na confecção de dispositivos como baterias e capacitores exige que o material mantenha os bons valores de capacitância em taxas de recobrimento entre 10 mg/cm² a 100 mg/cm², sendo este último o preferencial por poder ofertar um maior adensamento da célula final. Desta forma estudamos o aumento gradual da carga de material eletroativo no substrato de carbono (feltro grafitizado). Até o momento o material eletroativo era depositado por gotejamento no substrato, entretanto este processo é viável quando o eletrodo possui dimensões inferiores a 7 mm de diâmetro, para produzir eletrodos com maior área não seria viável tecnologicamente gotejar quantidades iguais

ao longo de um substrato com, por exemplo, 10 cm x 5 cm. O método utilizado para a adesão ao substrato a partir deste ponto foi a imersão do substrato em um banho com o material eletroativo (V_2O_5 -4% Nb) ressuspenso.

Entretanto fibras de carbono são naturalmente hidrofóbicas enquanto o material eletroativo não forma uma suspensão em solventes orgânicos, desta forma primeiramente o feltro de carbono foi imerso em uma solução 50:50 etanol: H_2O para quebra da hidrofobicidade e em seguida submerso no banho com o material eletroativo; para os ensaios foram utilizados feltros de carbono com dimensão de 5 cm x 7 cm previamente cortados e limpos em banho sônico

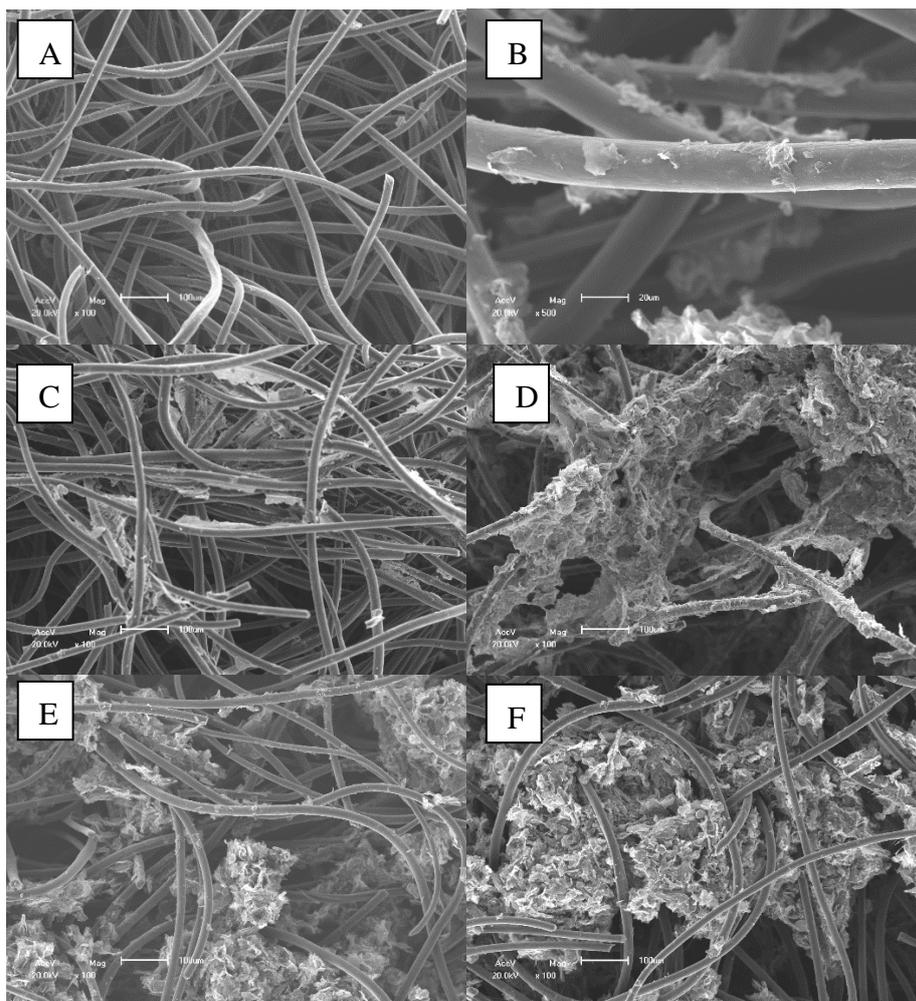
A suspensão de material eletroativo foi preparada adicionando 10 g/L de V_2O_5 - 4% Nb em H_2O ultrapura, esta solução foi deixada em banho ultrassônico por 15 minutos e agitada magneticamente por mais 15 minutos para garantir que não haja a formação de grânulos ao longo do banho e que todo o material fica homogeneamente suspenso. O feltro foi submerso no banho por diferentes tempos em seguida foi seco a $90^\circ C$ e pesado para avaliar a massa de material que foi aderida as fibras, a **Figura 62** mostra a correlação entre o tempo e a quantidade de matéria aderida ao substrato; embora não pudessem ter sido testadas eletroquimicamente substratos como tecido de carbono e papel grafitizado também tiveram sua adesão testada

Figura 62- Gráfico da correlação entre massa eletroativa aderida ao substrato vs. o tempo de imersão no banho



A quantidade de massa aderida ao substrato foi bem inferior ao esperado, nos 300 minutos analisados apenas 6 mg/cm² de material eletroativo foram aderidos as fibras, a pesagem foi realizada a cada 25 minutos e cada imersão o feltro era rotacionado para garantir maior homogeneidade do material. Podemos identificar também uma diferença no perfil de adesão quando outros substratos são utilizados, o papel de carbono alcançou os melhores resultados e parece ter a adesão limitada a própria saturação da superfície exposta enquanto o tecido de carbono tem um perfil parecido com o feltro mas alcança a saturação da superfície em valores bem menores que o do feltro e do papel grafitizado. Uma possível justificativa para a baixa adesão do material eletroativo ao feltro é, além da característica hidrofóbica das fibras, a própria estrutura tridimensional do material e o grau de absorção de cada fibra individualmente, a **Figura 63** ilustra a morfologia do material em algumas taxas de recobrimento.

Figura 63- Microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos contendo a) 0.1 mg/cm² V₂O₅, b) 1 mg/cm², c) 2 mg/cm², d) 4mg/cm², e) 5mg/cm² e f) 8 mg/cm²



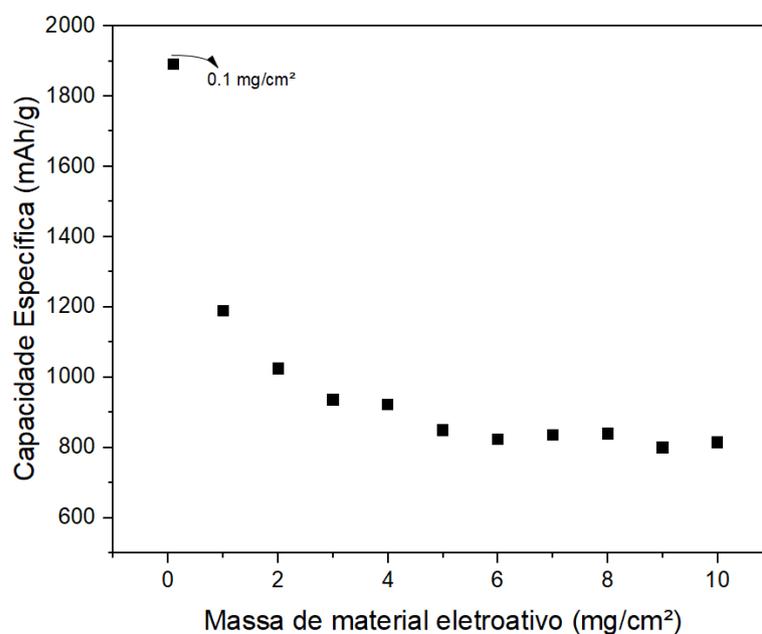
Para avaliar a reprodutibilidade dos resultados eletroquímicos frente ao aumento da carga de material eletroativo foram preparados eletrodos de feltro de carbono + V₂O₅-4%Nb com carga

de 0.1mg/cm^2 até 10mg/cm^2 , estes eletrodos foram submetidos a 20 ciclos de carga e descarga galvanostática com corrente de 1 A/g e os resultados estão representados na **Figura 64**. Embora o material perca mais de 50% da capacidade específica quando a massa de material eletroativo aumenta acima de 5 mg/cm^2 os valores seguintes estabilizam ao redor de 850 mAh/g o que, mesmo com a queda significativa, é mais que o dobro do que a grafite consegue entregar (372 mAh/g).

Diversos fatores estão associados a perda de capacidade específica com o aumento da massa de material eletroativo, dentre eles podemos citar os que possivelmente se aplicam no material em questão

- Menor disponibilidade de sítios favoráveis a reação devido a aglomeração (sítios mais internos)
- Aumento da resistência devido a maior participação do óxido metálico na resistência total
- Maior possibilidade de formação de reações predatórias e fases irreversíveis
- Maior formação de grânulos que dificultam a difusão de íons-Li na estrutura
- Menor interação entre a fibra e o substrato dificultando a difusão eletrônica

Figura 64 - Correlação entre a capacidade específica (mAh/g) e o aumento da massa de V_2O_5 -4% Nb no substrato



5.2.6 Conclusões parciais:

O material estudado é capaz de ofertar significativa capacidade específica (850 mAh/g) mesmo com o aumento gradual da carga de material eletroativo, além disso os procedimentos de síntese

em maior escala e a influência da temperatura na secagem do material foram avaliados e otimizados; o processo de adesão do material eletroativo a fibra precisa ser otimizado pois a técnica utilizada não é capaz de oferecer valores acima de 10mg/cm^2 mesmo após muitas horas. Fica evidente a dependência de um controle rígido da quantidade de nióbio (modificante) e dos parâmetros de secagem e armazenamento do material para que o mesmo apresente um desempenho eletroquímico adequado e reprodutível

A solução aqui apresentada faz parte de um conjunto de tecnologias que está em desenvolvimento com auxílio do CNPq e SEBRAE sobre a coordenadoria do próprio autor, além de um projeto PIPE-FAPESP no qual o referido atua como pesquisador principal; englobam no projeto outras tecnologias baseadas em diferentes óxidos como Mn_3O_4 , $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-x\% Mo}$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ associadas a fibras de carbono como feltros, tecidos e papéis grafitizados que dispensam o uso de aglutinantes e aditivos de condutividade elétrica; é esperado que no prazo do projeto (24 meses) as tecnologias desenvolvidas, a aqui descrita inclusive, alcancem maturidade comercial e possam integrar as soluções para armazenamento de energia com tecnologia nacional

5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MNOX-NBOX E AVALIAÇÃO INICIAL DA VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DESTES COMPÓSITOS EM SISTEMAS DE ARMAZENAMENTO/PRODUÇÃO DE ENERGIA

5.3.1 Síntese do composto:

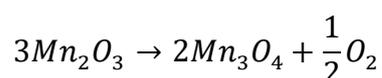
Para síntese do composto 80 ml de uma solução 0.1 M de $MnCl_2$ foram homogeneizados com 20 ml de oxalato de nióbio acidificado, em seguida 10 ml de Na_2CO_3 a 0.1 M foram adicionados a mistura; a seguir uma solução de 0.1 M de NH_4OH foi adicionada lentamente, gota-a-gota até a formação de uma suspensão esbranquiçada. A suspensão foi mantida em agitação constante por 4 horas em $90^\circ C$ até que a suspensão assumisse uma coloração marrom, a seguir a suspensão foi transferida para um reator hidrotérmico e deixada a $120^\circ C$ por 24 horas e deixado resfriar em temperatura ambiente até $30^\circ C$. Para efeito de comparação uma amostra foi preparada sem a adição de nióbio, mas seguindo os mesmos procedimentos previamente descritos

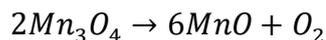
O precipitado foi coletado por filtração simples e lavado com H_2O e etanol até que o pH do filtrado fosse 7,0

Este precipitado foi seco em estufa a $50^\circ C$ e em seguida colocado em barcas de alumina para tratamento térmico em forno tubular com rampa de aquecimento de $2^\circ C/min$ até $600^\circ C$ com patamar de 900 minutos, o gás de arraste utilizado foi nitrogênio com vazão de $2ml/min$. Após a o resfriamento o material foi coletado, macerado e seguiu para as análises a serem descritas

5.3.2 Resultados e discussões:

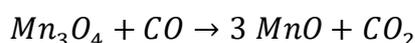
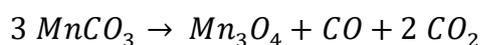
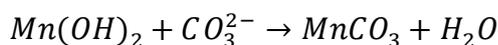
A **Figura 65** apresenta o difratograma obtido para as amostras modificadas com nióbio e sem a adição de nióbio tratadas a $900^\circ C$ em atmosfera de nitrogênio, ambas as amostras apresentam uma mistura de fases entretanto com componentes diferentes, para a amostra de MnO_x sem adição de nióbio é possível identificar fases referentes a MnO (cubico) em $2\theta = 34,4^\circ; 40,6^\circ; 58,6^\circ; 70,4^\circ$ e $74,0^\circ$ e fases de Mn_3O_4 (Hausmanita) em $2\theta = 17,8^\circ; 28,8^\circ; 32,7^\circ; 44,5^\circ; 50,7^\circ; 58,3^\circ; 59,8^\circ$ e $64,6^\circ$. A intensidade relativa das fases de MnO são maiores que as intensidades de Mn_3O_4 o que indica que há no composto uma maior quantidade do óxido de Mn^{2+} que do óxido com valência mista Mn_3O_4 , na literatura podem ser encontrados diversos mecanismos de conversão entre as espécies de MnO , Mn_2O_3 e Mn_3O_4 (160–162) tipicamente, a correlação entre as fases se dá pelas equações:





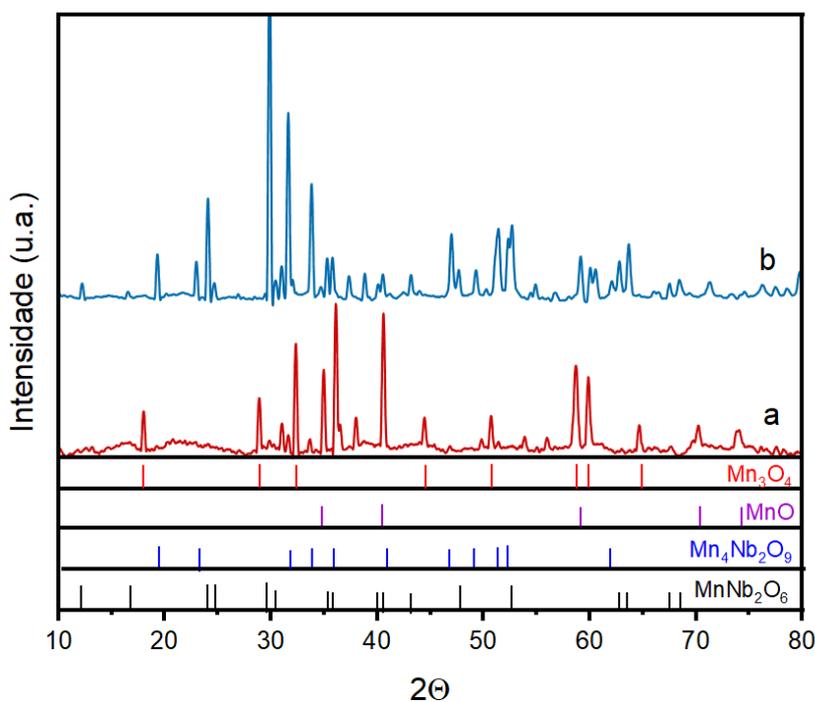
Entretanto a primeira parte desta conversão foi descrita para reações que ocorrem entre 800°C e 1060°, sendo que a segunda etapa (formação de MnO) foi reportada acima de 1460°C (163) em atmosfera de nitrogênio.

Os experimentos de TGA/DSC Figura 66a demonstram dois processos exotérmicos próximos a 300°C e um processo, também exotérmico, mas de menor intensidade acima de 400°C, considerando a maior intensidade relativa das fases de Mn₃O₄ e o ambiente reacional utilizado para preparo do precursor assumimos que as etapas mais prováveis para a formação dos óxidos se dá por:



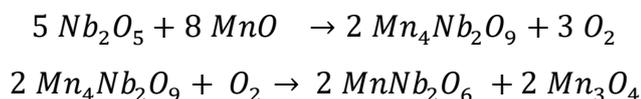
Este mecanismo é próximo ao descrito para sistemas reacionais hidrotérmicos com espécies de Mn²⁺ e glicerol (164) e corrobora com os fenômenos vistos nas curvas de TGA/DSC

Figura 65 - Difratomogramas para as amostras a) sem nióbio e b) modificado com nióbio tratadas termicamente a 900°C



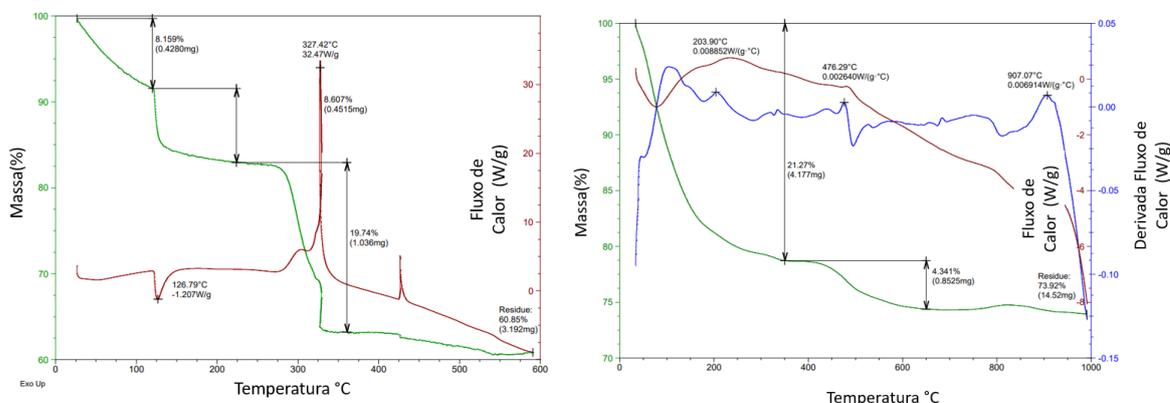
A amostra contendo oxalato de nióbio possui um perfil bem distinto com fases referentes a Mn₄Nb₂O₉ em 2θ = 19,25°; 22,9°; 30,9°; 33,7°; 34,6°; 49,2°; 51,3° e 62° e a MnNb₂O₆ com as fases mais proeminentes em 2θ = 12,2°; 29,7°; 40,0° 67,2° e 68,0°. Analisando as intensidades relativas é possível assumir que há uma maior quantidade de MnNb₂O₆ que Mn₄Nb₂O₉,

infelizmente não há muitas informações na literatura sobre possíveis mecanismos de reação entre as fases de $\text{NbO}_x\text{-MnO}_x$, na realidade o próprio TGA/DSC (**Figura 66b**) mostra que a conversão não é tão trivial e envolve mais de uma etapa, de forma geral podemos assumir a seguinte equação como uma descrição geral do sistema



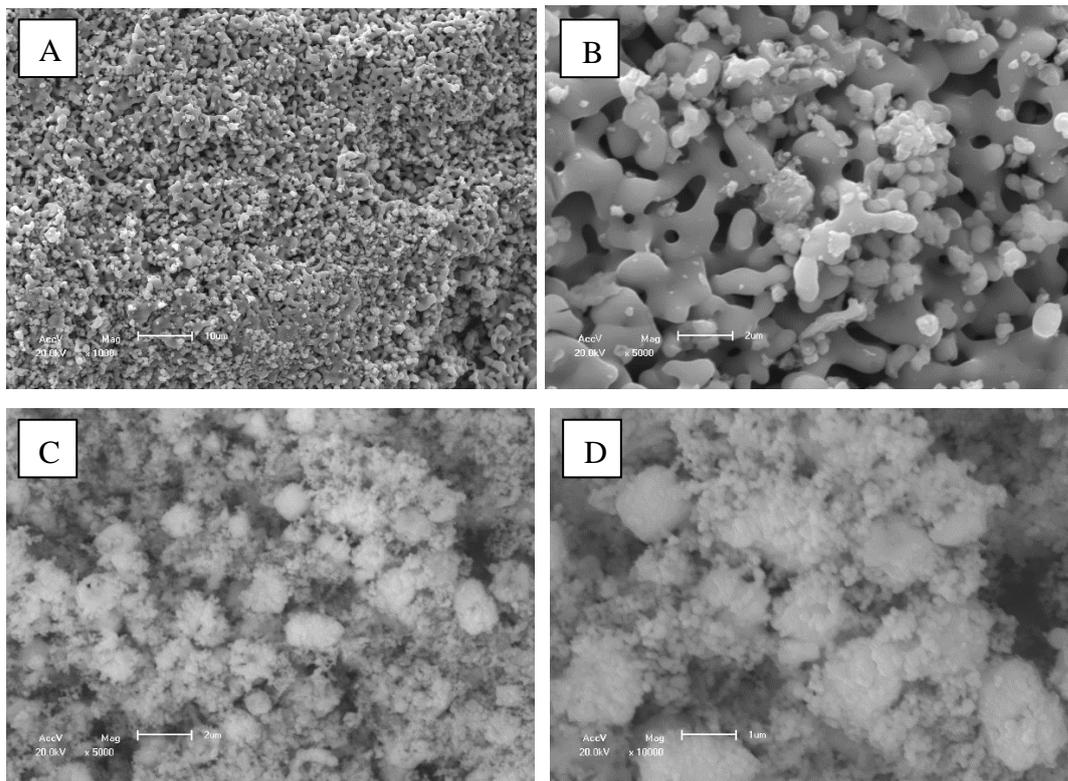
Sendo que a primeira etapa em temperatura inferiores abaixo de 500°C e a segunda etapa ocorre em 600°C e pode sofrer a conversão completa em temperaturas superiores a 650°C . Classicamente as columbitas possuem síntese descritas em temperaturas maiores que 900°C até 1600°C (84,101,105) e atualmente há um esforço para reduzir estes parâmetros uma vez que as columbitas tem sido investigadas como possíveis candidatos a ânodos em células íons-Li de alto desempenho (165)

Figura 66 - TGA/DSC em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para as amostras a) MnO_x e b) $\text{MnO}_x - \text{NbO}_x$



A **Figura 67** apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de a,b) MnO_x e c,d) $\text{MnO}_x\text{-NbO}_x$, inicialmente é possível identificar um alto grau de agregação nas duas amostras sendo que as amostras de MnO_x (a,b) formam uma rede integrada com regiões, aparentemente, sinterizadas, esta característica confere ao material a formação de poros com tamanho médio de $1\mu\text{m}$ (vide **Figura 67b**).

Figura 67 – Microscopia eletrônica de varredura para as amostras **a,b)** MnO_x e **c,d)** $\text{MnO}_x\text{-NbO}_x$



Já a amostra contendo nióbio (c,d) é formada por um agregado de partículas nanométricas sem morfologia devida com tamanho médio inferior a 500 nm não foi possível identificar áreas integradas ou interconectadas como as observadas nas amostras de MnO_x entretanto o tamanho médio das partículas é reduzido significativamente com a adição de Nb ao meio reacional.

Espectroscopia Raman:

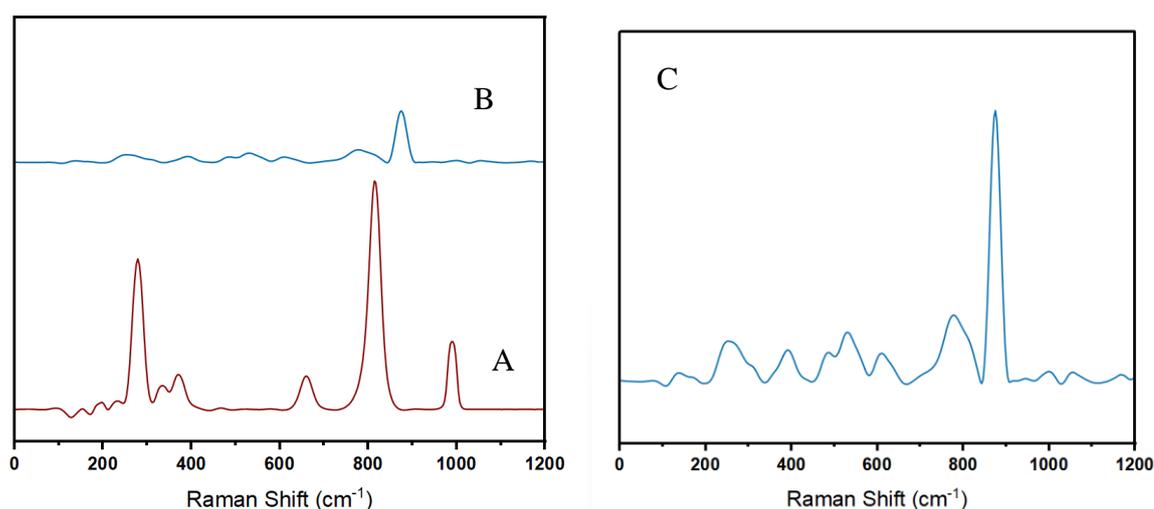
Associar os modos vibracionais ao espectro raman dos óxidos de manganês não é uma tarefa simples, os picos que aparecem nos espectros dependem fortemente das características magnéticas dos óxidos, especialmente para o Mn_3O_4 e $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_6$. A **Figura 68a** apresenta o espectro para a amostra de MnO_x e os picos presentes em 659 cm^{-1} e 376 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais da ligação Mn-O no espinélio Mn_3O_4 (166,167), os picos presentes em 150 e 198 são associados ao MnO (166,168), os picos em 814 cm^{-1} e 988 cm^{-1} têm uma origem mais complexa e estão associados a dois fonons no modo LO+TO e dois fonons 2LO respectivamente (169,170).

O espectro de raman da amostra $\text{MnO}_x\text{-NbO}_x$ apresenta regiões bem assimétricas e sinais com menor intensidade relativa, a região abaixo de 200 cm^{-1} é oriunda da convolução dos picos referentes aos modos de estiramento das ligações Nb-O acoplado com o modo de dobra do O_c-Nb-O e o estiramento da ligação Mn-O e sua assimetria tem origem na vibração dos cations e

anios somados a deformação das cadeias octaédricas e tetraédricas(171), o pico em 394 cm^{-1} esta associado ao alongamento da ligação Nb-O e O-Nb-O em ambiente octaédrico e a ligação Mn-O em ambiente tetraédrico a sua assimetria está associado a deformação dos octaedros de NbO_6 ligados a MnO_4 tetraédrico(171), o pico em 530 cm^{-1} está relacionado ao estiramento da ligação Nb-O ao longo do eixo z (ou c) acoplado a movimento de dobra da ligação O-Nb-O no eixo x,y (ou a,b)(171–173), em 608 cm^{-1} o pico está associado ao acoplamento dos estiramentos das ligações Nb-O e Mn-O, o pico mais intenso em 875 cm^{-1} está associado ao estiramento da ligação Nb-O com o oxigenio em ambiente tetraédrico(171–173).

O pico em 800 cm^{-1} está associado a convulsão dos picos referentes ao estiramento da ligação Nb-O e Mn-O no material $\text{Mn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (172)

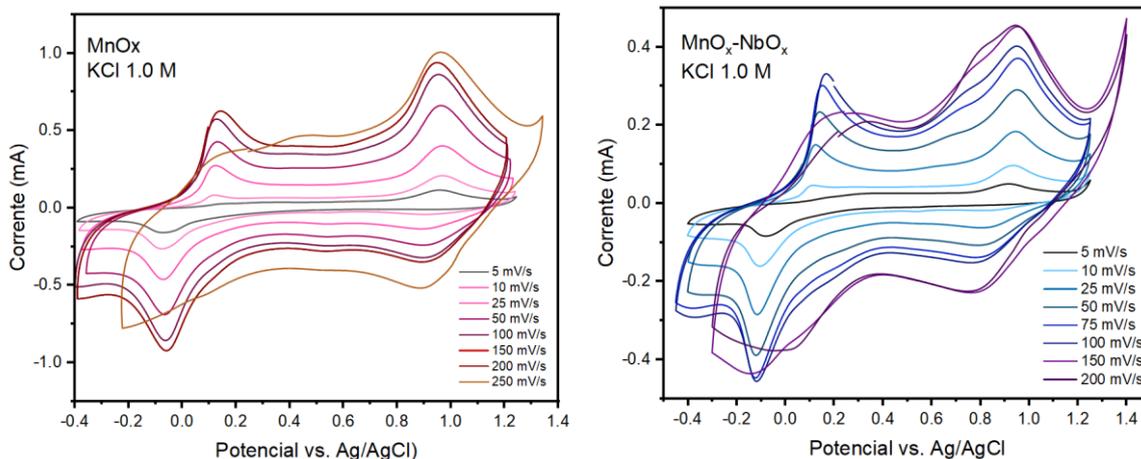
Figura 68 - Espectroscopia Raman para a) MnO_x , b) $\text{MnO}_x\text{-NbO}_x$ e c) Amplificação do espectro para $\text{MnO}_x\text{-NbO}_x$



5.3.3 Caracterização eletroquímica

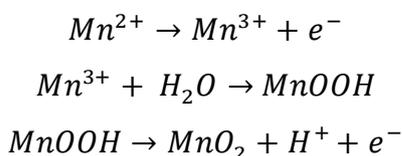
As propriedades eletroquímicas dos dois materiais foram comparadas através de experimentos de voltametria cíclica, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância eletroquímica, todos os ensaios foram realizados utilizando configuração de três eletrodos com o material de interesse depositado sobre um eletrodo de ITO, o eletrodo de referência foi Ag/AgCl e o contra eletrodo uma placa de grafite, em todas as análises o eletrólito utilizado foi uma solução de 1.0 M de KCl

Figura 69 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para as amostras a) MnO_x e b) $\text{MnO}_x\text{-NbO}_x$ em 1.0 M KCl



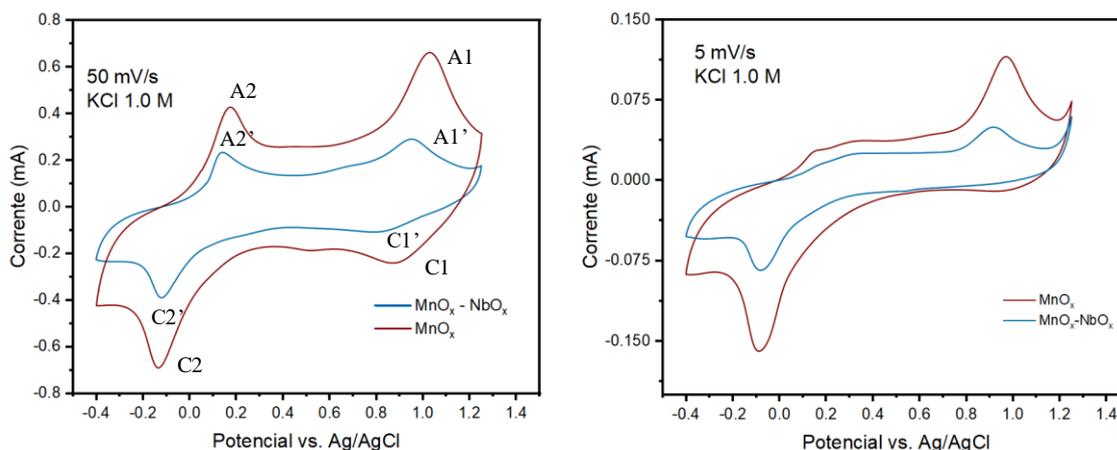
Tanto a amostra modificada com nióbio como a amostra contendo apenas manganês apresentam um perfil voltamétrico parecido, contudo existem alguns desvios no potencial de pico anódico quando comparamos as duas voltametrias, para a amostra contendo MnO_x (**Figura 69a**) vemos a presença de quatro picos, sendo dois anódicos (A1 e A2) em +1,03 V e +0,16 V e dois catódicos (C1 e C2) em +0,88 V e -0,13 V; a amostra de $\text{MnO}_x\text{-NbO}_x$ apresenta os mesmo número de picos entretanto seus valores são +0,92 V e +0,13 V para os anódicos (A1' e A2') e -0,12 V e +0,83 V (C1' e C2') para os catódicos. A **Figura 70** apresenta o comparativo das voltametrias dos dois materiais em diferentes velocidades de varredura; um ponto relevante é notar que em baixas velocidades 5 (mV/s) de varredura os picos referentes a A2 e A2' e C1 e C1' se tornam menos evidentes do que quando em altas velocidades de varreduras, vamos aqui propor uma explicação para este comportamento

De acordo com a literatura o pico referente a A1 e A1' é originado na oxidação de manganês de acordo com a equação

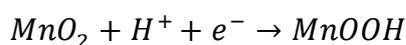


Enquanto que o pico em C1 e C1' está associado a redução de MnO_2 a MnOOH ; já os picos em C1, C1' e C2, C2' estão descritos como possíveis picos de conversão entre Mn III e Mn IV;

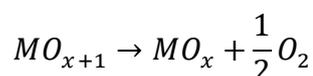
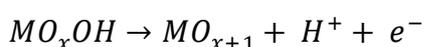
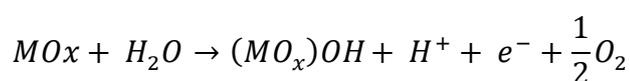
Figura 70 – voltametria cíclica para os óxidos de MnO_x e MnO_x-NbO_x em a) 50 mV/s e b) 5 mV/s



A redução da intensidade da corrente de pico em A2, A2' e C1, C1' com a redução da velocidade de varredura indica que os processos que ocorrem neste potenciais devem estar associados a fenômenos de cinética rápida como reações na superfície. A reação que ocorre em C1, C1' como dependeria, em tese, da presença de H^+ na superfície de acordo com a equação:



Assim quando em altas velocidades de varredura os íons H^+ na superfície tem tempo para ser capturado e passar pelo processo de redução na superfície do óxido, enquanto em baixas velocidades de varredura (quando o componente difusional é mais acentuado) o íon tem tempo para migrar para regiões mais afastadas da superfície ou até mesmo sofrer reações colaterais com outras espécies em solução. Este mecanismo funciona bem para descrever os fenômenos observados em potenciais maiores que +0,8 V entretanto a conversão de Mn (III) em Mn (IV) deveria ocorrer com uma diferença de potencial menor que 60 mV (uma vez que é um fenômeno puramente redox) e não é o que é observado nos voltamogramas obtidos. Alguns estudos que exploram a eletrocatalise da água envolvendo óxidos de metais de transição(174–176) como catalisador propõe o seguinte mecanismo para as reações(177):



Neste mecanismo metais com número de oxidação maiores são mais favoráveis a produção de maiores quantidades de oxigênio e possuem maior reversibilidade no processo eletroquímico, Pei et al. (178) estudaram o mecanismo de quebra da água por óxidos de manganês em pH=14 e foram capazes de demonstrar que as reações que ocorrem dependem fortemente da morfologia da partícula e da fase do óxido que está mais disponível na superfície; com estas considerações e levando em conta os aspectos cinéticos observados nos voltamogramas podemos propor as seguintes reações para os picos observados:

Tabela 11 - Possíveis reações referentes aos picos observados nos ciclos de voltametria cíclica

	$MnO_x + H_2O \rightarrow MnO_x(OH) + H^+ + e^- + \frac{1}{2}O_2$
A1 e A1'	$MnO_xOH \rightarrow MnO_{x+1} + H^+ + e^-$
	$MnO_{x+1} \rightarrow MnO_x + \frac{1}{2}O_2$
C1 e C1'	$MnO_x + H^+ + e^- \rightarrow MnO_xOH$
	$Mn_3O_4 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3 Mn(OH)_2 + 2 OH^-$
C2 e C2'	$Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2 + H_2O$
	$Mn_3O_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + Mn(OH)_2$
A2 e A2'	$3Mn(OH)_2 + 2 OH^- \rightarrow Mn_3O_4 + H_2O + e^-$

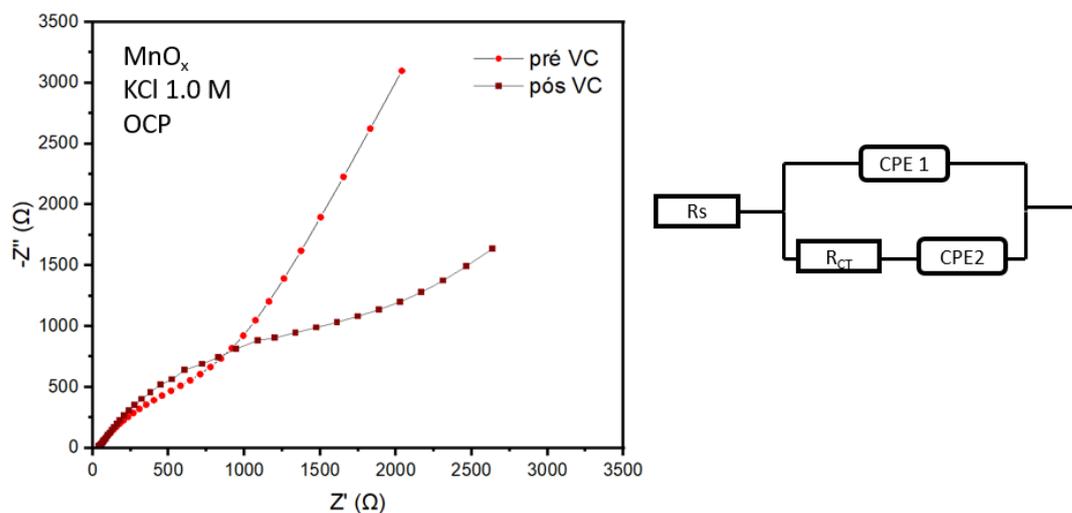
Sendo que as reações descritas em C1,C1' e A2, A2' dependem da saturação não superfície das espécies de H⁺ e OH⁻ (respectivamente) geradas nas etapas anteriores do processo voltamétrico, é possível também que parte da carga dos picos C2,C2' e A1,A1' esteja ligado a oxidação de Mn₃O₄ a MnO₂ ou MnO

5.3.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica:

MnO_x

Para entender os fenômenos ligados a dupla camada dos óxidos foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) antes e após as voltametrias cíclicas na frequência de 0,1Hz a 10 kHz com amplitude de 10 mV, os resultados foram interpretados utilizando o método de circuito equivalente;

Figura 71 Espectroscopia de Impedância eletroquímica para a amostra de MnO_x antes e após os ciclos de carga a descarga, b) circuito equivalente utilizado para modelagem dos elementos. Modelagem realizada no software Nova 2.1.4 com $\chi^2 < 0.001$



A **Figura 71** apresenta o espectro de impedância obtido para a amostra de MnO_x , como pode ser observado há uma alteração no perfil da impedância com um aumento da impedância total do sistema, esta alteração está relacionada a mudanças na superfície do eletrodo que ocorreram ao longo dos ciclos voltamétricos. Para interpretação dos dados o circuito equivalente representado na mesma figura foi utilizado para modelagem dos dados, neste circuito R_s representa a resistência da solução (está associado a resistência do eletrólito), R_{CT} representa a transferência de carga na dupla camada e CPE1 e CPE 2 estão ligados a capacitância da dupla camada e a superfície do eletrodo, tipicamente a associação de 2 elementos CPE está ligado a materiais que apresentam fenômenos pseudocapacitivos (como o esperado em óxidos de manganês) onde CPE1 carrega as informações de fenômenos puramente capacitivos e CPE2 as informações da efetiva pseudocapacitância, os resultados para cada elemento estão descritos na **Tabela 12**

Tabela 12 - Elementos do circuito equivalente e seus respectivos valores para a amostra de MnO_x

Antes VC			Após CV		
Elemento	Valor		Elemento	Valor	
Rs	38,4 Ω		Rs	20,6 Ω	
R_{CT}	1,51 kΩ		R_{CT}	3,56 kΩ	
CPE1	N	0,697	CPE1	N	0,653
	Y0	130 μS.s ^N		Y0	138 μS.s ^N
CPE2	N	0,764	CPE2	N	0,922
	Y0	291 μS.s ^N		Y0	927 μS.s ^N

Um elemento de fase constante (CPE) é utilizado na simulação dos dados no lugar de um capacitor quando possuímos uma superfície heterogênea e irregular, neste elemento N está associado a irregularidade da superfície, ou seja, o desvio de uma superfície perfeitamente lisa como em um capacitor (N=1). Note que o valor de N para o CPE1 antes e depois dos ciclos voltamétricos não sofre uma alteração significativa e seu valor absoluto fica em torno de 0.6 o que demonstra uma superfície altamente irregular como é de se esperar pelo observado nas microscopias eletrônicas (**Figura 67**).

O parâmetro de Y0 está relacionado a capacitância da dupla camada na forma:

$$z(\Omega) = \frac{1}{Y0 \cdot (j \cdot \omega)^N} \rightarrow C_{DL} = \frac{(Y0 \cdot R_{CT})^{1/N}}{R} \text{ ou ainda, } C_{DL} = \frac{1}{\omega R_{CT}}$$

Onde $\omega=2\pi f$ e f é a frequência no ponto máximo do semicírculo formado no espectro. Também notamos que não há mudança significativa nos valores de Y0 indicando que a carga efetiva da dupla camada formada por processos que não são limitados por difusão (puramente Coulombianos) não sofre prejuízo durante os ciclos voltamétricos.

Diferentemente o segundo elemento de fase constante CPE2 sofre uma alteração significativa tanto nos valores de N como nos valores de Y0; tradicionalmente este segundo elemento está associado a pseudocapacitância ou seja fenômenos redox ou que são controlados por difusão, no caso analisado vimos que o material consiste majoritariamente de Mn₃O₄ e MnO (**Figura 65**) que na literatura são reportados por possuírem comportamento pseudocapacitivo principalmente associado aos fenômenos redox, esta informação se corrobora com as explicações dos picos observados nas voltametrias cíclicas.

Desta forma podemos concluir que os ciclos voltamétricos ativam os fenômenos pseudocapacitivos na superfície do material, pelas equações representadas na **Tabela 12**, e

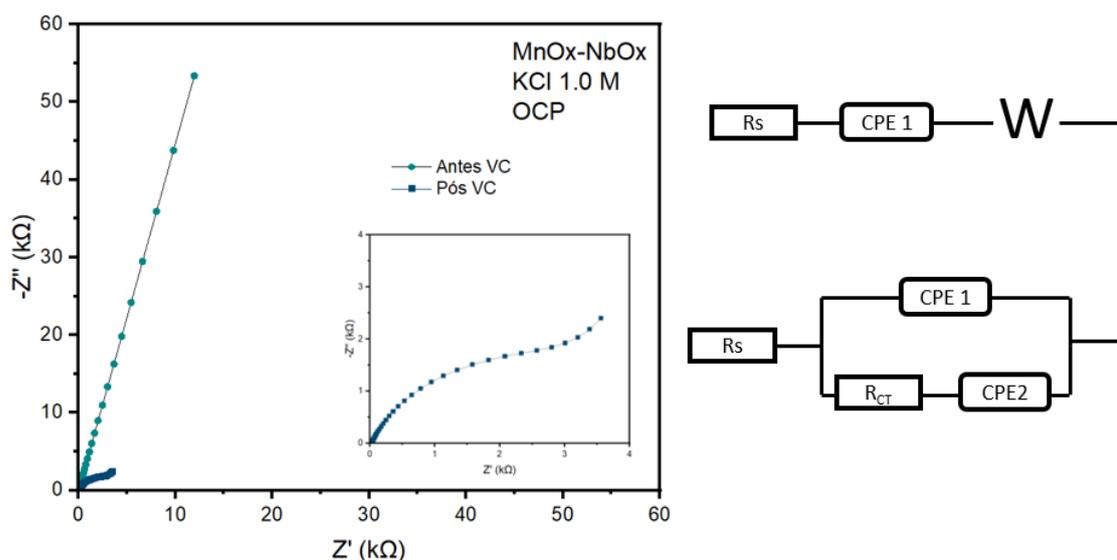
aumentam a participação pseudocapacitiva na carga total do sistema (vide os valores Y_0 do CPE 2 pós ciclagem frente aos outros valores de Y_0)

Outro ponto interessante é o aumento na R_{CT} após os ciclos voltametricos, este fenômeno está associado a formação de óxidos intermediários que possuam maior resistividade eletrônica como o caso do MnO_2 .

MnO_x - NbO_x :

O mesmo procedimento realizado para análise do MnO_x antes e após os processos de ciclagem foi realizado para o óxido misto de Mn e Nb, a **Figura 72** apresenta o espectro de impedância e os respectivos circuitos equivalentes utilizados para a modelagem dos dados

Figura 72- Espectro de Impedância eletroquímica pré e pós ciclagem para o óxido misto de Nb e Mn e seus respectivos circuitos equivalentes.



Diferentemente do que é observado para os óxidos MnO_x observamos que o óxido misto de nióbio e manganês não apresenta um semicírculo previamente as voltametrias cíclicas, sendo que seu comportamento da dupla camada está associado apenas a um elemento de fase constante CPE1 e um componente difusional W que é conhecido como elemento de Warburg e contem informações sobre os processos difusionais do bulk para o eletrodo, este resultado está de acordo com o que foi observado nos difratogramas de raios-X uma vez que não há relatos na literatura de processos pseudocapacitivos associados a $MnNb_2O_6$ e $Mn_4Nb_2O_9$, na realidade as columbitas são conhecidas por possuírem caráter isolante, este caráter também é observado no experimento de EIS uma vez que a impedância total é bem superior a impedância do sistema contendo apenas óxidos de manganês (~ 10 kΩ vs. 2 kΩ)

Entretanto o espectro de impedância do sistema muda radicalmente após os processos de voltametria assumindo um perfil similar ao observado para o sistema de MnO_x , com a formação de um semicírculo alongado e uma redução de 65% do valor da impedância total do sistema.

A **Tabela 13** apresenta os valores encontrados para os elementos de circuito equivalente previamente e posteriormente aos ciclos de voltamétricos. A mudança no espectro de impedância está intimamente relacionada aos processos que ocorreram na superfície do eletrodo visto nos ciclos voltamétricos, ou seja, esta mudança no espectro de impedância indica que durante os ciclos voltamétricos as espécies de MnO_x na interface do eletrodo sofrem as mesmas reações descritas para o sistema contendo apenas óxido de manganês descritas na Tabela 11.

Naturalmente a estrutura dos óxidos nos dois sistemas são diferentes e o ambiente químico no qual manganês está inserido em uma columbita é radicalmente diferente do ambiente químico dos óxidos Mn_3O_4 e MnO , isto explica a diferença nos potenciais de pico observados para os picos A1 e A1' entretanto a menor diferença vista para os picos C2 e C2' pode estar relacionado com o fato de que o manganês tanto no MnO_3 quanto nas columbitas estão orientados em um sistema tetragonal de MnO_4 mais internalizado na célula unitária assim as reações nas quais este grupo está envolvido não sofreria tanta discrepância na força motriz para oxidação ou redução do metal.

Outra observação que pode ser feita analisando os dados da **Tabela 13** é a diferença nos valores de N para o sistema de MnO_x-NbO_x , como observado nas imagens de microscopia as partículas deste sistema são menores e com maior grau de coesão entre elas assim a interface entre o eletrodo e o meio possui uma maior homogeneidade na superfície, esta afirmação é corroborada observando os valores de N dos elementos de fase constante antes do processo de ciclagem para os dois sistemas. ($N=0,697$ para MnO_x e $N=0,864$ para MnO_x-NbO_x)

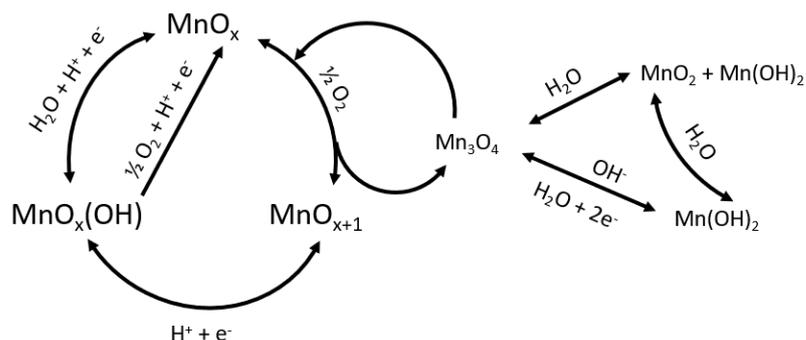
Tabela 13 - Valores dos elementos de circuito equivalente encontrados para o sistema MnO_x-NbO_x antes e após os ciclos voltamétricos. $\chi^2 < 0,001$

Pré – VC		Pós – VC	
Elemento	Valor	Elemento	Valor
RS	27,8 Ω	Rs	28,0
CPE	N 0,864	R_{CT}	4,47 k Ω
	Y₀ 27,6 $\mu S \cdot s^N$		
W	7,26 mS $\cdot s^{1/2}$	CPE1	N 0,772
			Y₀ 94,1 $\mu S \cdot s^N$
		CPE2	N 0,836

	Y0	694 $\mu\text{S}\cdot\text{s}^{\text{N}}$
--	-----------	---

A **Figura 73** ilustra um mecanismo geral do que pode ser concluído pelas análises de voltametria cíclica e impedância eletroquímica para os dois sistemas analisados. A **Figura 42**

Figura 73 - Esquema geral das possíveis reações de interconversão nos sistemas estudados

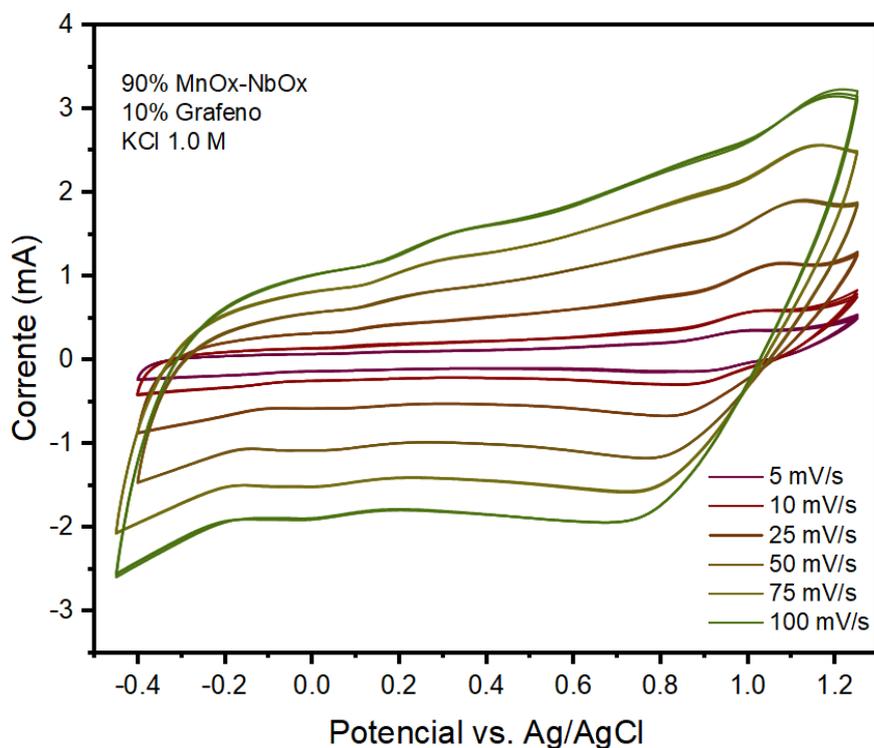


Autor: Rocha, J.V.B.R

5.3.5 Compósito MnO_x - NbO_x @ Grafeno

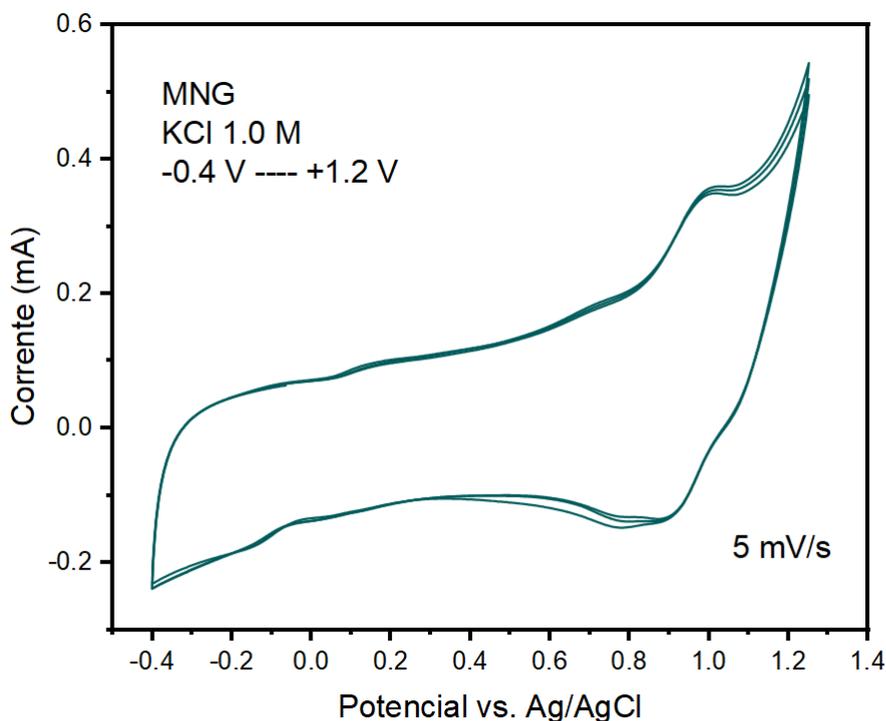
Como observado na etapa anterior os eletrodos estudados possuem alta resistividade (vide espectro de impedância) e algumas reações de conversão são fortemente restringidas pela cinética do processo de adsorção de espécies H^+ e OH^- na superfície do óxido, para aprimorar a condutividade total do sistema, a área superficial as constantes de adsorção um eletrodo contendo 90% MnO_x - NbO_x e 10% Grafeno (em massa) foi preparado e depositado sobre o ITO da mesma forma descrita nos procedimentos anteriores, em seguida o compósito com grafeno foi submetido as mesmas caracterizações eletroquímicas anteriormente referidas.

Figura 74 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para o composto MnO_x - NbO_x -Grafeno



A Figura 74 apresenta a voltametria para o composto MnO_x - NbO_x -Grafeno (MNG) em diferentes velocidades de varredura, destaca-se o aumento da carga total do sistema quando comparado com o sistema contendo apenas os óxidos também é possível notar que os picos próximos a +1.0 V e +0.8 V se mantem bem destacados enquanto os picos em valores menores que +0.2 V são mascarados e/ou encobertos pela carga do processo.

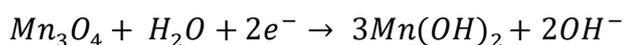
É possível identificar que o perfil voltamétrico é similar aos observados para matérias capacitivos ou pseudocapacitivos (formato quase retangular) com um aumento significativo da carga anódica em potencial próximos a +1.0 V, além disso o voltamograma apresenta uma perturbação na região entre +0.1 V e +0.4 V, a Figura 75 apresenta a voltametria cíclica do composto em 5 mV/s para melhor detalhamento.

Figura 75 – Voltametria cíclica em 5 mV/s para o compósito MNG

Quando adicionamos grafeno ao óxido vemos que o pico que anteriormente desaparecia em baixas velocidades de varredura agora se mantém ao longo de todas as velocidades, este pico (anteriormente denotado como C1') é associado a reação de espécies MnO_x com o H^+ formado no processo de A1. Assim podemos inferir que a adição de grafeno no compósito favorece a adsorção de espécies H^+ na superfície de forma que elas sejam capazes de reagir com o MnO_x formando $MnOOH$ de forma quase reversível.

Este fato é importante pois lembramos que inicialmente o óxido de manganês reage com moléculas de H_2O quebrando-as em OH^- e H^+ , ou seja, ocorre o que na literatura é chamado de “water split”(175,179–181). Este novo comportamento do óxido é um bom indicativo que de este material baseado em óxidos de metais não nobres pode atuar como catalisador em sistemas eletroquímicos de quebra da água ou, até mesmo, atuar como catalisador em baterias do tipo metal-ar que até o momento enfrentam dificuldades técnicas de implementação justamente pela falta de um catalisador economicamente viável e tecnicamente vantajoso(182,183).

Para avaliar as deformações observadas entre +0.1 V e +0.4 V uma voltametria cíclica entre -0.4 V e +0.8 V foi conduzida em 5 mV/s e o resultado está representado na **Figura 76**, podemos observar que há um pico anódico de baixa intensidade em +0.2V e um catódico em +0.13 V diferentemente do que era observado para os óxidos sem grafeno, na literatura estes picos estão associados as reações(178,184)



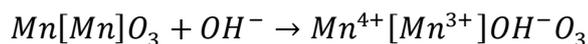
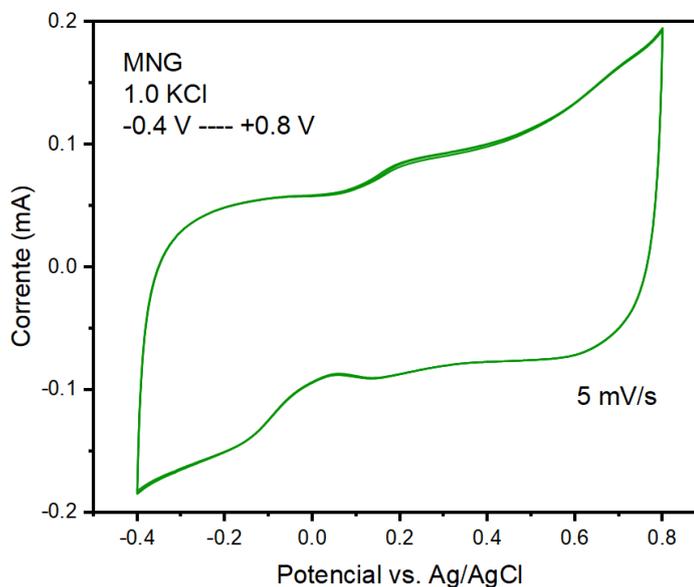


Figura 76 - Voltametria cíclica entre -0.4 V e +0.8 V para o composto NMG

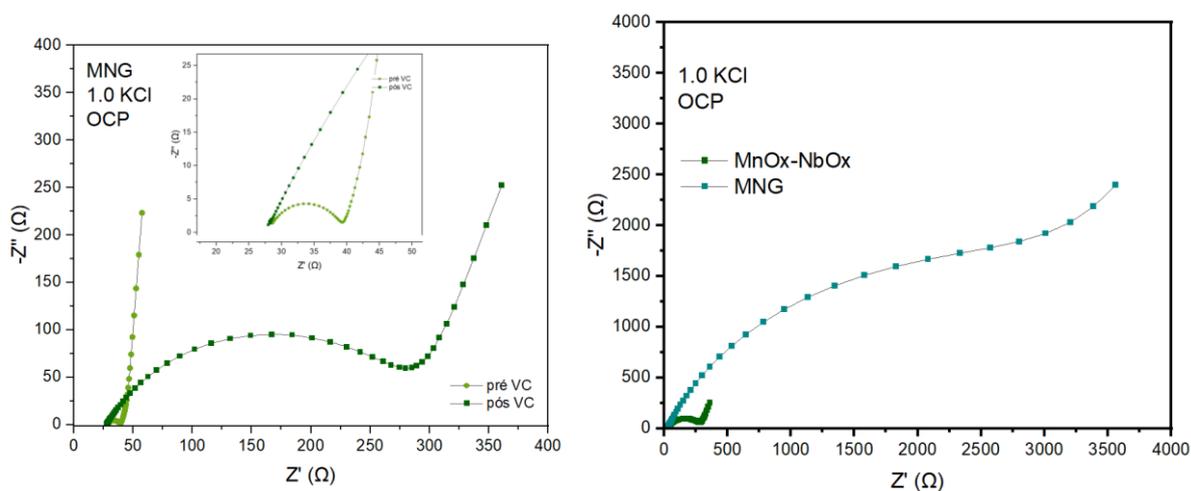


Com isso podemos concluir parcialmente que o grafeno atua no composto favorecendo as reações de superfície através da adsorção de espécies H^+ e OH^- , com isso além de favorecer a reversibilidade dos processos redox ele disponibiliza novos sítios para que outras reações ocorram.

EIS MNG

O efeito do grafeno na condutividade do óxido foi realizado por espectroscopia de impedância eletroquímica nas mesmas condições dos estudos previamente descritos, a Figura 77 apresenta os espectros obtidos.

Figura 77 – a) EIS pré e pós ciclos de voltametria para a amostra NMG, b) comparação dos espectros de MnO_x - NbO_x e NMG pós ciclagem



Analisando a Figura 77b notamos que há uma redução significativa da impedância total da célula de 4000Ω para 390Ω na presença de grafeno o que indica uma melhora na condutividade total do sistema, além disso utilizando o mesmo circuito equivalente anteriormente descrito notamos uma redução de 10^3 na transferência de carga além de um aumento de mesma ordem de grandeza nos parâmetros Y_0 associados a capacitância total do sistema, os resultados estão representados na tabela abaixo

Tabela 14 – Valores dos elementos de circuito equivalente calculados para o compósito MNG

Elemento		Valor
Rs		27,6 Ω
RCT		293 Ω
CPE1	N	0,729
	Y0	131 $\mu\text{S}\cdot\text{s}^N$
CPE2	N	0,892
	Y0	5,73 $\text{mS}\cdot\text{s}^N$

O aumento da carga total dos ciclos de voltametria, a redução das constantes de transferência de carga e a melhor condutividade do sistema nos levou a explorar as propriedades capacitivas do compósito NMG, para isso determinamos as regiões onde os fenômenos de acúmulo de carga eram majoritariamente capacitivos sem grande participação dos coeficientes de difusão do sistema, para isso utilizamos o método de Dunn que considera a relação:

$$\frac{i(v)}{v^{1/2}} = k_1 v + k_2$$

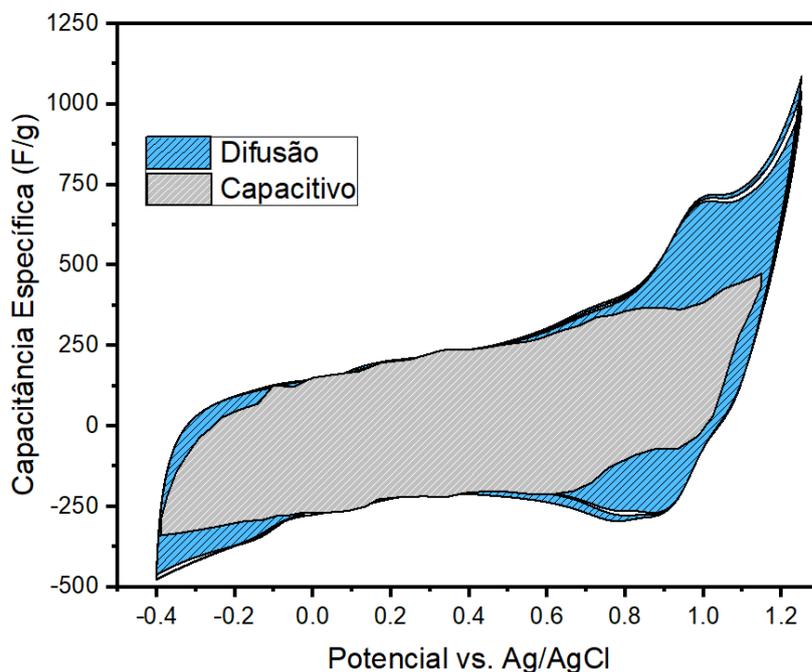
$$i(v) = k_1 v + k_2 v^{1/2}$$

De modo genérico, Dunn considera que a corrente em uma determinada velocidade de varredura possui um componente capacitivo que é relacionado a v e um componente difusional que está relacionado a $v^{1/2}$, assim a corrente em determinada velocidade varredura v seria

$$i(v) = i_{\text{capacitivo}} + i_{\text{difusão}}$$

E k_1 seria o parâmetro relacionado aos fenômenos capacitivos enquanto k_2 a constante relacionada aos parâmetros de difusão. Fazendo um gráfico de $i/v^{1/2}$ vs. $v^{1/2}$ é possível obter as constantes de k_1 e k_2 em cada ponto da velocidade de varredura, este processo é realizado em até 100 pontos para obter o gráfico abaixo:

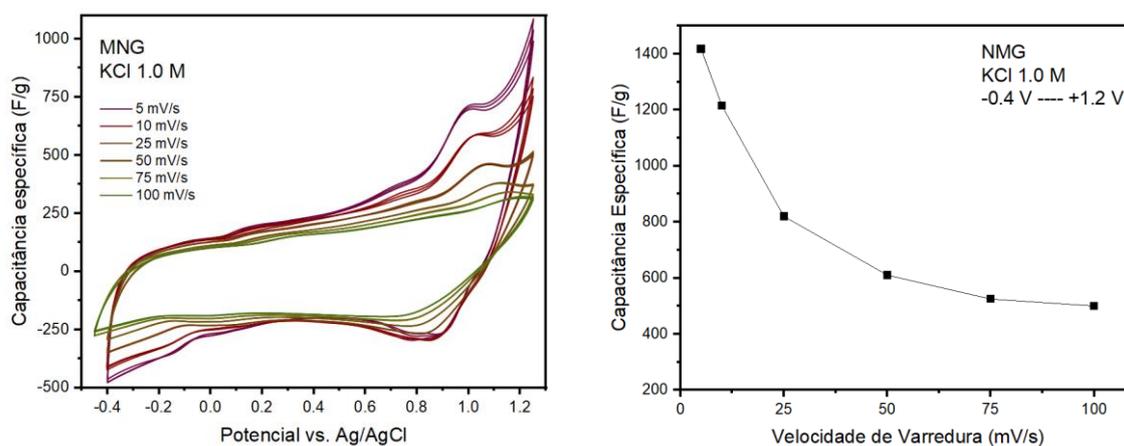
Figura 78 - Correlação entre a participação das correntes difusivas e capacitivas na carga total do sistema



Podemos observar que entre +0.0 V até +0.6 V a carga do sistema é 99% relacionada a fenômenos puramente capacitivos, enquanto quando chegamos nos potenciais onde ocorrem as reações de conversão de MnO_x o caráter difusivo é aumentado, como é de se esperar.

A capacitância total durante os ciclos voltamétricos é obtida pela razão entre a corrente $i(a)$ e a respectiva velocidade de varredura, os valores de capacitância e a sua relação com a velocidade de varredura estão representados abaixo

Figura 79 – a) correlação entre a capacidade específica e a voltametria cíclica, b) valores de capacitância vs. velocidade de varredura



Como é de se esperar baixas velocidades de varredura alcançam valores bem maiores que de capacitância específica (1417 F/g em 5 mV/s) que altas velocidades de varredura (505 F/g em 100 mV/s), claramente isto ocorre pois em baixas velocidades de varredura os fenômenos pseudocapacitivos de conversão do óxido de manganês possuem uma maior contribuição na capacitância total do sistema enquanto que a quase linearidade da capacitância para maiores valores de velocidade de varredura estão relacionados ao fenômeno de carga da dupla camada, ou fenômenos não faradaicos.

5.3.6 Carga e Descarga galvanostática

As curvas de carga e descarga galvanostáticas foram obtidas em diferentes correntes gravimétricas de 0.0 V até +0.8 V, esta faixa de potencial foi utilizada por uma limitação do solvente, potenciais nos próximos a +1.2 V podem ocasionar a quebra da água e resultar em uma queda ôhmica abrupta quando ocorre a inversão do sentido da corrente.

As curvas de carga e descarga em diferentes correntes gravimétricas estão representadas na Figura 80 e 81, observamos que a partir de +0.6 V ocorre uma inclinação na relação E/t típica de fenômenos pseudocapacitivos, enquanto que no ciclo de descarga o mesmo pode ser visto em potenciais próximos a 0.0 V.

Figura 80 - Carga e descarga galvanostática para o composto MNG em diferentes correntes gravimétricas

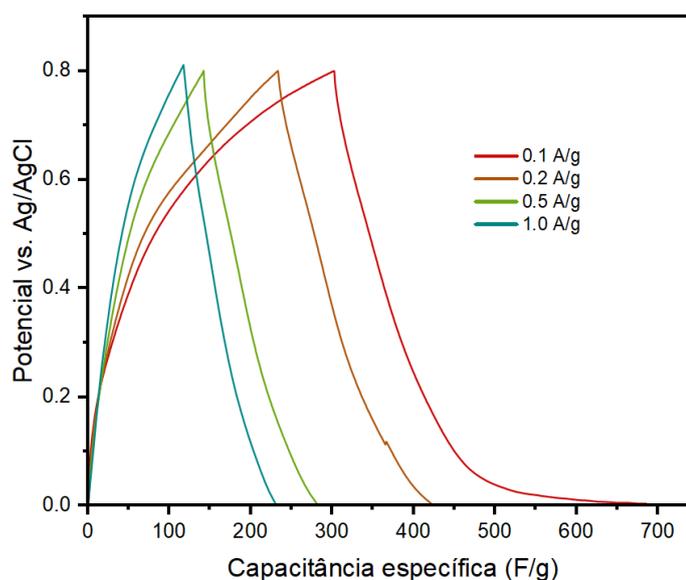
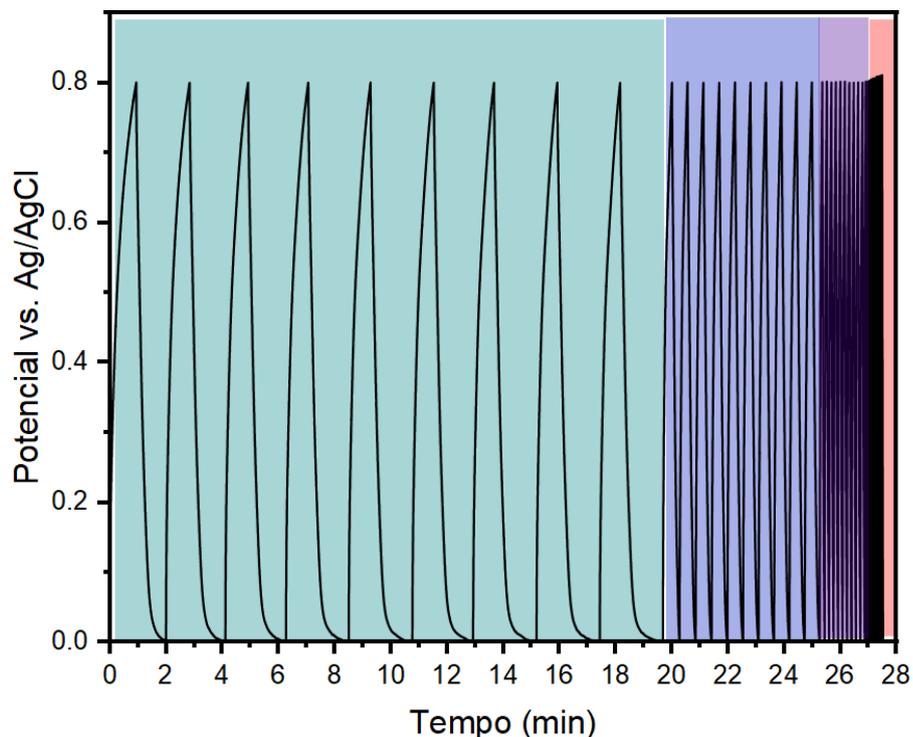


Figura 81 - 10 primeiros ciclos de carga e descarga para cada corrente gravimétrica, 0.1A/g (verde), 0.2 A/g (azul), 0.5 A/g (roxo) 1.0 A/g (vermelho)



5.3.7 Conclusões parciais:

Tanto o óxido de manganês com o óxido de manganês modificado com nióbio apresentou comportamentos eletroquímicos similares embora difiram significativamente na estrutura, os picos observados na voltametria cíclica foram associados a processos pseudocapacitivos que ocorrem com as espécies de manganês na interface do eletrodo, foi possível identificar que a taxa de adsorção das espécies geradas nos processos de oxidação ou redução são fundamentais para o comportamento reversível do material. Em seguida o composto de MNG demonstrou excelentes valores de capacitância específica (1214 F/g) e teve sua performance capacitiva avaliada entre 0.0 V e +0.8 V onde demonstrou boa estabilidade e valores entre 700 F/g a 250 F/g dependendo da corrente gravimétrica utilizada, ainda no estudo do composto foi possível identificar que o grafeno aumenta significativamente a condutividade elétrica do composto auxiliando nos processos de transferência de carga aumento da capacidade específica; foi observado que a adição de grafeno auxilia na reversibilidade do processo que ocorre em potenciais próximos a 1.0 V o que indica que a alta área superficial do material carbonáceo pode auxiliar nos fenômenos de adsorção de espécies H^+ e OH^- .

Por fim foi capaz de avaliar que o processo pseudocapacitivo ocorre com quebra da molécula de água e formação de O_2 o que torna este material um interessante candidato a aplicações de

eletrocatalise e uso em sistemas de baterias metal-ar; estas propriedades serão avaliadas em estudos futuros.

5.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESFERAS DE ÓXIDO DE VANÁDIO E NIÓBIO E SEU DESEMPENHO ATUANDO COMO CÁTODO EM CÉLULAS DE ÍON-LI

Contextualização

Para atender as demandas de energia necessárias para cumprir com as metas globais de descarbonização da matriz e ampliar o uso de energias renováveis como eólica e solar os sistemas de armazenamento como baterias e supercapacitores se tornam indispensáveis para viabilizar a equação entre oferta e demanda de energia ao longo do ano. Até o ano de 2020 a demanda por energia vinda de todas as fontes era de 160 TWh, até 2030 é esperado um aumento de 20% neste valor sendo que boa parte do consumo desta demanda se dará pela eletrificação da frota veicular (1). Dentre as formas de armazenamento atualmente disponíveis (supercapacitores, baterias NiCd, NiMH, Pb/H₂SO₄ e baterias íons-Li) as baterias de íons-Li (LIB) são as que possuem a melhor relação entre densidade de energia e densidade de potência tornando-as a tecnologia dominante para aplicações como eletromobilidade (veículos elétricos e híbridos), armazenamento estacionário (acoplados a geração eólica e solar) e eletrônicos (smartphones, notebooks e wearables)

Os dispositivos mais robustos disponíveis comercialmente utilizam grafite esferoidal como ânodo e óxido de cobalto em seu cátodo. De um lado, quando não vem de origem natural, a grafite esferoidal é produzida a partir da queima de petróleo coke o que aumenta significativamente a pegada de carbono associada a tecnologia; do outro lado o cobalto, seus óxidos e derivados são oriundos de processos de prospecção com sensíveis questões geopolíticas(185). Além disso o alto custo do cobalto tem motivado os pesquisadores a encontrar soluções que venham a substituir este material por outro que possua uma melhor relação ambiental, social e econômica(186,187).

Apesar dos enormes esforços empregados para encontrar um substituto do cobalto, pouco se evoluiu desta sua implementação devido à complexidade estrutural relacionada aos processos de intercalação de íons-Li e da boa ciclabilidade apresentada por espinélio de cobalto(188), ou seja, as tecnologias comercialmente disponíveis que buscam a redução da quantidade de cobalto em cátodo fazem uso de óxidos não estequiométricos adicionando Ni e Mn em pequenas proporções na matriz do óxido (conhecidos como NMC)(189,190). Estes materiais possuem uma vasta faixa de substituição, variando de pequenas quantidades de Ni e Mn até óxidos onde a estequiometria do Mn predomina sobre a do cobalto. Embora esta abordagem ofereça uma

alternativa ao uso do óxido de cobalto litiado a capacidade específica destes materiais não ultrapassa 200 mAh/g e podem operar em voltagens de até 4.8 V (191). Enquanto alguns grupos de pesquisa(188,190,192) se debruçam sobre o conhecimento do diagrama de fases entre LiCoO_2 , Li_2MnO_3 e LiNiO_2 para obter um material que seja capaz de entregar maior capacidade específica enquanto opera em altas faixa de potencial outros buscam soluções que estão mais à esquerda da tabela periódica (como os óxidos da família do Ti, V e Cr) (84).

Óxidos de vanádio nas suas diversas conformações e estruturas são conhecidos de longa data por possuírem a capacidade de intercalar íons-Li(25,26,193), além de possuir a uma ampla gama de estrutura e fases (α, ϵ, β - V_2O_5 , V_2O_3 , VO_2 , VO_x), que habilitam seu uso em diversos sistemas de armazenamento de energia (e.g., V_2O_5 entrega 1495 mAh/g de capacidade teórica específica quando reduzido até V^0)(65,78,194). Por outro lado, o processo de intercalação leva à produção de fases irreversíveis diminuindo o tempo de vida do material, o que é uma séria desvantagem no uso em larga escala.

Com o advento de novas metodologias de síntese e a capacidade de moldar em escala nanométrica a morfologia e conseqüentemente as propriedades termodinâmicas dos materiais o interesse no desenvolvimento de materiais catódicos baseados em V_2O_5 ou seus derivados foi revitalizado na última década(78). Diversas estruturas como *nanorods*(194), *nanoflowers*(62), nanotubos e *nanosheets*(127,195) foram sintetizadas e estudadas para a aplicação em LIB e outras formas como baterias de íons-Na, íons-Al(196) e íon-Zn(197).

Membro da mesma família, o óxido de nióbio despertou a atenção da comunidade científica quando demonstrou ter a capacidade surpreendente de intercalar íons-Li alcançando de até 225 mAh/g (1.6 mols Li^+)(85) mesmo sobre ação de correntes altas (85,88,198), evidenciando que esta classe de materiais possui uma capacidade de difusão relevante para aplicações em sistemas de alta energia. Entretanto os estudos envolvendo os óxidos de nióbio focam em seu uso como ânodo e pouco é explorado sobre seu papel em cátodos(199).

Estudos recentes sobre o processo de intercalação demonstram que tanto os óxidos de nióbio como os óxidos de vanádio tem a capacidade de formar pólarons através da sobreposição dos orbitais t_{2g} formando assim uma via de aceleração para os íons Li. Adicionalmente, a inserção de um Li^+ altera o caráter isolante típico dos óxidos d^0 (Nb/V^{5+}) para d^1 melhorando sua condutividade(85,100).

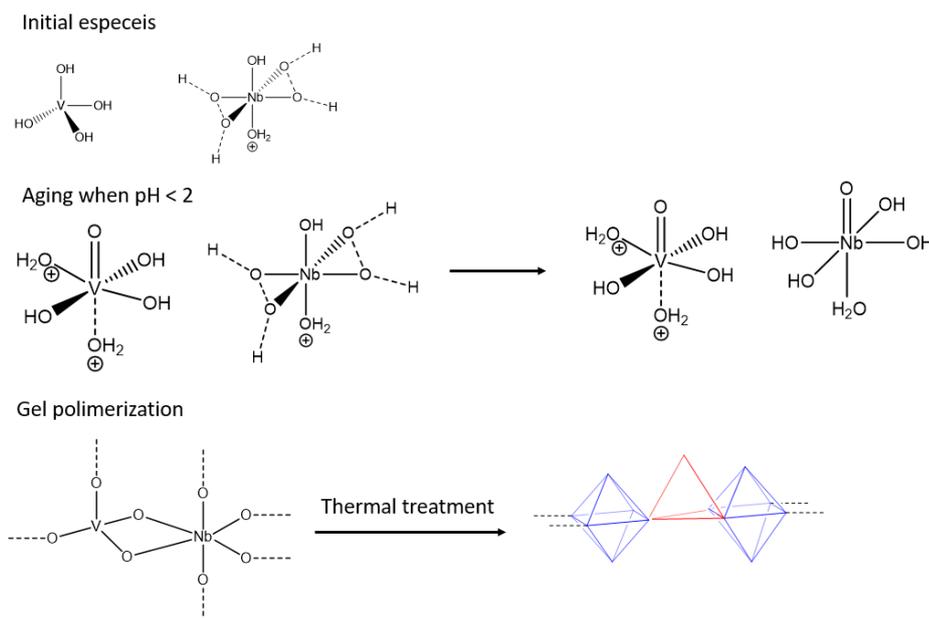
Buscando combinar estas propriedades e gerar um material que seja capaz de intercalar íons-Li em potenciais catódicos com altas taxas de corrente, este trabalho visa compreender a relação entre as estruturas Nb_2O_5 e V_2O_5 (200) e apresenta a síntese e caracterização eletroquímica de VNbO_5 com morfologia esférica que possui excelente capacidade específica (~300 mAh/g) e

pode ser utilizado em sistemas de alta voltagem para criar dispositivos que consigam alcançar maior densidade de energia e densidade de potência

5.4.1 Procedimento experimental

O precursor foi preparado através da eluição de 100ml de uma solução 0.1 M de NaVO_3 e 0.1 M de oxalato amoniacal de nióbio em coluna de troca iônica condicionada na forma ácida, e, em seguida, o eluido foi colocado sob agitação a 60°C durante duas horas. Após este período, $100\ \mu\text{L}$ de HNO_3 foi adicionado ao meio, para induzir o processo catalítico de formação de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, proporcionando a formação de uma rede polimérica interpenetrada com ligações entre as cadeias VO_3^- e NbO_6 formando assim uma estrutura híbrida (alguns destes estágios estão representados na Figura 82).

Figura 82 - Mecanismo proposto para polimerização do precursor e formação de óxido após tratamento térmico.



Após o período de 24 horas há formação de um gel de coloração vermelha intensa, o qual foi deixado para envelhecimento por 7 dias. Observou-se que ao longo do processo de envelhecimento sua coloração altera de vermelho para azul, indicando a formação de VO^{2+} durante o processo de envelhecimento e ao fim do período possui coloração esverdeada oriunda da presença de ambas as espécies V^{4+} e V^{5+} . O gel foi seco em 90°C até a formação de escamas

com aspecto brilhoso, estas escamas foram ressuspensas em uma solução 90:10 H₂O: etanol. A solução final foi utilizada como precursora do processo de *spray-pirólise*.

Para realização da síntese via *spray-pirólise* foi utilizado o processo descrito por Caiut et al(201) o qual permite a obtenção de nanoestruturas esféricas bem definidas com um excelente controle do tamanho médio das partículas. O pó obtido nesta primeira etapa em 350°C foi submetido a tratamento térmico por 240 min a 650°C com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. É importante frisar que tempo de resfriamento segue a mesma taxa de aquecimento até a temperatura ambiente.

A caracterização eletroquímica foi realizada através de experimentos de voltametria cíclica em uma célula com três eletrodos, sendo WE o material de interesse, CE uma haste de carbono, e o eletrodo de referência foi construído com um fio de prata em acetonitrila 0,1 M TBAF e 0,01 M AgNO₃ de modo que o eletrodo de referência Ag/AgNO₃ tenha um potencial de + 0,54 V vs. SHE. As análises de impedância eletroquímica foram realizadas na faixa de 0,1 Hz a 10 kHz com amplitude de 0,1mV/s. Todas as análises foram realizadas em um potenciostato Autolab 302N com software Nova 2.1.4. Para os testes de carga e descarga, foram utilizadas as mesmas configurações adotadas para os experimentos de voltametria cíclica, a célula composta por 3 eletrodos foi ciclada entre +2,0 V a -1,0 V vs. Ag/AgNO₃.

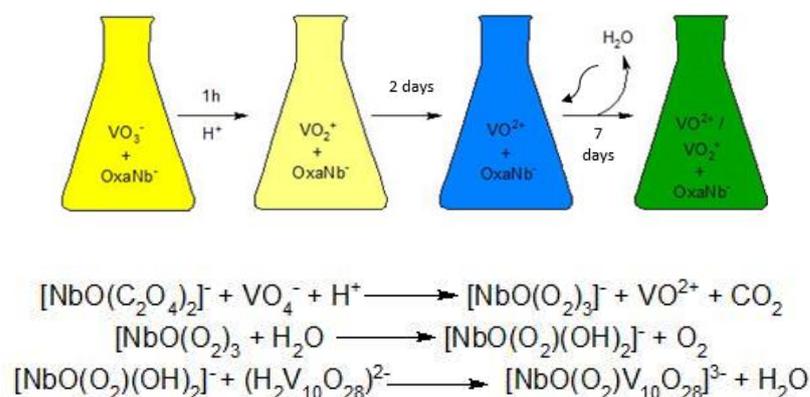
A caracterização estrutural do óxido formado foi realizada através de experimentos TGA-DSC, difração de raios-X, espectroscopia Raman e DLS (Utilizando as mesmas configurações anteriormente descritas).

5.4.2 Caracterização estrutural

O objetivo do método de síntese escolhido é promover a interligação de espécies VO₆ e NbO₆ ao longo da estrutura de forma uniforme, durante o preparo do sol a solução foi acidificada de forma que o ácido vanádico HVO₃ sofra através de um processo autocatalítico reações de oxidação e oxalação para formação de uma estrutura lamelar com tetraedros orientados de acordo com o grau de inserção de moléculas de H₂O na estrutura.

Durante o processo de envelhecimento do gel a amostra passou por mudança de cor indo do vermelho inicial para azul e terminando em verde, esta alteração na coloração está relacionado com a mudança nos estados de oxidação do vanádio sendo que no estado inicial temos majoritariamente a presença de V⁵⁺ (vermelho) em seguida as espécies sofrem redução até a forma VO²⁺ (azul) e a coloração verde ao fim indica um balanço entre as espécies VO²⁺ e VO₂⁺, com isso assumimos que o oxalato de nióbio promove processos de oxirredução na estrutura inicial de acordo com a equação proposta

Figura 83 - Evolução das espécies de vanádio durante a fase de envelhecimento e o possível mecanismo de reação com o oxalato presente na solução.

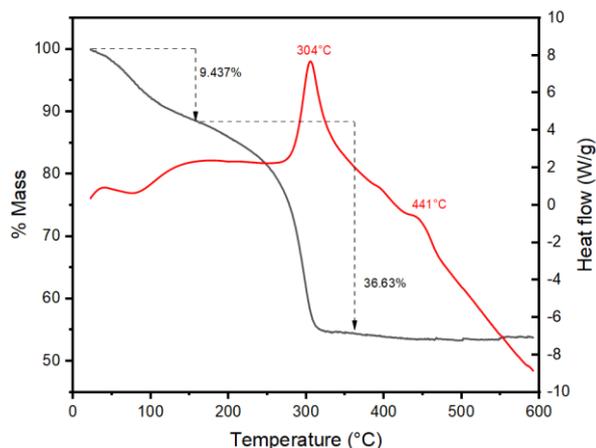


Seguindo este mecanismo o grau de inserção de nióbio na estrutura é dependente da fração molar de Nb na solução inicial e do controle do pH para compensar o consumo de H⁺ durante o processo auto catalítico, assim até a secagem total do gel o pH foi controlado em valores menores que 2 através da adição de HNO₃ concentrado.

Após a secagem do gel a amostra assume um aspecto de escamas com brilho metálico de coloração verde, este aspecto pode indicar a formação de estruturas na forma de bronzes, onde os estados de oxidação dos componentes iniciais se alternam ao longo da estrutura do óxido, as mesmas alterações foram reportadas por Li et al(202) ao estudar as alterações nos estados de oxidação de óxidos de vanádio em função da disponibilidade de O₂ no meio.

As transformações no óxido foram acompanhadas através de um experimento de TG/DSC realizado em atmosfera de N₂ (Figura 84).

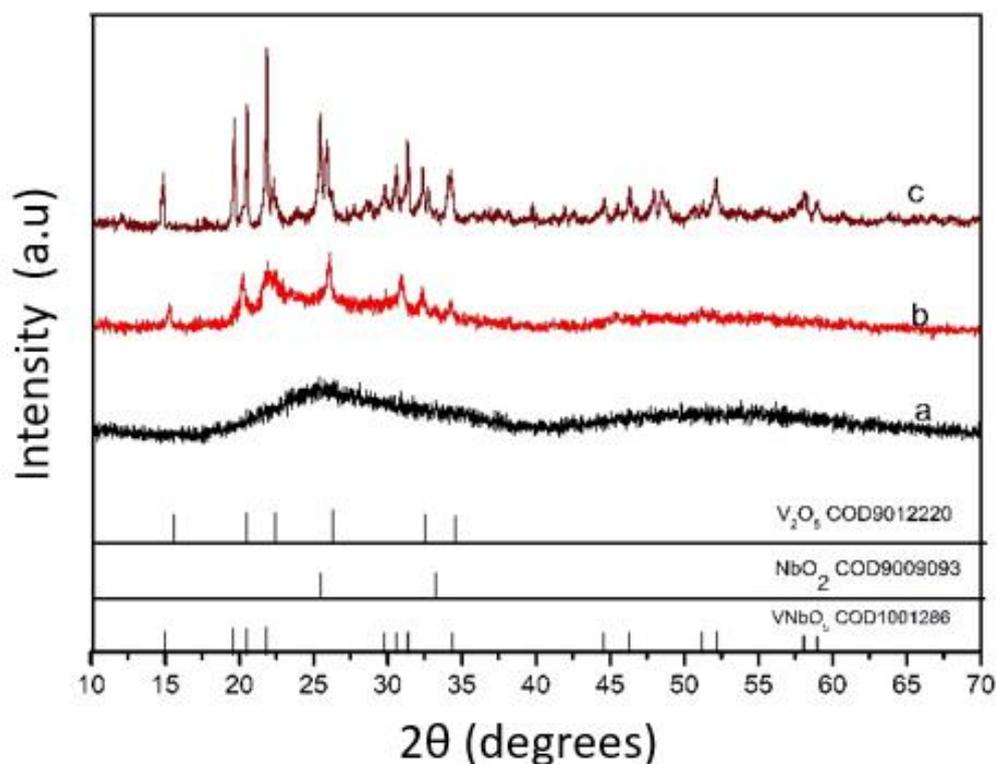
Figura 84 - Análise TGA-DSC realizada em atmosfera ambiente a partir do precursor polimérico.



A primeira perda significativa de massa ocorre em torno de 125°C e está associada a perda de H₂O superficial fracamente ligadas ao óxido, as perdas graduais 250°C são resultantes de H₂O com maior interação com os óxidos, podendo ser associado as águas entre as lamelas de V₂O₅. A maior perda ocorre em 300°C sendo referente a decomposição de compostos orgânicos como o oxalato presente na amostra e representa cerca de 36.63% do peso após as perdas de H₂O, a partir de 300°C a amostra se mantém estável sem perda significativa de massa, entretanto é possível notar um pequeno evento exotérmico em 441°C, este processo está associado a uma maior cristalinidade do sólido corroborado pelo difratograma de raios-X (Figura 85).

A **Figura 85** mostra os padrões de difração de raios-X para o gel inicial (a), após o processo de pirólise (b) e após o tratamento térmico a 650°C (c)

Figura 85- Difratomogramas obtidos para a) gel precursor, b) material obtido após processo de spray pirólise a 350°C ec) após tratamento térmico a 650°C



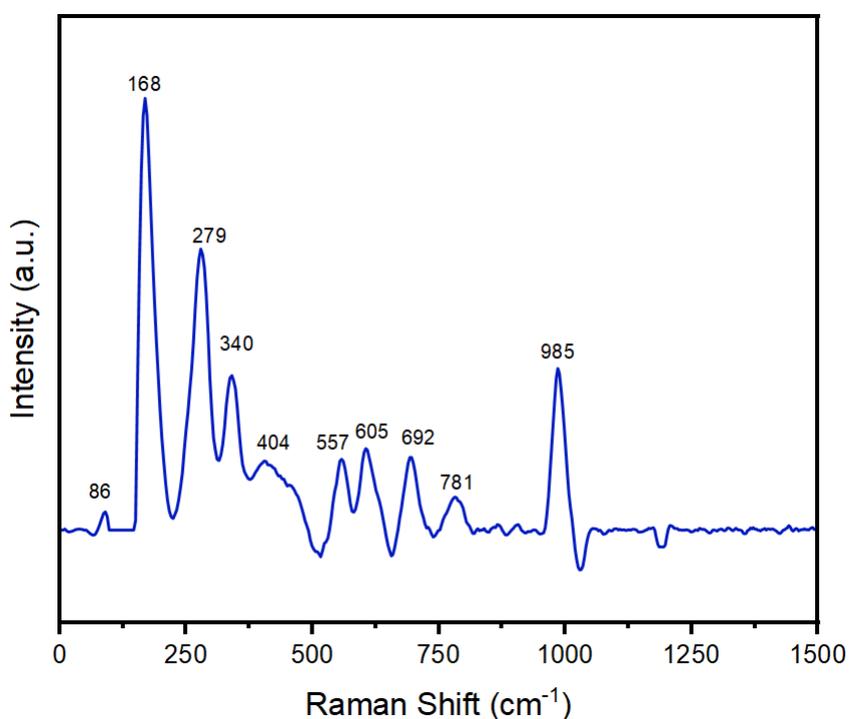
É possível identificar que o gel inicialmente amorfo não possui nenhuma fase de óxido proeminente, entretanto após o processo de pirólise as fases de VNbO₅ emergem principalmente para valores de $2\theta < 35^\circ$. Após o tratamento térmico a amostra assume maior cristalinidade e apresenta picos bem proeminentes principalmente em $2\theta = 15^\circ$, $20^\circ < 2\theta < 25^\circ$, o duplete presente em $2\theta = 26,5^\circ$ pode ser associado a presença de V₂O₅ e NbO₂ ou a uma mistura de fases entre V₂O₅ e Nb₂O₅.

A estrutura proposta para o VNbO₅ consiste de sítios octaédricos de NbO₆ ligados a tetraedros de VO₄ (149)·(203), para validar a formação destas estruturas em conjunto com a difração de raios-x, foi realizado um experimento de espectroscopia Raman (Figura 86); o pico presente em 985 cm⁻¹ está associado a ligação Nb-O(204) em uma estrutura octaédrica com compartilhamento de borda, além disso o pico em 780 cm⁻¹ está relacionado um alongamento da ligação Nb-O(204), de acordo com estudos estruturais realizados por Stefano et al em que foi demonstrado que no óxido de VNbO₅ as ligações Nb-O de fato são mais alongadas que em outros tipos de estrutura onde o nióbio possui ambiente octaédricos(205)(H-Nb₂O₅(85), MNb₂O₆(101), ANbO₃(103)) Os picos em 168, 279, 404 cm⁻¹ estão associados aos modos de estiramento e *bending/wagging* da ligação V-O-V(136) em um tetraedro como no caso do VO₂; os outros picos entre 300 cm⁻¹ até 700 cm⁻¹ estão associados ao conjunto das vibrações de O-

Nb-O, V-O com um encurtamento em ambiente tetraédrico, e Nb-O(153). As vibrações abaixo de 250 cm^{-1} são atribuídas a ligação Nb-O-V, O-V-O, Nb-Nb, V-V e V-Nb(136,153).

Tipicamente estruturas de V_2O_5 apresentam picos proeminentes em valores próximos a 1000 cm^{-1} resultante da ligação V=O(206), entretanto pela relação entre as intensidades dos picos de menor comprimento de onda e a intensidade do pico em 985 cm^{-1} se torna razoável assumir que há uma maior relação entre as ligações V-O-Nb e V-O-V em ambiente tetragonal, corroborando os resultados obtidos no experimento de difração de raios X.(150,151,207)

Figura 86 - Espectroscopia Raman para a amostra VNbO_5 tratada a 650°C .



Para avaliar a morfologia das partículas e a capacidade do método de síntese em gerar partículas esféricas em escala nanométrica, foram realizados experimentos de DLS e SEM do precursor e das amostras sintetizadas com e sem tratamento térmico

A morfologia das partículas formadas e do gel inicial foi analisado por microscopia, A Figura 87a representa o gel inicial antes do processo de ressuspensão, apresentando uma morfologia de partículas heterogênea sem boa definição, ainda é possível observar que a escama não é inteiriça tendo caminhos interpenetrados que conectam as partículas aglomeradas. Na Figura 87b está representado o material após o processo de *spray-pirólise* em 350°C , é possível observar que as partículas assumem uma morfologia esférica com tamanho médio inferior a 500 nm e possuem um certo grau de aglutinação, ainda podemos ver que as partículas não são

completamente lisas possuindo rugosidades em sua superfície. Quando tratadas a 650°C (Figura 87c) estas esferas passam por um processo de sinterização havendo união das partículas (formação de pescoço entre elas com aumento do tamanho de partícula) e que há uma coesão entre a distribuição destas partículas ao longo da região observada.

Para estimar o tamanho das partículas foi realizado um experimento de DLS (Figura 88) onde os resultados corroboram o que foi constatado na imagens por microscopia: inicialmente o gel possui partículas com tamanho médio de 54 nm; após o processo de spray-pirólise a distribuição do tamanho das esferas varia de 80nm até 200 nm com um pico em regiões próximas a 140 nm; por fim após o tratamento térmico temos um aumento significativo do tamanho médio das partículas sendo que a maior parte da distribuição vista no experimento se encontra próxima a 500 nm.

Figura 87- Microscopia eletrônica de varredura SEM para a) gel precursor, b) $Vn\text{bO}_5$ após spray-pirólise c) $VN\text{bO}_5$ 650° C.

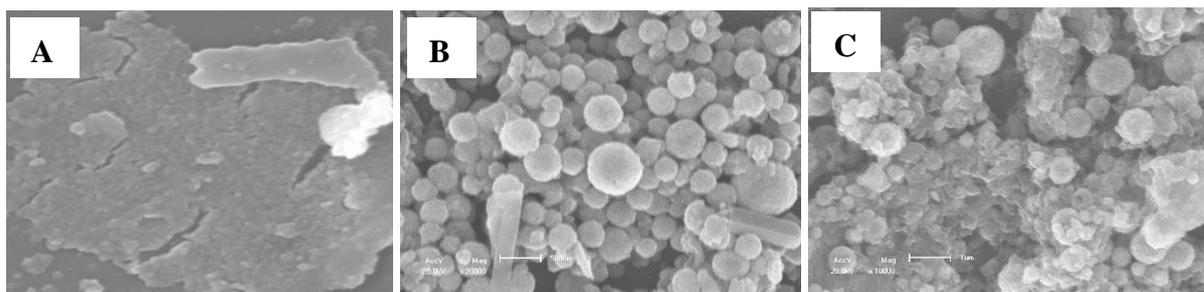
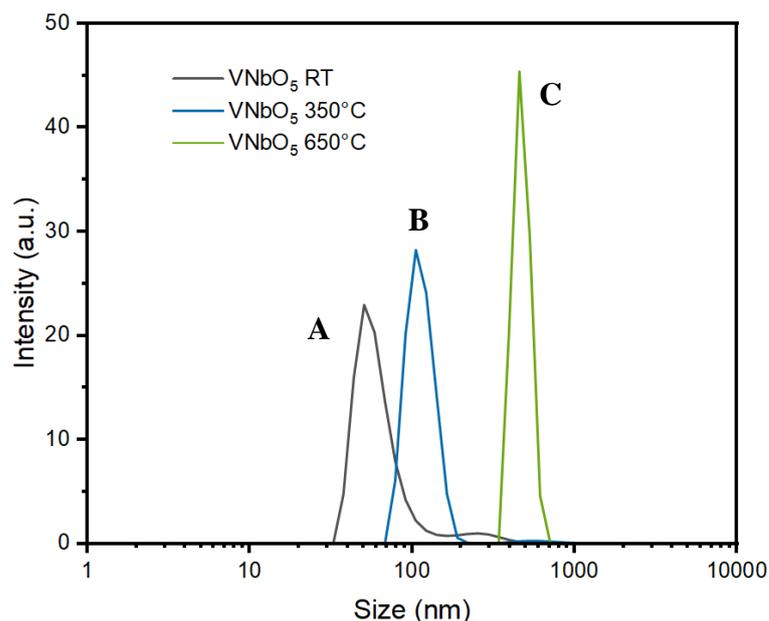


Figura 88 - Experimento de dispersão de luz dinâmica (DLS) realizado para a) gel precursor, b) VNbO₅ pós-spraypirólise 350°C e c) VNbO₅ tratado termicamente a 650° C



5.4.3 Caracterização Eletroquímica

A figura 8 apresenta a voltametria cíclica dos materiais pós spray-pirolise e após o tratamento térmico (Figure 8a) em meio aquoso com 0.1 M KOH, é possível identificar que o perfil voltamétrico do material é puramente capacitivo (dupla camada) sem picos proeminentes, além disso notamos que, em meio aquoso, o tratamento térmico não modifica o comportamento eletroquímico do material sendo que a relação entre a carga total do processo e a velocidade de varredura se mantém linear e com valores bem próximos (Figura 8b) para ambos os materiais. Usando o método de Trassati et al e analisando o comportamento de carga frente a diferentes velocidades de varredura é possível estimar quanto da capacitância total é originada de fenômenos difusivos e quanto é da formação de dupla camada, os resultados estão apresentados na figura 90a e 90b e podemos observar que para os dois materiais a maior parte da contribuição (cerca de 65 %) é de origem em fenômenos de difusão, enquanto 35% da carga é da dupla camada propriamente dita (Figura 91), esta baixa contribuição da EDLC na carga evidencia que o material não apresenta significativo comportamento pseudocapacitivos como observado em materiais baseados em óxidos de nióbio.

Figura 89 - Voltametria cíclica em 0,1 M KOH para VNbO₅ 350°C e VNbO₅ 650°C e a correlação entre carga (mQ) e taxa de varredura (mV/s) para ambas as amostras.

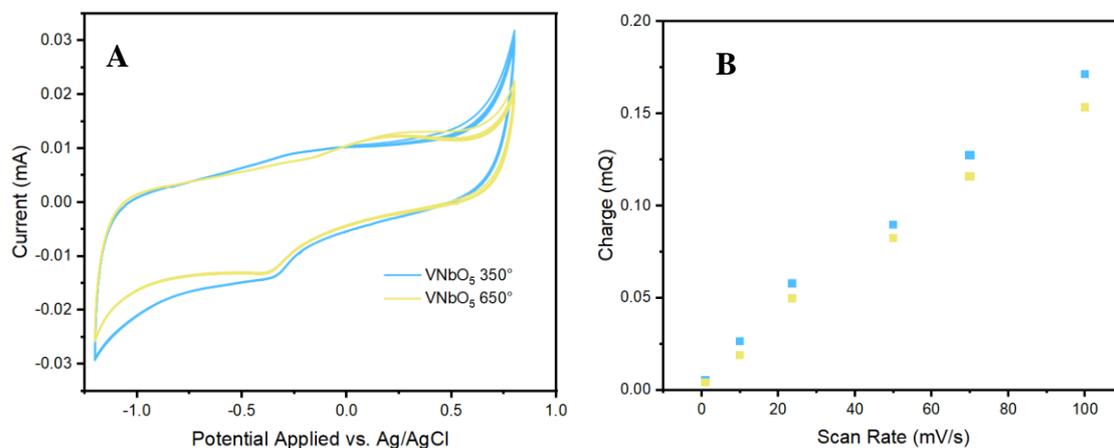


Figura 90- Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para VNbO₅ a) 350°C e b) 650°C

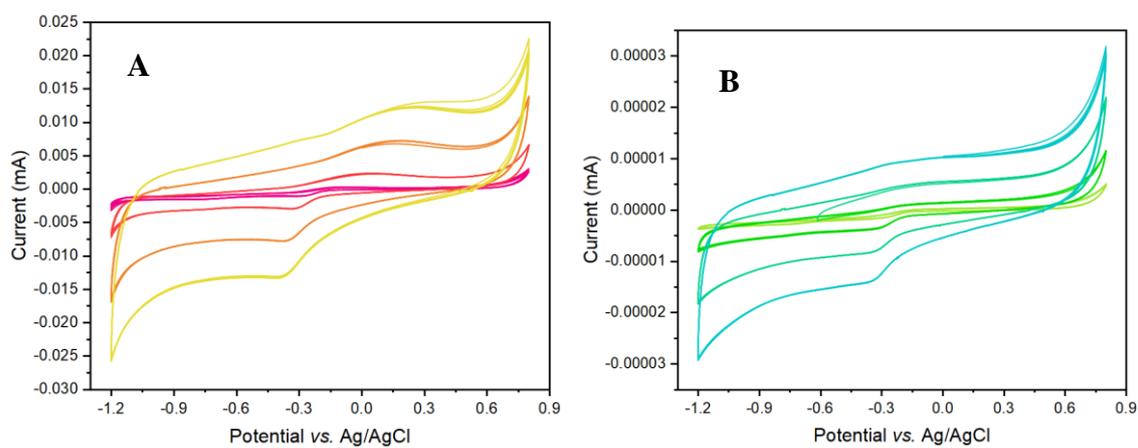
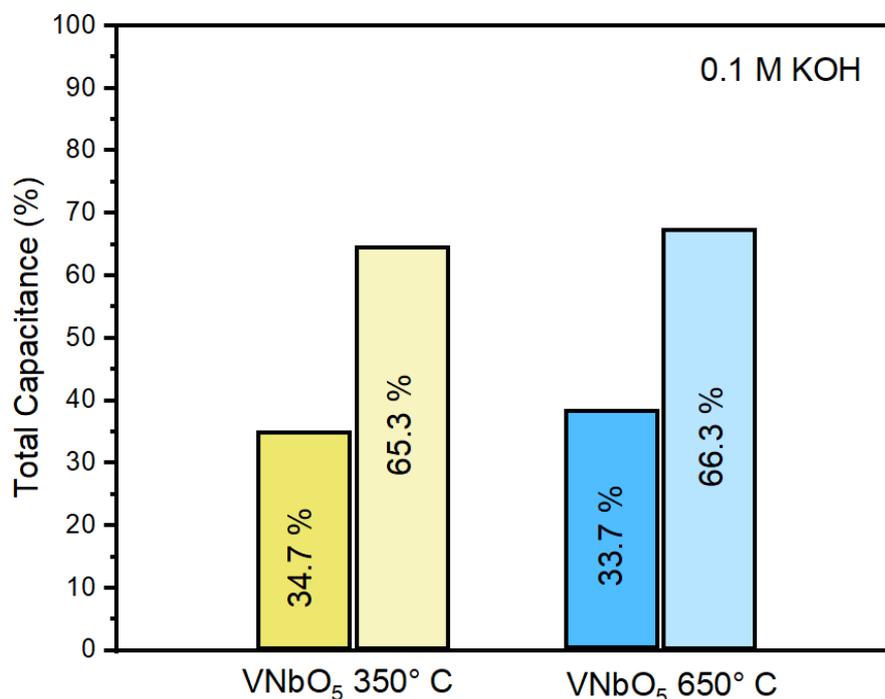


Figura 91- Correlação entre a contribuição difusiva e capacitava para VNbO₅ tratado em a) 350°C e 650°C



A Figura 92 apresenta os resultados voltamétricos obtidos em acetonitrila com 0.1 M de LiClO₄ a 1 mV/s. Estudos com outras velocidades são mostradas nas figuras 93. As Figuras 92a e 92b exibem os resultados obtidos para a amostra tratada a 350°C e 650°C, respectivamente. Em 350°C (Figura 92A), a voltametria cíclica apresenta dois picos catódicos entre 1.0 V e 1.5 V vs. Ag/AgNO₃ e um pico anódico em 0.5 V vs. Ag/AgNO₃, cujo perfil voltamétrico indica que o processo de intercalação (anódico) ocorre em uma etapa enquanto que a saída dos íons-Li pode ocorrer em duas etapas ou ainda que a saída dos íons promove uma mudança na estrutura do óxido o que causa uma alteração de fase. Consequentemente, originam-se os dois picos, um comportamento similar é observado em voltametrias cíclicas de V₂O₅ (25,78,119,208) onde o óxido sofre alteração entre as fases α -V₂O₅, ϵ -V₂O₅ e β -V₂O₅.

A hipótese de um rearranjo estrutural para acomodar a saída de íons-Li é provada com o aumento gradual dos picos catódicos ao longo das 5 primeiras varreduras (Figura 92c), este aumento ocorre até que a relação entre a corrente de pico anódica (i_a) e (i_c) sejam próximas a 1.0 indicando uma reversibilidade ideal do processo de inserção/desinserção de íons na estrutura, um comportamento similar é observado na estrutura tratada a 650°C, entretanto o aumento ocorre de forma menos acentuada e atinge a mesma relação em maior quantidade de ciclos. Este perfil foi mantido ao longo de 50 ciclos (Figura 93) para as duas amostras.

A voltametria realizada para a amostra com tratamento térmico (Figura 92b) apresenta um comportamento ligeiramente diferente da amostra sem tratamento, ou seja, observa-se que os picos catódicos na região entre +1.0 V e +1.5 V vs. Ag/AgNO₃ são levemente deslocados para potenciais maiores, além disto ficam mais bem definidos, em concordância com a maior cristalinidade observada no difratograma de raios-X (Figura 85). Por outro lado, surge um pico bem intenso em valores próximos a 2.0 V sem um correspondente anódico. Nota-se que a relação entre este pico e o pico anódico em +0.6 V vs. Ag/AgNO₃ é bem maior que 1.0, desta forma quando levado a potenciais altos a estrutura sofre um processo irreversível que pode prejudicar o desempenho eletroquímico da célula.

A amostra tratada a 650°C apresenta também uma maior resolução em alguns picos que podem estar associados a inserção de íons-Li na estrutura (+1.1 V, +0.7 V e +0.15 V vs. Ag/AgNO₃) assim é possível inferir que a maior cristalinidade do material favorece os processos de intercalação e desintercalação de íons na estrutura, entretanto o potencial deve ser mantido em valores inferiores a +2.0 V vs. Ag/AgNO₃ para evitar a formação de um processo irreversível.

Figura 92 - Voltametria cíclica em acetonitrila 0,1 M LiClO₄ para a) VNbO₅ 350°C b) VNbO₅ 650° e a realização entre o aumento da corrente de pico durante os ciclos em c) e d) para as respectivas amostras

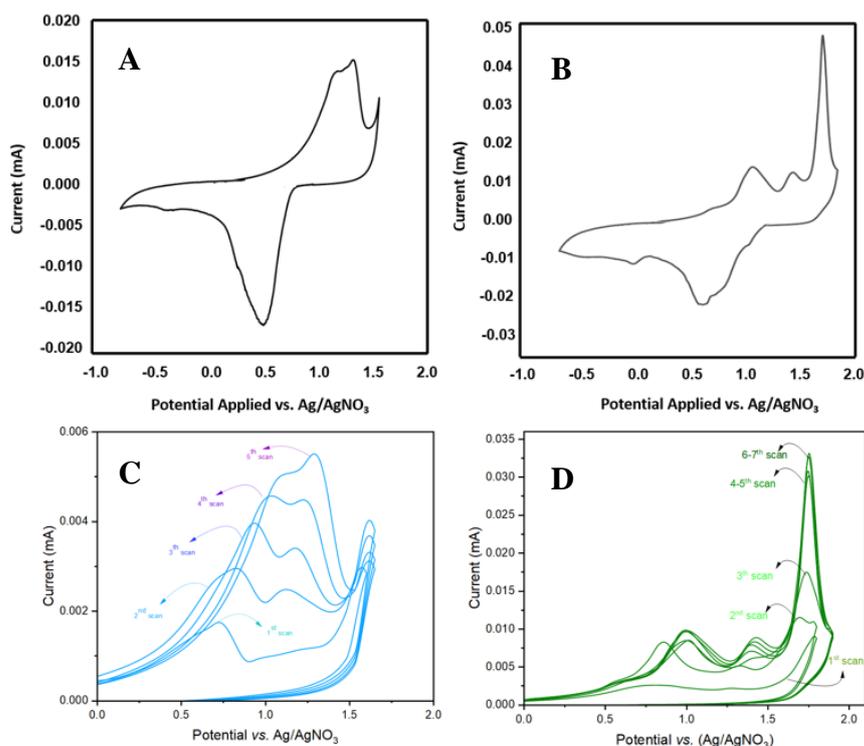


Figura 93 – Voltametria cíclica no 1º ciclo (linha preta) e após 10 ciclos para as amostras de VNbO₅ preparadas em a) 350°C e b) 650°C

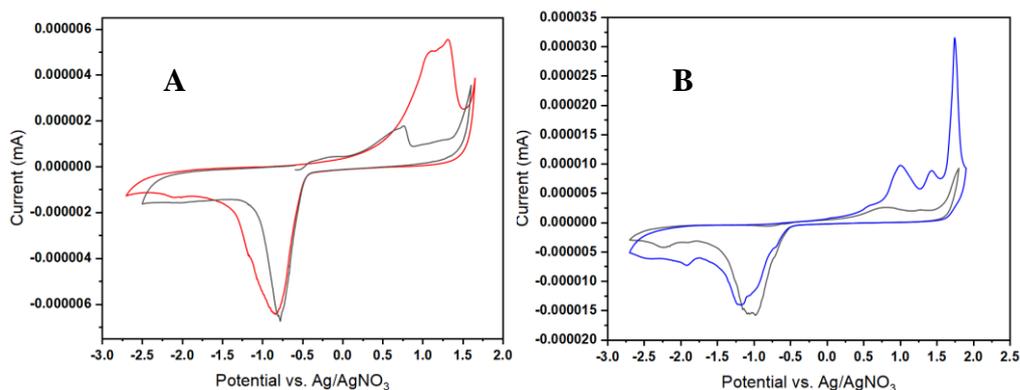


Figura 94 – a) Comparação entre o décimo ciclo para o material preparado a 350°C (linha laranja) e o material preparado a 650°C (linha verde) e b) evolução das curvas voltamétricas ao longo dos 10 primeiros ciclos

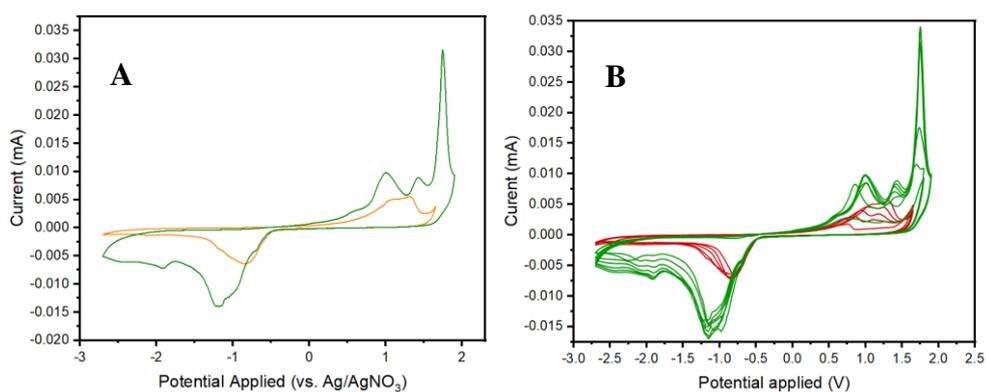
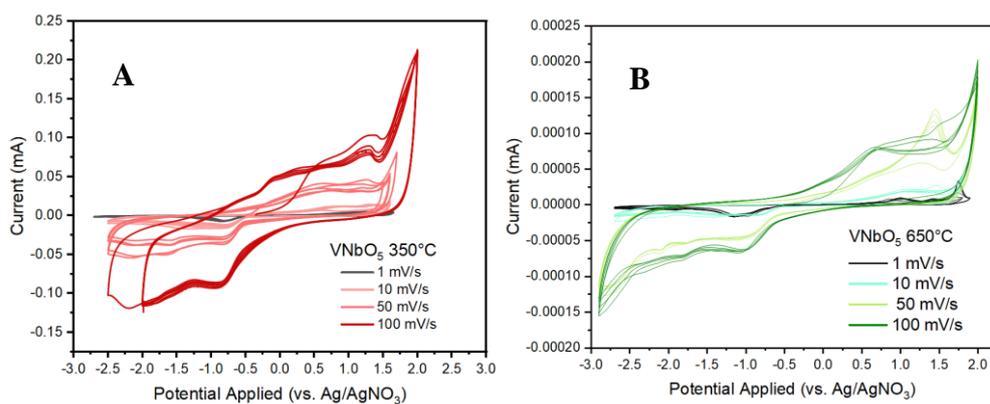


Figura 95 – Voltametria cíclica realizada em diferentes velocidades de varredura para as amostras de VNbO₅ tratadas a a) 350°C e b) 650°C



5.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica:

A análise da dupla camada foi realizada através de EIS no potencial de circuito aberto para as amostras com e sem tratamento térmico, os espectros obtidos estão representados na figura 96. Em processos capacitivos, como carregamento de camada dupla, é esperada uma resposta linear de Z' e $-Z''$. Na Figura 93 nenhum processo de transferência de carga pode ser observado e o desvio da idealidade de Z' e $-Z''$ está associado à irregularidade da superfície e à constante de difusão do meio. Para avaliar os resultados de impedância foi utilizado o modelo de circuito equivalente, para um processo puramente difusivo como observado para a dupla camada elétrica, o circuito é composto por um R_s que representa a resistência do eletrólito, um elemento de fase constante CPE e um elemento do circuito de difusão Warburg W utilizado é representado na Figura 96b e os resultados encontrados na tabela 15.

Figura 96- EIS realizado em OCP para amostras tratadas a 350°C e 650°C em 0,1 M LiClO₄ acetonitrila e b) circuito equivalente usado para simulação de dados

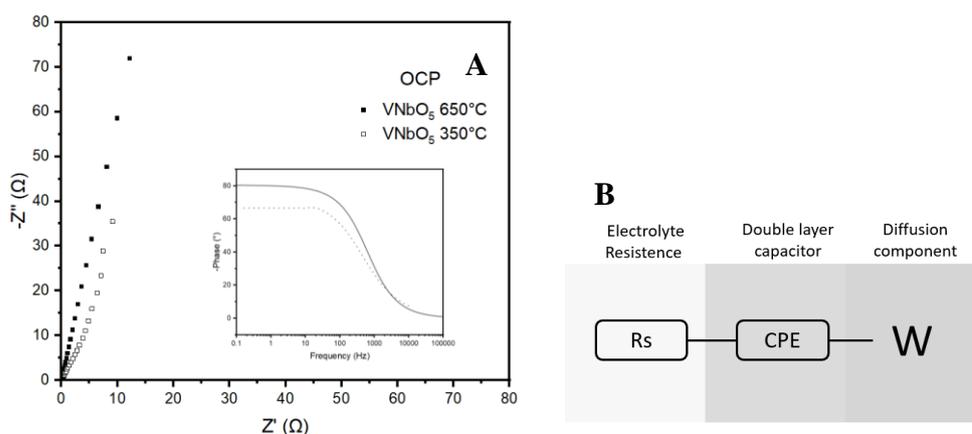


Tabela 15 - Valores dos elementos de circuito equivalentes calculados para as amostras de VNbO₅

VNbO ₅ 650°C			VNbO ₅ 350°C		
Elemento			Elemento		
Rs		2,9 Ω/cm ²	Rs		5,1 Ω/cm ²
CPE	A	0,895	CPE	α	0,788
	Y0	20,8 μS α		Y0	33,6 μS α
C		5 mS.s ^{1/2}	C		3,37 ms.s. ^{1/2}

Os resultados estão de acordo com o que foi observado nos experimentos de voltametria cíclica, ou seja, os materiais estudados apresentam uma pequena formação de dupla camada elétrica, e o comportamento capacitivo dos eletrodos é limitado pela capacitância da camada de difusão. A constante de difusão foi estimada através do elemento de Warburg pela relação entre a constante de Warburg σ e o Y_0 encontrado conforme a equação 3, enquanto a constante de difusão D_{Li^+} está relacionada com σ pela equação 3(209):

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot Y_0} \text{ Eq. 2}$$

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2 \cdot A^2 n^4 F^4 C_0^2 \sigma^2} \text{ Eq. 3}$$

Onde A é a área do eletrodo, n o número de elétrons envolvidos na reação, F a constante de Faraday, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e C_0 a concentração da espécie no *bulk*; utilizando $n=1$ e a área do eletrodo sendo 1 cm^2 temos para o material tratado a 650°C que a constante de difusão $D_{Li^+} = 9.921 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e para o material tratado a 350°C $D_{Li^+} = 7.8210^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, este aumento na constante de difusão está associado a menor rigidez da estrutura do material com o tratamento térmico a 350°C como observado na **Figura 85**

Os processos de litiação e delitiação foram estudados aplicando potenciais de $+1,2 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$ e $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$, cujos resultados são apresentados na Figura 97. Constatase que nos dois potenciais existe a presença de uma transferência de carga representado pela semicircunferência associada a formação de uma dupla camada e uma semirreta em altas frequências que caracteriza processos difusivos.

Para modelagem dos resultados foi utilizado, para os dois processos, o circuito de Randles, onde o elemento R_{ct} está associado a resistência da transferência de carga que no caso estudo pode ser interpretada como a resistência entre o processo de inserção e desinserção de Li^+ na estrutura do óxido, o sumario dos resultados está na Tabela 16.

Figura 97 - EIS obtido para amostras a) VNbO₅ 650°C e b) VNbO₅ 350°C durante o processo de inserção (+1,5 V vs. Ag/AgNO₃) e desinserção (+0,5 V vs. Ag/AgNO₃) e c) circuito equivalente para modelagem dos dados obtidos

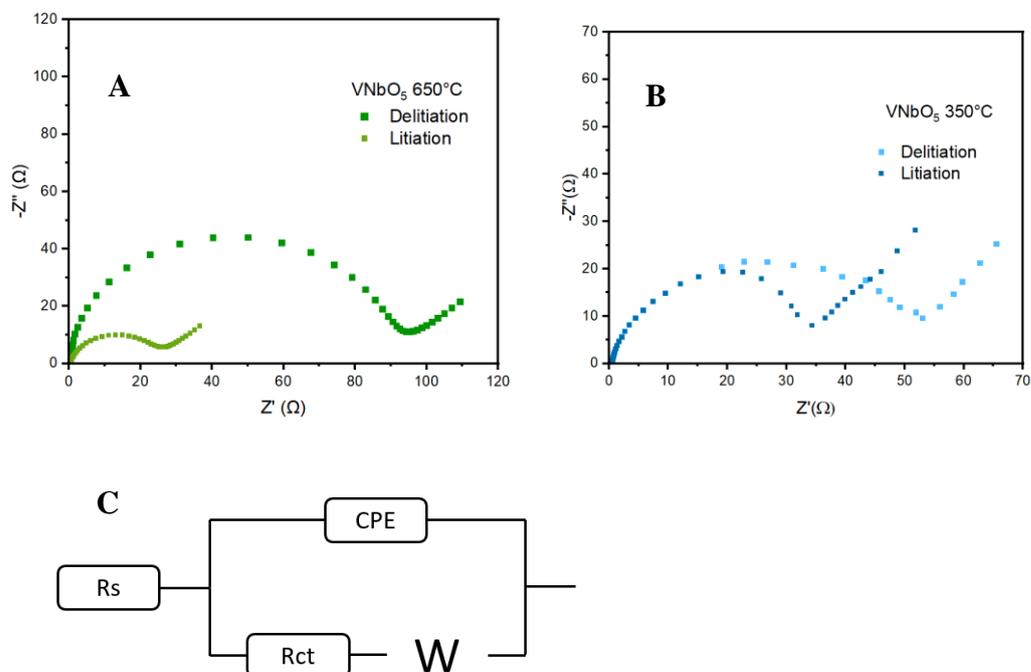


Tabela 16 - Valores de elementos calculados na modelagem de dados de circuito equivalente para as amostras de VNbO₅ nas duas temperaturas estudadas durante os processos de litiação e delitiação

VNbO ₅ 650 °C			VNbO ₅ 350°C				
Elemento	litiação	Delitiação	Elemento	Litição	Delitiação		
Rs	3,1Ω	2,5 Ω	Rs	4.32 Ω	4.25 Ω		
Rct	24,0 Ω	88,3 Ω	Rct	33 Ω	56 Ω		
CPE	α	0,858	0,959	CPE	α	0,802	0,867
	Y₀	43,0 μSα	6,37 μSα		Y₀	50,3 μSα	6,37 μSα
C	2,21 ms.s. ^{-1/2}	1,20 ms.s. ^{-1/2}	C	3,32 ms.s. ^{-1/2}	1,07 ms.s. ^{-1/2}		

A diferença entre as R_{ct} encontradas para a litiação (24.0Ω e 33Ω) e a delitiação (88.3Ω e 56Ω) para os materiais tratados a 650°C e 350°C respectivamente, indica que o processo de inserção de íons Li^+ ocorre com maior facilidade que a sua saída, este aumento na transferência de carga pode estar associado ao fato de que com a inserção de Li^+ o material passa por uma alteração de fase e com isso a saída destes íons tem que vencer um potencial de energia distinto do inicial. . A menor transferência de carga para a delitiação com o material tratado a 350°C indica que cristalinidade do material afeta diretamente a forma como o lítio interage com as espécies NbO_6 e VO_4 na estrutura, o maior grau de distorção destas estruturas dentro do arranjo cristalino enfraquece a interação com o Li^+ e, portanto, a transferência de carga é reduzida. Devido a estrutura cristalina do material sofrer alteração com tratamento térmico é natural esperar esta diferença, inicialmente os íons têm cavidades livres para difundir e adentrar a estrutura, entretanto a saída destes íons deve vencer as forças de interação entre os átomos do host com o guest. Acompanhando esta diferença entre as resistências na transferência de carga é possível notar uma diferença também na constante de difusão para os dois processos em ambos os materiais. Utilizando a equação 4 obtemos os valores de $3,36 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o processo de delitiação e $1,89 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$ para o processo de litiação na amostra tratada a 650°C ; já o material preparado a 350°C apresenta as constantes de difusão de $2,4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$ para a delitiação e $7,56 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$ e $7,88 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$ para a litiação indicando que até mesmo a difusão dos íons-Li sofre uma severa defasagem frente aos processos de intercalação e desintercalação e tratamento térmico.

A Tabela 17 apresenta de forma resumida os valores da constante de difusão para Li^+ em diferentes materiais baseados em óxidos de nióbio que possuem excelente capacidade de intercalação em altas taxas de corrente. Observa-se que o material aqui estudado está próximo aos valores encontrados para anodos de TiNb_2O_7 (210), mas ainda longe de materiais como tungstato de nióbio(87,100). Entretanto, ressaltamos-que os eletrodos utilizados para o estudo de EIS não estão completamente otimizados, parâmetros como concentração do eletrólito, distância entre os eletrodos e homogeneidade da superfície que afetam diretamente na capacidade de difusão podem ser melhorados utilizando processos compactação e calandragem, além disto para este estudo não foram adicionados ao material os aditivos de condutividade (carbon black) e aglutinantes (PVDF) como os outros materiais apresentados.

Tabela 17 – Coeficientes de difusão encontrados para os materiais estudados neste trabalho frente aos outros materiais de nióbio reportados na literatura

Material	Coeficiente de Difusão (cm ² /s)	Referência
VNbO ₅ - 350°	$7,56 \times 10^{-18}$	Este trabalho
VNbO ₅ - 650°	$1,89 \times 10^{-16}$	Este trabalho
TiNb ₂ O ₇	$6,64 \times 10^{-14}$	(210)
TiNb ₆ O ₁₇	$2,94 \times 10^{-13}$	(210)
Li _{8,4} Nb ₁₆ W ₅ O ₅₅	$1,1 \times 10^{-13}$	(100)
Li _{3,4} Nb ₁₈ W ₁₆ O ₉₃	$1,6 \times 10^{-13}$	(100)

5.4.5 Carga e descarga galvanostática:

Para avaliar o potencial do material atual como catodo em uma célula de íons-Li foram realizados experimentos de carga-descarga galvanostática em diversas taxas de carregamento (C-rate) utilizando o material tratado a 650 °C. Esta escolha foi feita pois, apesar do material tratado a 350°C apresentar menores valores de transferência eletrônica o material com maior tratamento térmico possui melhor coeficientes de difusão e, neste caso, a reação é limitada pela difusão de íons-Li. Os valores utilizados para obtenção da taxa C foi obtido de acordo com a seguinte expressão para a capacidade teórica:

$$C_{th} = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M_w}$$

Onde n é a quantidade de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday e Mw é o peso molecular do material estudado, considerando n=1 temos para o VNbO₅:

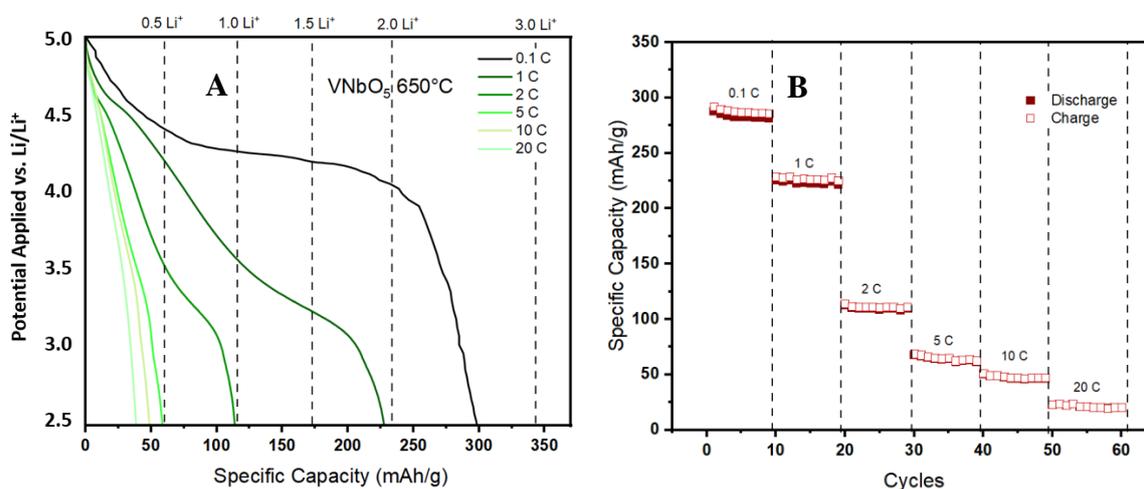
$$C = \frac{1.96485,3329}{3600 \cdot 223,84} \rightarrow C = 119.73 \text{ mAh/g}$$

Para evitar o processo irreversível visto em potenciais próximos a 2.0V vs. Ag/AgNO₃ (5.4 vs. Li/Li⁺) a célula foi ciclada de 5.0 V vs. Li/Li⁺ até 2.5 V vs. Li/Li⁺

A figura 95a mostra as curvas galvanostáticas obtidas para a amostra tratada a 650°C, em baixas taxas de recarga como 0.1 C. Observam-se três tipos diferentes de processos. O primeiro processo ocorre em potenciais entre +5.0 V e +4.5 V e é caracterizado por uma queda quase linear do potencial vs. corrente, este comportamento foi o mesmo observado para Kumagai et al. quando estudando o grau de inserção de lítio em estruturas de bronze do tipo Li_xNb₂

$x\text{V}_x\text{O}_5$ (149,211). Para a amostra estudada neste caso, esta primeira etapa ocorre com a inserção de íons de Li^+ na faixa de $0 < \text{Li}^+ < 0.5$, em seguida podemos observar um *plateau* em torno de +4.3 V vs. Li/Li^+ , tipicamente a formação de um *plateau* em curvas de carga e descarga está associado a reações heterogêneas envolvendo a coexistência de diferentes fases, o mesmo comportamento foi observado por Amarilla et al. para amostras de VNbO_5 preparadas através do processo sol-gel, entretanto neste último caso o plateau ocorria em potenciais menores(149). Esta segunda fase parece ser a predominante até quando o grau de inserção de lítio se aproxima de 2.0 a partir deste ponto temos uma queda abrupta do potencial, esta terceira etapa difere dos trabalhos previamente citados, em outras palavras, na literatura encontramos que para altos graus de inserção de lítio as estruturas de $\text{Li}_x\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_5$ passam por um processo topotático com uma redução do potencial em função da corrente na forma de uma curva tipo S, entretanto a queda vista na amostra a 650°C parece ser melhor associado a redução de espécies superficiais. Destaca-se ainda que os trabalhos anteriores(149) envolvendo estruturas de NbVO_5 apresentam um grau de intercalação menor que o aqui apresentado

Figura 98 - a) curva de descarga para taxas entre 0,1C a 20C para a amostra de VNbO_5 tratada a 650°C e b) correlação entre valores de carga e descarga (eficiência faradáica) para a mesma amostra



Com o aumento do valor de C vemos uma intensa queda na capacidade específica obtida para as amostras cicladas em acima de 1 C, diferentemente do que ocorre com materiais de Nb_2O_5 onde a queda é mais suavizada, este comportamento pode ser associado a baixa capacitância de dupla camada vista para o material (Figura 12 a). Em altos valores de corrente o processo acaba tendo uma limitação de difusão e quanto maior a participação de espécies próximas ao eletrodo na dupla camada maior será a velocidade com que o material consegue intercalar os íons-Li em

sua estrutura; os óxidos de Nb_2O_5 e seus derivados costumam apresentar uma excelente pseudocapacitância onde a capacitância total do eletrodo fica bem dividida entre a capacitância de difusão e a capacitância de dupla camada, entretanto o mesmo não ocorre na amostra estudada.

É importante ressaltar que mesmo se tratando de um eletrodo não otimizado o óxido apresenta valores consideráveis de capacidade específica mesmo em altas taxas de corrente (20 C) embora grande parte da capacidade seja “perdida” por conta da grande queda ôhmica valores de entre 40 e 50 mAh/g puderam ser obtidos nas faixas entre 10 C e 20 C

A Figura 12b mostra a relação entre a capacidade específica obtida nos experimentos de carga e descarga, a amostra teve uma pequena queda na capacidade específica do primeiro ciclo a 0.1 C que pode ser atribuído a reação de espécies na superfície que foi descrito anteriormente, em seguida para as outras taxas de C o material apresentou 100% de eficiência faradáica ao longo de 10 ciclos em cada taxa.

5.4.6 Conclusão parcial

Este trabalho descreve um processo de síntese capaz de obter partículas nanométricas de VNbO_5 em temperaturas mais amenas que a maioria dos óxidos ($900^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$). Além disso, a influência do tratamento no comportamento eletroquímico do material, a maior cristalinidade obtida com o recozimento favorece a cristalinidade do material e conseqüentemente acaba favorecendo o processo de intercalação de íons em sua estrutura. Além disso, o desempenho do material para atuar como cátodo foi avaliado através de experimentos de carga e descarga e o material apresentou valores que chamam a atenção para baixas correntes atingindo faixas de 300 mAh/g que é 50 % superior aos valores de materiais comercialmente disponível neste momento. ; além disso, o material foi capaz de fornecer bons valores de capacitância específica mesmo em altas taxas de C (20 C), acreditamos que a otimização da célula pode tornar o material capaz de fornecer corrente a taxas de corrente muito mais altas do que as exploradas aqui. Os materiais da fase $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$, conforme observado, são bastante promissores como cátodos em células de íons de lítio, podendo operar em altas tensões e altas tensões. taxas atuais.

6 CONCLUSÃO

A somar com as conclusões parciais de cada subcapítulo apresentado este trabalho foi capaz de demonstrar a viabilidade técnica do desenvolvimento de um eletrodo anódico binder-free baseado em óxido de vanádio modificado com nióbio que além de dispensar o uso de aditivos de coesão e condutividade apresentam elevada capacidade específica (~800mAh/g); nestes estudos conseguimos elucidar o papel do nióbio na modificação estrutural e correlacionar o efeito benéfico da criação de vacâncias na reversibilidade das reações de conversão que ocorrem nos potenciais anódicos, além disto foi demonstrado que o método de síntese utilizado é facilmente escalonável e que os resultados obtidos em escalas de bancada são estatisticamente reprodutíveis conferindo a este material um maior nível de maturidade tecnológica (TRL).

Os estudos futuros irão explorar o uso de diferentes fibras de carbono que facilitem o processo de adsorção do material ao substrato e possam ofertar maior quantidade de cobertura (mg/cm^2), é esperado que os valores alcançados cheguem próximo aos praticados comercialmente na atualidade ($100\text{mg}/\text{cm}^2$)

Quanto as nanoesferas de óxido de vanádio e nióbio podemos concluir que o material é um promissor candidato a atuar como cátodo em células de íons-Li uma vez que consegue intercalar íons-Li de forma reversível em altos potenciais ($>4.0\text{ V vs. Li/Li}^+$) e é capaz de reter quantidades satisfatórias de capacidade específica mesmo sobre ação de altas correntes gravimétricas, acreditamos que com a otimização do eletrodo (redução da resistividade total do sistema e melhor homogeneização do material eletroativo) o desempenho catódico seja aprimorado e o VNbO_5 consiga entregar valores de capacidade específica em correntes ainda maiores das aqui apresentadas; a técnica de síntese utilizada se mostrou eficaz ao oferecer partículas manométricas com morfologia esférica e podemos concluir que este material não sofre as transformações irreversíveis que acontecem com o V_2O_5 puro, daí vem a sua viabilidade técnica para aplicação em sistemas íons-Li

O compósito de óxido de manganês e nióbio com grafeno demonstrou valores expressivos de capacitância específica (1214 F/g) e apresentou uma baixa resistividade quando comparado aos óxidos sem a modificação com grafeno, além disso o material apresentou a capacidade de realizar a quebra de moléculas de H_2O e liberação de O_2 em processos reversíveis, estes fenômenos tornam o compósito um excelente candidato para múltiplas aplicações seja como supercapacitor ou como catalisador nos sistemas de *water split* e em baterias metal-ar

De modo geral esta tese apresentou diversos mecanismos que podem beneficiar as commodities nacionais e transforma-las em soluções tecnicamente viáveis no desenvolvimento de tecnologias domésticas baseadas em metais que o Brasil possui em abundância e tem a exploração bem consolidada, esperamos que este trabalho sirva como motivador para que nos próximos anos o país possa redesenvolver seu parque tecnológico e entregar ao mercado soluções com alto valor agregado.

7 REFERÊNCIAS:

1. IEA. Outlook for energy demand [Internet]. 2021 [cited 2023 Feb 28]. Available from: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022/outlook-for-energy-demand>
2. GOV B. Entenda a Matriz Energética Brasileira [Internet]. 30/08. 2018 [cited 2023 Mar 19]. Available from: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2021/08/entenda-como-a-matriz-eletrica-brasileira-esta-mudando>
3. ONU. Acordo de Paris sobre o Clima [Internet]. 2015 [cited 2023 Mar 19]. Available from: <https://brasil.un.org/pt-br/88191-acordo-de-paris-sobre-o-clima>
4. Europeia C da U. Redução das emissões de carbono: metas e iniciativas da União Europeia [Internet]. Pacto Europeu Ecologico. 2023 [cited 2023 Mar 19]. Available from: <https://www.europarl.europa.eu/news/pt/headlines/society/20180305STO99003/reducao-das-emissoes-de-carbono-metas-e-iniciativas-da-ue>
5. Economia M da. Rota 2030 - Mobilidade e Logística [Internet]. 2020 [cited 2023 Mar 19]. Available from: <https://www.gov.br/produtividade-e-comercio-exterior/pt-br/assuntos/competitividade-industrial/setor-automotivo/rota-2030-mobilidade-e-logistica>
6. Governo de São Paulo lança programa de incentivo aos veículos sustentáveis [Internet]. 2022 [cited 2023 Mar 19]. Available from: <https://portal.fazenda.sp.gov.br/Noticias/Paginas/Governo-de-São-Paulo-lança-programa-de-incentivo-aos-veículos-sustentáveis.aspx>
7. Fleischmann S, Mitchell JB, Wang R, Zhan C, Jiang DE, Presser V, et al. Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chem Rev.* 2020;120(14):6738–82.
8. Berzelius JJ. Ein neues mineralisches Alkali und ein neues Metall. *J Chem Phys.* 1817;21:44–8.
9. Brande WT. A manual of Chemistry. 2°. John Murray, editor. London: John Murray; 1821. 57–58 p.
10. Lewis GNKFG. The Potential of Lithium Electrode. 1913;1459(1910):340–4.
11. Harris WS. Electrochemical studies in Cyclic Esters [Internet]. University of California; 1967. Available from: <https://www.osti.gov/servlets/purl/4305596/>
12. Winter M, Barnett B, Xu K. Before Li Ion Batteries. *Chem Rev.* 2018;118(23):11433–56.

13. Laszczynski S V. Aus dem Elektrochemischen Laboratorium des Herrn Professor von Knorre, Techn. Hochschule in Charlottenburg. Über die Leitfähigkeit der Lösungen einiger Salze in Aceton. *Zeitschrift für Elektrochemie*. 1895;2(4):55–7.
14. C. Tobias JJ. Method of production of alkali metals and their alloys [Internet]. USA; US3791945A, 1973. Available from: <https://patents.google.com/patent/US3791945A/en>
15. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev*. 2004;104(10):4303–417.
16. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1979;126(12):2047. Available from: <https://dx.doi.org/10.1149/1.2128859>
17. Jarratt E. New lessons from the epic story of Moli Energy, the Canadian pioneer of rechargeable lithium battery technology. *Electric Autonomy* [Internet]. 2020; Available from: <https://electricautonomy.ca/2020/09/18/moli-energy-lithium-battery-technology/>
18. Whittingham MS. The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions. 123(3).
19. Whittingham MS. Electrointercalation in transition-metal disulphides. *J Chem Soc Chem Commun*. 1974;(9):328–9.
20. Murphy DW, Trumbore FA, Laboratories B, Hill M. The Chemistry of TiS and NbSe Cathodes. *J Electrochem Soc*. 1976;123(7):960–4.
21. Lazzari M, Scrosati B. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1980 Mar;127(3):773. Available from: <https://dx.doi.org/10.1149/1.2129753>
22. Yazami R, Touzain P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *J Power Sources* [Internet]. 1983;9(3):365–71. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378775383870402>
23. Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull* [Internet]. 1980;15(6):783–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540880900124>
24. Simandl GJ, Paradis S. Vanadium as a critical material: economic geology with emphasis on market and the main deposit types. *Appl Earth Sci* [Internet]. 2022 Oct 2;131(4):218–36. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/25726838.2022.2102883>
25. Livage J. Vanadium Pentoxide Gels. *Chem Mater*. 1991;3(4):578–93.

26. Livage J. Structure and Properties of Vanadium Pentoxide Gels. *MRS Proc.* 1984;32(19):125–34.
27. Kristoffersen HH, Metiu H. Structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogels. *J Phys Chem C.* 2016;120(7):3986–92.
28. Aldebert P, Baffier N, Gharbi N, Livage J. Layered structure of vanadium pentoxide gels. *Mater Res Bull* [Internet]. 1981;16(6):669–76. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002554088190266X>
29. Cocciantelli JM, Doumerc JP, Pouchard M, Broussely M, Labat J. Crystal chemistry of electrochemically inserted $LixV_2O_5$. *J Power Sources.* 1991;34(2):103–11.
30. Delmas C, Cognac-Auradou H, Cocciantelli JM, Ménétrier M, Doumerc JP. The $LixV_2O_5$ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. *Solid State Ionics.* 1994;69(3–4):257–64.
31. Patrissi CJ, Martin CR. Sol-gel-based template synthesis and Li-insertion rate performance of nanostructured vanadium pentoxide. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1999;146(9):3176 – 3180. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0033362333&doi=10.1149%2F1.1392451&partnerID=40&md5=5a59cd74cdabd68cf6a4a053d2a33b9b>
32. Takahashi K, Limmer SJ, Wang Y, Cao G. Growth and electrochemical properties of single-crystalline V_2O_5 nanorod arrays. *Japanese J Appl Physics, Part 1 Regul Pap Short Notes Rev Pap* [Internet]. 2005;44(1 B):662 – 668. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-14844352966&doi=10.1143%2FJJAP.44.662&partnerID=40&md5=8de18406cafeeab7d7bd8f20a94e8c7>
33. Takahashi K, Limmer SJ, Wang Y, Cao G. Synthesis and Electrochemical Properties of Single-Crystal V_2O_5 Nanorod Arrays by Template-Based Electrodeposition. *J Phys Chem B* [Internet]. 2004 Jul 1;108(28):9795–800. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp0491820>
34. Liu H, Liang X, Jiang T, Zhang Y, Liu S, Wang X, et al. High-performance self-doped V^{4+} - V_2O_5 ion storage films grown in situ using a novel hydrothermal-assisted sol-gel composite method. *Electrochim Acta* [Internet]. 2022;404:139784. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468621020673>
35. Kim YB, Shin MW. Synthesis of diverse structured vanadium pentoxides particles by the simplified hydrothermal method. *Mater Lett* [Internet]. 2014;132:247–50. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X14011355>

36. Ma J, Wu Q, Chen Y. An oxides-hydrothermal approach from bulky V₂O₅ powder to V₃O₇·H₂O nanoribbons or V₃O₇ nanoflowers in various ethanol/water mixed solvent. *Mater Res Bull* [Internet]. 2009;44(5):1142 – 1147. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-61549099636&doi=10.1016%2Fj.materresbull.2008.09.045&partnerID=40&md5=9d4cabe534ea49150118a81d136f4d81>
37. Alsherari SA, Janene F, Moulahi A, Shili H, Alnhas I, Mjejri I. Vanadium oxide nanocomposite as electrode materials for lithium-ion batteries with high specific discharge capacity and long cycling life. *Ionics (Kiel)* [Internet]. 2023;29(1):61 – 70. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85141578726&doi=10.1007%2Fs11581-022-04811-0&partnerID=40&md5=cbad25135ecca55b6dc9b0bfdeca28af>
38. Bhuyan B, Paul B, Dhar SS. Cetyltrimethylammonium bromide promoted size-tuning synthesis of rod-like V₂O₅ nanoparticles and their catalytic studies in oxidative esterification of aldehydes. *Nanosci Nanotechnol Lett* [Internet]. 2016;8(2):173 – 180. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84988878629&doi=10.1166%2Fnnl.2016.2103&partnerID=40&md5=5acc2f3effdc47da220ef4a0bba84eb9>
39. Gorobtsov FY, Simonenko TL, Simonenko NP, Simonenko EP, Sevastyanov VG, Kuznetsov NT. Hydrothermal Synthesis of Nanodisperse V₂O₅ Using Oxalic Acid. *Russ J Inorg Chem* [Internet]. 2022;67(7):1094 – 1100. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85135177344&doi=10.1134%2FS0036023622070105&partnerID=40&md5=0bb7f66fa7231f67ba47fc90992422d8>
40. Wang N, Zhang Y, Hu T, Zhao Y, Meng C. Facile hydrothermal synthesis of ultrahigh-aspect-ratio V₂O₅ nanowires for high-performance supercapacitors. *Curr Appl Phys* [Internet]. 2015;15(4):493–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2015.01.026>
41. Wang S, Yu T, Li Y, Fu H, Sun C. General methods for large-scale production of nanostructured V₂O₅ with controlled morphologies. *Mater Res Bull* [Internet]. 2019;111:284 – 288. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85057315714&doi=10.1016%2Fj.materresbull.2018.11.008&partnerID=40&md5=ab07baa5653645ee8ec7180247c5a487>
42. Rui X, Tang Y, Malyi OI, Gusak A, Zhang Y, Niu Z, et al. Ambient dissolution–

- recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications. *Nano Energy* [Internet]. 2016;22:583–93. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221128551630012X>
43. Jose R, Archana PS, Le Viet A, Reddy M V., Yusoff MM, Ramakrishna S. Electrospun metal oxides nanostructures for energy related devices. In: 2011 IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CET) [Internet]. IEEE; 2011. p. 161–5. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6041479/>
 44. Mondal K, Sharma A. Recent advances in electrospun metal-oxide nanofiber based interfaces for electrochemical biosensing. *RSC Adv* [Internet]. 2016;6(97):94595–616. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA21477K>
 45. Huang C, Thomas NL. Fabrication of porous fibers via electrospinning: strategies and applications. *Polym Rev* [Internet]. 2020 Oct 1;60(4):595–647. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15583724.2019.1688830>
 46. Lu X, Wang C, Favier F, Pinna N. Electrospun Nanomaterials for Supercapacitor Electrodes: Designed Architectures and Electrochemical Performance. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2017;7(2):1601301. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201601301>
 47. Xue J, Xie J, Liu W, Xia Y. Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications. *Acc Chem Res* [Internet]. 2017 Aug 15;50(8):1976–87. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00218>
 48. Zhang B, Kang F, Tarascon J-M, Kim J-K. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. *Prog Mater Sci* [Internet]. 2016;76:319–80. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642515000936>
 49. Thenmozhi S, Dharmaraj N, Kadirvelu K, Kim HY. Electrospun nanofibers: New generation materials for advanced applications. *Mater Sci Eng B* [Internet]. 2017;217:36–48. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510717300016>
 50. Wang H, Ma D, Huang Y, Zhang X. Electrospun V₂O₅ Nanostructures with Controllable Morphology as High-Performance Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chem – A Eur J* [Internet]. 2012;18(29):8987–93. Available from: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201200434>
 51. Li Y, Yao J, Uchaker E, Yang J, Huang Y, Zhang M, et al. Leaf-Like V₂O₅ Nanosheets Fabricated by a Facile Green Approach as High Energy Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2013;3(9):1171–5. Available from:

- <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201300188>
52. Wang Z, Xu D, Wang L, Zhang X. Facile and Low-Cost Synthesis of Large-Area Pure V₂O₅ Nanosheets for High-Capacity and High-Rate Lithium Storage over a Wide Temperature Range. *Chempluschem* [Internet]. 2012;77(2):124–8. Available from: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cplu.201100051>
 53. Rui X, Lu Z, Yu H, Yang D, Hng HH, Lim TM, et al. Ultrathin V₂O₅ nanosheet cathodes: Realizing ultrafast reversible lithium storage. *Nanoscale* [Internet]. 2013;5(2):556 – 560. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84871780800&doi=10.1039%2Fc2nr33422d&partnerID=40&md5=f765c4dc664740826a4a527645caa547>
 54. Yan D-J, Zhu X-D, Wang K-X, Gao X-T, Feng Y-J, Sun K-N, et al. Facile and elegant self-organization of Ag nanoparticles and TiO₂ nanorods on V₂O₅ nanosheets as a superior cathode material for lithium-ion batteries. *J Mater Chem A* [Internet]. 2016;4(13):4900–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C6TA01417H>
 55. Zhou Y-N, Xue M-Z, Fu Z-W. Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries. *J Power Sources* [Internet]. 2013;234:310–32. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313002498>
 56. Glynn C, Creedon D, Geaney H, O’Connell J, Holmes JD, O’Dwyer C. Optimizing Vanadium Pentoxide Thin Films and Multilayers from Dip-Coated Nanofluid Precursors. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2014 Feb 12;6(3):2031–8. Available from: <https://doi.org/10.1021/am4051102>
 57. Galiote NA, Camargo MNL, Iost RM, Crespilho F, Huguenin F. Effects of Self-Assembled Materials Prepared from V₂O₅ for Lithium Ion Electroinsertion. *Langmuir* [Internet]. 2011 Oct 4;27(19):12209–17. Available from: <https://doi.org/10.1021/la202227t>
 58. Liu Y, Clark M, Zhang Q, Yu D, Liu D, Liu J, et al. V₂O₅ Nano-Electrodes with High Power and Energy Densities for Thin Film Li-Ion Batteries. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2011;1(2):194–202. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aenm.201000037>
 59. Parida MR, Vijayan C, Rout CS, Sandeep CSS, Philip R, Deshmukh PC. Room temperature ferromagnetism and optical limiting in V₂O₅ nanoflowers synthesized by a novel method. *J Phys Chem C*. 2011;115(1):112–7.
 60. Zheng J, Zhang Y, Hu T, Lv T, Meng C. New Strategy for the Morphology-Controlled

- Synthesis of V₂O₅ Microcrystals with Enhanced Capacitance as Battery-type Supercapacitor Electrodes. *Cryst Growth Des* [Internet]. 2018;18(9):5365 – 5376. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85052323119&doi=10.1021%2Facs.cgd.8b00776&partnerID=40&md5=ae594945db5b4ed9f9db4f4a6cc9c335>
61. Chen L, Gu X, Jiang X, Wang N, Yue J, Xu H, et al. Hierarchical vanadium pentoxide microflowers with excellent long-term cyclability at high rates for lithium ion batteries. *J Power Sources* [Internet]. 2014;272:991–6. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314014566>
 62. Yu H, Rui X, Tan H, Chen J, Huang X, Xu C, et al. Cu doped V₂O₅ flowers as cathode material for high-performance lithium ion batteries. *Nanoscale* [Internet]. 2013;5(11):4937–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR00548H>
 63. Klemperer WG, Marquart TA, Yaghi OM. New Directions in Polyvanadate Chemistry: From Cages and Clusters to Baskets, Belts, Bowls, and Barrels. *Angew Chemie Int Ed English* [Internet]. 1992;31(1):49 – 51. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0043010482&doi=10.1002%2Fanie.199200491&partnerID=40&md5=42c484db76b8ad85c67f707cea762772>
 64. Shi W, Rui X, Zhu J, Yan Q. Design of nanostructured hybrid materials based on carbon and metal oxides for Li ion batteries. *J Phys Chem C*. 2012;116(51):26685–93.
 65. Feng CQ, Wang SY, Zeng R, Guo ZP, Konstantinov K, Liu HK. Synthesis of spherical porous vanadium pentoxide and its electrochemical properties. *J Power Sources*. 2008;184(2):485–8.
 66. Chen M, Xia X, Yuan J, Yin J, Chen Q. Free-standing three-dimensional continuous multilayer V₂O₅ hollow sphere arrays as high-performance cathode for lithium batteries. *J Power Sources* [Internet]. 2015;288:145 – 149. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84928397420&doi=10.1016%2Fj.jpowsour.2015.04.130&partnerID=40&md5=397a16b17172cae15ba486572d9c1583>
 67. Pan J, Zhong L, Li M, Luo Y, Li G. Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of VO₂ Hollow Spheres and Their Conversion into V₂O₅ Hollow Spheres with Improved Lithium Storage Capability. *Chem - A Eur J* [Internet]. 2016 Jan 22;22(4):1461–6. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201504259>
 68. Wang J, Tang H, Zhang L, Ren H, Yu R, Jin Q, et al. Multi-shelled metal oxides prepared via an anion-adsorption mechanism for lithium-ion batteries. *Nat Energy* [Internet].

- 2016;1. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84982934306&doi=10.1038%2Fenergy.2016.50&partnerID=40&md5=952963e78868428eac21339a5647c714>
69. Wang Z, Zhou L, (David) Lou XW. Metal Oxide Hollow Nanostructures for Lithium-ion Batteries. *Adv Mater* [Internet]. 2012;24(14):1903–11. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201200469>
70. Wu H Bin, Pan A, Hng HH, Lou XW (David). Template-Assisted Formation of Rattle-type V₂O₅ Hollow Microspheres with Enhanced Lithium Storage Properties. *Adv Funct Mater* [Internet]. 2013;23(45):5669–74. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201300976>
71. Cao A-M, Hu J-S, Liang H-P, Wan L-J. Self-Assembled Vanadium Pentoxide (V₂O₅) Hollow Microspheres from Nanorods and Their Application in Lithium-Ion Batteries. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2005;44(28):4391–5. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200500946>
72. Pang H, Cheng P, Yang H, Lu J, Guo CX, Ning G, et al. Template-free bottom-up synthesis of yolk–shell vanadium oxide as high performance cathode for lithium ion batteries. *Chem Commun* [Internet]. 2013;49(15):1536–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CC38244J>
73. Pan AQ, Wu H Bin, Zhang L, Lou XW (David). Uniform V₂O₅ nanosheet-assembled hollow microflowers with excellent lithium storage properties. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2013;6(5):1476–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C3EE40260F>
74. Uchaker E, Zhou N, Li Y, Cao G. Polyol-Mediated Solvothermal Synthesis and Electrochemical Performance of Nanostructured V₂O₅ Hollow Microspheres. *J Phys Chem C* [Internet]. 2013 Jan 31;117(4):1621–6. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp310641k>
75. Lokhande VC, Lokhande AC, Lokhande CD, Kim JH, Ji T. Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. *J Alloys Compd* [Internet]. 2016;682:381 – 403. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84966359897&doi=10.1016%2Fj.jallcom.2016.04.242&partnerID=40&md5=a7f2b3a6591ab0dc2e42188feb4fcbfe>
76. Zhou X, Wu G, Wu J, Yang H, Wang J, Gao G, et al. Multiwalled carbon nanotubes–V₂O₅ integrated composite with nanosized architecture as a cathode material for high performance lithium ion batteries. *J Mater Chem A* [Internet]. 2013;1(48):15459–68. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA13143B>

77. Cao Z, Wei B. V₂O₅/single-walled carbon nanotube hybrid mesoporous films as cathodes with high-rate capacities for rechargeable lithium ion batteries. *Nano Energy* [Internet]. 2013;2(4):481–90. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285512002376>
78. Yao J, Li Y, Massé RC, Uchaker E, Cao G. Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond. *Energy Storage Mater* [Internet]. 2018;11(October 2017):205–59. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.10.014>
79. Liu X, Zeng J, Yang H, Zhou K, Pan D. V₂O₅-Based nanomaterials: Synthesis and their applications. *RSC Adv*. 2018;8(8):4014–31.
80. Zhou X, Chen Q, Wang A, Xu J, Wu S, Shen J. Bamboo-like Composites of V₂O₅/Polyindole and Activated Carbon Cloth as Electrodes for All-Solid-State Flexible Asymmetric Supercapacitors. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2016 Feb 17;8(6):3776–83. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b10196>
81. Majumdar D, Mandal M, Bhattacharya SK. V₂O₅ and its carbon-based nanocomposites for supercapacitor applications. *ChemElectroChem* [Internet]. 2019;6(6):1623 – 1648. Available from: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85065917164&doi=10.1002%2Fcelec.201801761&partnerID=40&md5=5ad3e9f07456c071dc96412a5a178333>
82. Zhu S, Cheng C, Wu D, Yan Y, Qin L, Hou L, et al. Nb-Based Mixed Oxides As Anodes for Metal-Ion Capacitors: Progress, Challenge, and Perspective. *Energy and Fuels*. 2022;36(19):11760–76.
83. Li G, Wang X, Ma X. Tetragonal VNb₉O_{24.9}-based nanorods: a novel form of lithium battery anode with superior cyclability. *J Mater Chem A* [Internet]. 2013;1(40):12409. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta12471a>
84. Nico C, Monteiro T, Graça MPF. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Prog Mater Sci* [Internet]. 2016;80:1–37. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>
85. Griffith KJ, Forse AC, Griffin JM, Grey CP. High-Rate Intercalation without Nanostructuring in Metastable Nb₂O₅ Bronze Phases. *J Am Chem Soc*. 2016;138(28):8888–99.
86. Rüscher CH. The structural effect on the electrical properties of NbO_{2.5-x} block-type compounds. *Phys C Supercond* [Internet]. 1992 Sep;200(1–2):129–39. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/092145349290329B>
87. Koçer CP, Griffith KJ, Grey CP, Morris AJ. Lithium Diffusion in Niobium Tungsten

- Oxide Shear Structures. *Chem Mater*. 2020;32(9):3980–9.
88. Griffith KJ, Harada Y, Egusa S, Ribas RM, Monteiro RS, Von Dreele RB, et al. Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in Fast-Charging Lithium-Ion Batteries. *Chem Mater*. 2021;33(1):4–18.
 89. Roth RS, Coughanour LW. Phase equilibrium relations in the systems titania-niobia and zirconia-niobia. *J Res Natl Bur Stand (1934)* [Internet]. 1955 Oct;55(4):209. Available from: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/55/jresv55n4p209_A1b.pdf
 90. Cava RJ, Murphy DW, Zahurak SM. Lithium Insertion in Wadsley-Roth Phases Based on Niobium Oxide. *J Electrochem Soc* [Internet]. 1983 Dec 1;130(12):2345–51. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2119583>
 91. MURPHY D, CAVA R, ZAHURAK S, SANTORO A. Ternary Li_xTiO_2 phases from insertion reactions. *Solid State Ionics* [Internet]. 1983 Dec;9–10:413–7. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167273883902680>
 92. Han J-T, Goodenough JB. 3-V Full Cell Performance of Anode Framework $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{Spinel LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Chem Mater* [Internet]. 2011 Aug 9;23(15):3404–7. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm201515g>
 93. Griffith KJ, Seymour ID, Hope MA, Butala MM, Lamontagne LK, Preefer MB, et al. Ionic and Electronic Conduction in TiNb_2O_7 . *J Am Chem Soc* [Internet]. 2019 Oct 23;141(42):16706–25. Available from: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06669>
 94. Yu H, Cheng X, Zhu H, Zheng R, Liu T, Zhang J, et al. Deep insights into kinetics and structural evolution of nitrogen-doped carbon coated TiNb_2O_7 nanowires as high-performance lithium container. *Nano Energy* [Internet]. 2018 Dec;54:227–37. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285518307444>
 95. Deng S, Zhu H, Wang G, Luo M, Shen S, Ai C, et al. Boosting fast energy storage by synergistic engineering of carbon and deficiency. *Nat Commun* [Internet]. 2020 Jan 9;11(1):132. Available from: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-13945-1>
 96. Fu Q, Liu X, Hou J, Pu Y, Lin C, Yang L, et al. Highly conductive $\text{CrNb}_{11}\text{O}_{29}$ nanorods for use in high-energy, safe, fast-charging and stable lithium-ion batteries. *J Power Sources* [Internet]. 2018 Sep;397:231–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775318307286>
 97. Yang L, Zhu X, Li X, Zhao X, Pei K, You W, et al. Conductive Copper Niobate: Superior Li^+ -Storage Capability and Novel Li^+ -Transport Mechanism. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2019 Oct 3;9(39):1902174. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201902174>
 98. Zhu X, Fu Q, Tang L, Lin C, Xu J, Liang G, et al. $\text{Mg}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ Porous Microspheres

- for Use in High-Energy, Safe, Fast-Charging, and Stable Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2018 Jul 18;10(28):23711–20. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b03997>
99. Lou X, Li R, Zhu X, Luo L, Chen Y, Lin C, et al. New Anode Material for Lithium-Ion Batteries: Aluminum Niobate (AlNb₁₁O₂₉). *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2019 Feb 13;11(6):6089–96. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b20246>
100. Griffith KJ, Wiaderek KM, Cibin G, Marbella LE, Grey CP. Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage. *Nature* [Internet]. 2018;559(7715):556–63. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-018-0347-0>
101. Pullar RC. The Synthesis, Properties, and Applications of Columbite Niobates (M²⁺Nb₂O₆): A Critical Review. *J Am Ceram Soc* [Internet]. 2009 Mar;92(3):563–77. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2008.02919.x>
102. Zhu S, Cheng C, Wu D, Yan Y, Qin L, Hou L, et al. Nb-Based Mixed Oxides As Anodes for Metal-Ion Capacitors: Progress, Challenge, and Perspective. *Energy & Fuels* [Internet]. 2022 Oct 6;36(19):11760–76. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.2c02352>
103. Yan T, Ding R, Ying D, Huang Y, Huang Y, Tan C, et al. An intercalation pseudocapacitance-driven perovskite NaNbO₃ anode with superior kinetics and stability for advanced lithium-based dual-ion batteries. *J Mater Chem A* [Internet]. 2019;7(40):22884–8. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TA09233A>
104. Zou B, Wang T, Li S, Kang R, Li G, El-Khodary SA, et al. In situ XRD and electrochemical investigation on a new intercalation-type anode for high-rate lithium ion capacitor. *J Energy Chem* [Internet]. 2021 Jun;57:109–17. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2095495620306008>
105. Li M, Su A, Qin Q, Qin Y, Dou A, Zhou Y, et al. High-rate capability of columbite CuNb₂O₆ anode materials for lithium-ion batteries. *Mater Lett* [Internet]. 2021 Feb;284:128915. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X20316220>
106. Lian Y, Zheng Y, Wang D, Bai Y, Yan H, Wang Z, et al. Ultrafast and stable ion/electron transport of MnNb₂O₆ in LIC/SC via interface protection and lattice defects. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2022 Jan;606:77–86. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979721012297>
107. Zhao S, Lian J, Zhang S, Cui Y, Li G, Wang Y, et al. Molten salt synthesis of submicron NiNb₂O₆ anode material with ultra-high rate performance for lithium-ion batteries.

- Chem Eng J [Internet]. 2023 Apr;461:141997. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894723007283>
108. De Luna Y, Bensalah N. Mechanochemical Synthesis of Orthorhombic Nickel Niobate (NiNb_2O_6) as a Robust and Fast Charging Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl Energy Mater* [Internet]. 2022 Jun 27;5(6):7443–57. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.2c00935>
 109. Zhang H, Zhang X, Gao Y, Zhu K, Yan J, Ye K, et al. Rational design of N-doped carbon coated NiNb_2O_6 hollow nanoparticles as anode for Li-ion capacitor. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2020 Dec;532:147436. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433220321930>
 110. Nayak PK, Erickson EM, Schipper F, Penki TR, Munichandraiah N, Adelhelm P, et al. Review on Challenges and Recent Advances in the Electrochemical Performance of High Capacity Li- and Mn-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Adv Energy Mater*. 2018;8(8):1–16.
 111. Xia H, Zhang W, Cao S, Chen X. A Figure of Merit for Fast-Charging Li-ion Battery Materials. *ACS Nano*. 2022;16(6):8525–30.
 112. Wilson MK, Jayaraj MK, Jayalekshmi S. Fe_2O_3 /Carbon nanocomposite as anode material for Li-ion cells. *Mater Today Proc*. 2022;62:825–8.
 113. Tian B, Światowska J, Maurice V, Pereira-Nabais C, Seyeux A, Marcus P. Insight into Lithium Diffusion in Conversion-Type Iron Oxide Negative Electrode. *J Phys Chem C* [Internet]. 2015 Jan 15;119(2):919–25. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp510269e>
 114. Sennu P, Madhavi S, Aravindan V, Lee Y-S. Co_3O_4 Nanosheets as Battery-Type Electrode for High-Energy Li-Ion Capacitors: A Sustained Li-Storage via Conversion Pathway. *ACS Nano* [Internet]. 2020 Aug 25;14(8):10648–54. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c04950>
 115. Ulaganathan M, Aravindan V, Ling WC, Yan Q, Madhavi S. High energy Li-ion capacitors with conversion type Mn_3O_4 particulates anchored to few layer graphene as the negative electrode. *J Mater Chem A* [Internet]. 2016;4(39):15134–9. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA05944A>
 116. Liu J, Zhang Q, Sun Y-K. Recent progress of advanced binders for Li-S batteries. *J Power Sources* [Internet]. 2018 Aug;396:19–32. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775318305949>
 117. Urbonaitė S, Poux T, Novák P. Progress Towards Commercially Viable Li-S Battery Cells. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2015 Aug;5(16):1500118. Available from:

- <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201500118>
118. Tian Y, Zeng G, Rutt A, Shi T, Kim H, Wang J, et al. Promises and Challenges of Next-Generation “beyond Li-ion” Batteries for Electric Vehicles and Grid Decarbonization. *Chem Rev.* 2021;121(3):1623–69.
 119. Huila MFG, Toma HE. Spectroelectrochemical study of the lithium insertion in vanadium(V) oxide xerogels. *Electrochim Acta* [Internet]. 2018;278:236–44. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.043>
 120. Rajan SP, Philip TE, Meenupriya R, Binoy K, Baiju A, Krishna G, et al. Synthesis and characterization of vanadium pentoxide nanofibrils for lithium ion batteries. *AIP Conf Proc.* 2019;2162(October):1–6.
 121. Lee D, Lee H, Kim YT, Lee K, Choi J. Phase-tuned nanoporous vanadium pentoxide as binder-free cathode for lithium ion battery. *Electrochim Acta* [Internet]. 2020;330:135192. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135192>
 122. Gourier D, Tranchant A, Baffier N, Messina R. EPR study of electrochemical lithium intercalation in V₂O₅ cathodes. *Electrochim Acta* [Internet]. 1992 Dec;37(15):2755–64. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001346869285203W>
 123. Yan B, Li X, Fu X, Zhang L, Bai Z, Yang X. An elaborate insight of lithiation behavior of V₂O₅ anode. *Nano Energy* [Internet]. 2020;78(July):105233. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105233>
 124. Augustyn V, Dunn B. Vanadium oxide aerogels: Nanostructured materials for enhanced energy storage. *Comptes Rendus Chim* [Internet]. 2010 Jan;13(1–2):130–41. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S163107480900109X>
 125. Wang X, Jia W, Wang L, Huang Y, Guo Y, Sun Y, et al. Simple in situ synthesis of carbon-supported and nanosheet-assembled vanadium oxide for ultra-high rate anode and cathode materials of lithium ion batteries. *J Mater Chem A* [Internet]. 2016;4(36):13907–15. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA05091C>
 126. Wang X, Huang Y, Jia D, Pang WK, Guo Z, Du Y, et al. Self-Assembled Sandwich-like Vanadium Oxide/Graphene Mesoporous Composite as High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Inorg Chem* [Internet]. 2015 Dec 21;54(24):11799–806. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.5b01914>
 127. Etman AS, Sun J, Younesi R. V₂O₅·nH₂O nanosheets and multi-walled carbon nanotube composite as a negative electrode for sodium-ion batteries. *J Energy Chem* [Internet]. 2019;30:145–51. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.04.011>
 128. Zhang N, Li B, Li S, Yang S. Explored vanadium monoxide as a novel anode for lithium

- storage. *Mater Res Express*. 2018;5(8).
129. Langeslay RR, Kaphan DM, Marshall CL, Stair PC, Sattelberger AP, Delferro M. Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective. *Chem Rev* [Internet]. 2019 Feb 27;119(4):2128–91. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00245>
 130. Medeiros FFP, Moura MFV, Da Silva AGP, Souza CP, Gomes KKP, Gomes UU. The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate)niobate. *Brazilian J Chem Eng*. 2006;23(4):531–8.
 131. Oka Y, Yao T, Yamamoto N. Layered structures of hydrated vanadium oxides. Part 3. - Aluminium-containing oxide $(V_{1-x}Al_x)_2O_{5-4x}(OH)_{4x}$. *J Mater Chem*. 1993;3(10):1037–40.
 132. Giorgetti M, Passerini S, Smyrl WH, Berrettoni M. Evidence of bilayer structure in V_2O_5 xerogel. *Inorg Chem*. 2000;39(7):1514–7.
 133. Petkov V, Trikalitis PN, Bozin ES, Billinge SJL, Vogt T, Kanatzidis MG. Structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel solved by the atomic pair distribution function technique. *J Am Chem Soc*. 2002;124(34):10157–62.
 134. No Title.
 135. Ningyi Y, Jinhua L, Chenglu L. Valence reduction process from sol-gel V_2O_5 to VO_2 thin films. *Appl Surf Sci*. 2002;191(1–4):176–80.
 136. Shvets P, Dikaya O, Maksimova K, Goikhman A. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides [Internet]. Vol. 50, *Journal of Raman Spectroscopy*. 2019. p. 1226–44. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.5616>
 137. Schwingenschlögl U, Eyert V. The vanadium Magnéli phases V_nO_{2n-1} . *Ann Phys* [Internet]. 2004 Sep 1;13(9):475–510. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.200410099>
 138. Kosuge K. The phase diagram and phase transition of the V_2O_3 – V_2O_5 , system. *J Phys Chem Solids* [Internet]. 1967 Aug;28(8):1613–21. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022369767902934>
 139. Pan M, Liu J, Zhong H, Wang S, Li ZF, Chen X, et al. Raman study of the phase transition in VO_2 thin films. *J Cryst Growth*. 2004;268(1–2):178–83.
 140. Julien C, Nazri GA, Bergström O. Raman Scattering Studies of Microcrystalline V_6O_{13} . *Phys status solidi* [Internet]. 1997 May;201(1):319–26. Available from: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3951\(199705\)201:1%3C319::AID-PSSB319%3E3.0.CO;2-T](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3951(199705)201:1%3C319::AID-PSSB319%3E3.0.CO;2-T)
 141. Che M, Canosa B, About M, Article T. INTERFACES Use of Carbon Monoxide and

- Thlrd-Derivative EPR Spectra To Probe the Coordination. 1986;(15):618–21.
142. Ureña-Begara F, Crunteanu A, Raskin J-P. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2017 May;403:717–27. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433217301721>
 143. Lee SH, Cheong HM, Seong MJ, Liu P, Tracy CE, Mascarenhas A, et al. Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films. *Solid State Ionics*. 2003;165(1–4):111–6.
 144. Zhang C, Yang Q, Koughia C, Ye F, Sanayei M, Wen S-J, et al. Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy. *Thin Solid Films* [Internet]. 2016 Dec;620:64–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609016305430>
 145. Lee SH, Cheong HM, Je Seong M, Liu P, Tracy CE, Mascarenhas A, et al. Microstructure study of amorphous vanadium oxide thin films using raman spectroscopy. *J Appl Phys*. 2002;92(4):1893–7.
 146. Li H, Yan P, Xu B-Q, Conrad Zhang Z. Oxygen affinity of transition metal cations: A coherent descriptor elucidating catalytic oxygenate transformations. *J Catal* [Internet]. 2022 Aug;412:21–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951722002147>
 147. Saikia G, Gogoi SR, Boruah JJ, Ram BM, Begum P, Ahmed K, et al. Peroxo Compounds of Vanadium(V) and Niobium(V) as Potent Inhibitors of Calcineurin Activity towards RII-Phosphopeptide. *ChemistrySelect* [Internet]. 2017 Jul 21;2(21):5838–48. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201700935>
 148. Bayot D, Devillers M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). *Coord Chem Rev* [Internet]. 2006 Oct;250(19–20):2610–26. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854506001160>
 149. Amarilla JM, Casai B, Ruiz-Hitzky E. MVO₅ (M = Nb, Ta) mixed oxides: Sol-gel synthesis, structural and thermal characterization and electrochemical Li⁺ insertion. *J Mater Chem*. 1996;6(6):1005–11.
 150. Valentoni A, Barra P, Senes N, Mulas G, Pistidda C, Bednarcik J, et al. A mechanochemical route for the synthesis of VNbO₅ and its structural re-investigation using structure solution from powder diffraction data. *Dalt Trans*. 2019;48(29):10986–95.
 151. Valentoni A, Mulas G, Enzo S, Garroni S. Remarkable hydrogen storage properties of MgH₂ doped with VNbO₅. *Phys Chem Chem Phys*. 2018;20(6):4100–8.

152. Zhao C, Li Z, Sun S, Shi B, Li W, Li J, et al. Nb-doped VO₂ single crystal microtube arrays. *Vacuum* [Internet]. 2022;203(July):111309. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111309>
153. Peña JP, Bouvier P, Isnard O. Structural properties and Raman spectra of columbite-type NiNb_{2-x}V_xO₆ synthesized under high pressure. *J Solid State Chem.* 2020;291(July).
154. Xu X, Xiong F, Meng J, Wang X, Niu C, An Q, et al. Vanadium-Based Nanomaterials: A Promising Family for Emerging Metal-Ion Batteries. *Adv Funct Mater.* 2020;30(10):1–36.
155. Villevieille C, Boinet M, Monconduit L. Direct evidence of morphological changes in conversion type electrodes in Li-ion battery by acoustic emission. *Electrochem commun* [Internet]. 2010 Oct;12(10):1336–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248110003127>
156. Yu D, Goh K, Wang H, Wei L, Jiang W, Zhang Q, et al. Scalable synthesis of hierarchically structured carbon nanotube–graphene fibres for capacitive energy storage. *Nat Nanotechnol* [Internet]. 2014 Jul 11;9(7):555–62. Available from: <http://www.nature.com/articles/nnano.2014.93>
157. Zheng G, Yang Y, Cha JJ, Hong SS, Cui Y. Hollow Carbon Nanofiber-Encapsulated Sulfur Cathodes for High Specific Capacity Rechargeable Lithium Batteries. *Nano Lett* [Internet]. 2011 Oct 12;11(10):4462–7. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl2027684>
158. Yang S, Cheng Y, Xiao X, Pang H. Development and application of carbon fiber in batteries. *Chem Eng J* [Internet]. 2020 Mar;384:123294. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894719327068>
159. Augustyn V, Dunn B. Vanadium oxide aerogels: Nanostructured materials for enhanced energy storage. *Comptes Rendus Chim* [Internet]. 2010;13(1–2):130–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2009.05.002>
160. Alonso E, Hutter C, Romero M, Steinfeld A, Gonzalez-Aguilar J. Kinetics of Mn₂O₃–Mn₃O₄ and Mn₃O₄–MnO Redox Reactions Performed under Concentrated Thermal Radiative Flux. *Energy & Fuels* [Internet]. 2013 Aug 15;27(8):4884–90. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef400892j>
161. Yue J, Gu X, Chen L, Wang N, Jiang X, Xu H, et al. General synthesis of hollow MnO₂, Mn₃O₄ and MnO nanospheres as superior anode materials for lithium ion batteries. *J Mater Chem A* [Internet]. 2014;2(41):17421–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA03924F>
162. Jankovský O, Sedmidubský D, Šimek P, Sofer Z, Ulbrich P, Bartůněk V. Synthesis of

- MnO, Mn₂O₃ and Mn₃O₄ nanocrystal clusters by thermal decomposition of manganese glycerolate. *Ceram Int* [Internet]. 2015 Jan;41(1):595–601. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214013455>
163. Tinsley DM, Sharp JH. Thermal analysis of manganese dioxide in controlled atmospheres. *J Therm Anal* [Internet]. 1971 Mar;3(1):43–8. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/BF01911769>
 164. Kim M, Hong S-A, Shin N, Chae KH, Lee H, Choi S, et al. Synthesis of manganese oxide microparticles using supercritical water. *J Supercrit Fluids* [Internet]. 2016 Jun;112:114–8. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844616300419>
 165. De Luna Y, Bensalah N. Mechanochemical Synthesis of Orthorhombic Nickel Niobate (NiNb₂O₆) as a Robust and Fast Charging Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl Energy Mater*. 2022;5(6):7443–57.
 166. Mironova-Ulmane N, Kuzmin A, Grube M. Raman and infrared spectromicroscopy of manganese oxides. *J Alloys Compd* [Internet]. 2009 Jul;480(1):97–9. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838808016356>
 167. Bernardini S, Bellatreccia F, Casanova Municchia A, Della Ventura G, Sodo A. Raman spectra of natural manganese oxides. *J Raman Spectrosc* [Internet]. 2019 Mar 19;jrs.5583. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.5583>
 168. Sepúlveda M, Gutiérrez S, Vallette MC, Standen VG, Arriaza BT, Cárcamo-Vega JJ. Micro-Raman spectral identification of manganese oxides black pigments in an archaeological context in Northern Chile. *Herit Sci* [Internet]. 2015 Dec 30;3(1):32. Available from: <http://www.heritagesciencejournal.com/content/3/1/32>
 169. Chou H, Fan HY. Light scattering by magnons in CoO, MnO, and α -MnS. *Phys Rev B* [Internet]. 1976 May 1;13(9):3924–38. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.3924>
 170. Cazzanelli E, Kuzmin A, Mariotto G, Mironova-Ulmane N. Study of vibrational and magnetic excitations in Ni_{1-x}Mg_xO solid solutions by Raman spectroscopy. *J Phys Condens Matter* [Internet]. 2003 Apr 2;15(12):2045–52. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/15/12/321>
 171. Huang F, Zhou Q, Li L, Huang X, Xu D, Li F, et al. Structural Transition of MnNb₂O₆ under Quasi-Hydrostatic Pressure. *J Phys Chem C* [Internet]. 2014 Aug 21;118(33):19280–6. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp503542y>
 172. Husson E, Repelin Y, Dao NQ, Brusset H. Etude par spectrophotométries d'absorption

- infrarouge et de diffusion Raman des niobates de structure columbite. *Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc* [Internet]. 1977 Jan;33(11):995–1001. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0584853977801013>
173. Husson E, Repelin Y, Dao NQ, Brusset H. Normal coordinate analysis of the MNb₂O₆ series of columbite structure (M=Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd). *J Chem Phys* [Internet]. 1977;67(3):1157. Available from: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/67/3/10.1063/1.434968>
 174. Li F, Yang H, Li W, Sun L. Device Fabrication for Water Oxidation, Hydrogen Generation, and CO₂ Reduction via Molecular Engineering. *Joule* [Internet]. 2018 Jan;2(1):36–60. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435117301368>
 175. Roger I, Shipman MA, Symes MD. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nat Rev Chem*. 2017;1.
 176. Kim SD, Lim D, Nam D, Seo D, Shim SE, Baeck SH. Synthesis of manganese oxide for supercapacitors: Effect of precursor on electrocatalytic performance. *J Nanosci Nanotechnol*. 2017;17(11):7947–51.
 177. Fierro S, Nagel T, Baltruschat H, Comninellis C. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO₂ electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *Electrochem Commun*. 2007;9(8):1969–74.
 178. Pei Y, Wilkinson DP, Gyenge E. Insights into the Electrochemical Behavior of Manganese Oxides as Catalysts for the Oxygen Reduction and Evolution Reactions: Monometallic Core-Shell Mn/Mn₃O₄. *Small* [Internet]. 2023 Feb 2;2204585. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202204585>
 179. Fiaz M, Kashif M, Shah JH, Ashiq MN, Gregory DH, Batool SR, et al. Incorporation of MnO₂ nanoparticles into MOF-5 for efficient oxygen evolution reaction. *Ionics (Kiel)*. 2021;27(5):2159–67.
 180. Patra SG, Meyerstein D. On the Mechanism of Heterogeneous Water Oxidation Catalysis: A Theoretical Perspective. *Inorganics*. 2022;10(11).
 181. Heidari S, Singh JP, Feizi H, Bagheri R, Chae KH, Song Z, et al. Electrochemical water oxidation by simple manganese salts. *Sci Rep*. 2019;9(1):1–12.
 182. Lee J-S, Tai Kim S, Cao R, Choi N-S, Liu M, Lee KT, et al. Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air. *Adv Energy Mater* [Internet]. 2011 Jan 1;1(1):34–50. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201000010>
 183. Cheng F, Chen J. Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode

- catalysts. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2012;41(6):2172. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cs15228a>
184. Prabakaran SRS, Nathan T, Cloke M. Electrode properties of Mn₂O₃ nanospheres synthesized by combined sonochemical/solvothermal method for use in electrochemical capacitors. *J Nanomater*. 2008;2008(1).
185. Liu W, Li X, Liu C, Wang M, Liu L. Resilience assessment of the cobalt supply chain in China under the impact of electric vehicles and geopolitical supply risks. *Resour Policy* [Internet]. 2023 Jan;80:103183. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301420722006262>
186. Chu S, Guo S, Zhou H. Advanced cobalt-free cathode materials for sodium-ion batteries. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2021;50(23):13189–235. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=D1CS00442E>
187. Yu L, Liu T, Amine R, Wen J, Lu J, Amine K. High Nickel and No Cobalt—The Pursuit of Next-Generation Layered Oxide Cathodes. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2022 May 25;14(20):23056–65. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.1c22091>
188. Yu X, Yu WA, Manthiram A. Advances and Prospects of High-Voltage Spinel Cathodes for Lithium-Based Batteries. *Small Methods* [Internet]. 2021 May 15;5(5):2001196. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smt.202001196>
189. Malik M, Chan KH, Azimi G. Review on the synthesis of Li_{1-x-y}Ni_xMn_yCoO₂ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries. *Mater Today Energy* [Internet]. 2022 Aug;28:101066. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468606922001241>
190. Li T, Yuan X-Z, Zhang L, Song D, Shi K, Bock C. Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries. *Electrochem Energy Rev* [Internet]. 2020 Mar 21;3(1):43–80. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s41918-019-00053-3>
191. Yu H, Kim H, Wang Y, He P, Asakura D, Nakamura Y, et al. High-energy ‘composite’ layered manganese-rich cathode materials via controlling Li₂MnO₃ phase activation for lithium-ion batteries. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2012;14(18):6584–95. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP40745K>
192. Tanim TR, Weddle PJ, Yang Z, Colclasure AM, Charalambous H, Finegan DP, et al. Enabling Extreme Fast-Charging: Challenges at the Cathode and Mitigation Strategies. *Adv Energy Mater*. 2022;12(46).
193. Livage J. 0453.Coordin.Chem.Rev.1998,178-180,999.pdf. *Coord Chem Rev*. 1998;178–180:999–1018.

194. Pan A, Zhang J-G, Nie Z, Cao G, Arey BW, Li G, et al. Facile synthesized nanorod structured vanadium pentoxide for high-rate lithium batteries. *J Mater Chem* [Internet]. 2010;20(41):9193–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C0JM01306D>
195. Liu R, Duay J, Lee SB. Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage. *Chem Commun* [Internet]. 2011;47(5):1384–404. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C0CC03158E>
196. Armer CF, Yeoh JS, Li X, Lowe A. Electrospun vanadium-based oxides as electrode materials. *J Power Sources*. 2018;395(January):414–29.
197. Wang H, Chen S, Fu C, Ding Y, Liu G, Cao Y, et al. Recent Advances in Conversion-Type Electrode Materials for Post Lithium-Ion Batteries. *ACS Mater Lett*. 2021;3(7):956–77.
198. Chen C, Zheng Y, Li B. Achieving ultrafast discharge speed and excellent energy storage efficiency in environmentally friendly niobate-based glass ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2022;42(15):6977–84.
199. Yi TF, Sari HMK, Li X, Wang F, Zhu YR, Hu J, et al. A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors. *Nano Energy* [Internet]. 2021;85(January):105955. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105955>
200. Waring JL, Roth RS. Phase equilibria in the system vanadium oxide-niobium oxide. *J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem*. 1965;69A(2):119.
201. Caiut JMA, Dexpert-Ghys J, Kihn Y, Vérelst M, Dexpert H, Ribeiro SJL, et al. Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis. *Powder Technol* [Internet]. 2009;190(1–2):95–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.054>
202. Li H, He P, Wang Y, Hosono E, Zhou H. High-surface vanadium oxides with large capacities for lithium-ion batteries: From hydrated aerogel to nanocrystalline VO₂(B), V₆O₁₃ and V₂O₅. *J Mater Chem*. 2011;21(29):10999–1009.
203. Zhang S, Fu J, Su Q, Wu L, Li X. In situ characterization on thermal transitions of VO₂(B): toward VO₂(R) and V₂O₃. *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Met Mater Eng* [Internet]. 2016;45(6):1374–80. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5372\(16\)30116-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5372(16)30116-3)
204. Kreissl HT, Li MMJ, Peng YK, Nakagawa K, Hooper TJN, Hanna J V., et al. Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity. *J Am Chem Soc*. 2017;139(36):12670–80.
205. Valentoni A, Barra P, Senes N, Mulas G, Pistidda C, Bednarcik J, et al. A mechanochemical route for the synthesis of VNbO₅ and its structural re-investigation

- using structure solution from powder diffraction data. *Dalt Trans.* 2019;48(29):10986–95.
206. Abello L, Husson E, Repelin Y, Lucazeau G. Vibrational spectra and valence force field of crystalline V₂O₅. *Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc.* 1983;39(7):641–51.
207. Langbein H, Mayer-Uhma T. Phase formation of V₂O₅·xNb₂O₅ compounds via gels and freeze-dried precursors. *Mater Res Bull.* 2009;44(3):654–9.
208. Li H, Balaya P, Maier J. Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides. *J Electrochem Soc.* 2004;151(11):A1878.
209. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* [Internet]. New York, NY: Springer New York; 2014. Available from: <https://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-8933-7>
210. Lee YS, Ryu KS. Study of the lithium diffusion properties and high rate performance of TiNb₆O₁₇ as an anode in lithium secondary battery. *Sci Rep* [Internet]. 2017;7(1):1–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-16711-9>
211. Kumagai N, Ikenoya N, Ishiyama I, Tanno K. Electrochemical and structural characteristics of niobium vanadium oxide electrodes in a secondary lithium battery. *Solid State Ionics* [Internet]. 1988 Sep;28–30:862–7. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273888801607>