

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSIAS DO ROCIO VITOR DO NASCIMENTO

SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO E NIOBATO DE ESTANHO PARA
CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES E BATERIAS

PONTA GROSSA
2025

JOSIAS DO ROCIO VITOR DO NASCIMENTO

SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO E NIOBATO DE ESTANHO PARA
CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES E BATERIAS

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química da Universidade
Estadual de Ponta Grossa para obtenção
do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.

PONTA GROSSA
2025

N244 Nascimento, Josias do Rocio Vitor do
Síntese de óxido de grafeno e niobato de estanho para construção de supercapacitores e baterias / Josias do Rocio Vitor do Nascimento. PONTA GROSSA, 2025.
116 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Jarem Raul Garcia.
Coorientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza.

1. Niobato de estanho. 2. Óxido de grafeno. 3. Baterias. 4. Supercapacitores.
5. Sódio. I. Garcia, Jarem Raul. II. Souza, Ernesto Chaves Pereira de. III.
Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

JOSIAS DO ROCIO VITOR DO NASCIMENTO

**“SÍNTESE DE ÓXIDO DE GRAFENO E NIOBATO DE ESTANHO PARA
CONSTRUÇÃO DE SUPERCAPACITORES E BATERIAS”**

Tese aprovada com o requisito parcial para obtenção do título de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Documento assinado digitalmente

gov.br

JAREM RAUL GARCIA

Data: 21/05/2025 15:10:51-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Orientador

Prof.Dr.JaremRaul Garcia
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente

gov.br

JOSE RICARDO CEZAR SALGADO

Data: 16/07/2025 20:18:33-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.Dr.JoséRicardo Cezar Salgado
UNILA/PR

Documento assinado digitalmente

gov.br

MARIO GODINHO JUNIOR

Data: 21/05/2025 15:19:53-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof.Dr.MarioGodinho Junior
UFSCar/SP

Documento assinado digitalmente

gov.br

CHRISTIANA ANDRADE PESSOA

Data: 22/07/2025 18:18:09-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof.ª Dra. Christiana Andrade Pessoa
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente

gov.br

EDER CARLOS FERREIRA DE SOUZA

Data: 22/07/2025 17:20:31-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.Dr.ÉderCarlos Ferreira de Souza
UEPG/PR

Ponta Grossa, 20 de maio de 2025

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a deus por tantas conquistas que obtive em minha vida e por mais esta realização.

Agradeço ao meu orientador Professor Jarem pela amizade e por tantos ensinamentos transmitidos ao longo dos últimos anos.

Agradeço minha amada esposa Lourdes que esteve comigo desde o início do doutorado, por sua paciência, sempre me incentivando, me apoiando, me animando e me ajudando a crescer em todos os momentos.

Agradeço à minha família pelo incentivo e por sempre acreditar nas minhas habilidades, em especial minha mãe Maria Edenir (*in memorian*) por sempre ter me incentivado a estudar e nunca desistir. Agradeço ao meu pai Joel por tudo que me deu e me apoiou em minha trajetória.

Agradeço ao meu irmão Josimar e minha irmã Joelma pelo incentivo e por acreditar no meu potencial.

Agradeço a Universidade Estadual de Ponta Grossa por toda sua importância em minha vida nos últimos dez anos e por ter se tornado minha segunda casa nos últimos seis anos. Agradeço a toda a equipe do Complexo de Laboratórios Multi Usuários (C-LABMU) da UEPG pelas análises realizadas durante o doutorado. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela provisão de bolsa de doutorado que possibilitou a realização deste trabalho.

Agradeço aos professores por tantos ensinamentos transmitidos, aos colegas de laboratório João, Alan, Marlon, Bruna e tantos outros que conheci durante o período de mestrado e doutorado. Agradeço aos amigos que me acompanharam nos últimos anos, compartilhando muitos momentos de alegria e descontração.

RESUMO

Atualmente há uma crescente demanda por novas tecnologias de geração e armazenamento de energia, devido principalmente ao encarecimento e escassez de combustíveis fósseis, preocupação com as mudanças climáticas e adoção de hábitos de consumo mais ecológicos e sustentáveis. O desenvolvimento de dispositivos de armazenamento como baterias e supercapacitores é fundamental para superar os desafios da transição energética. Neste trabalho apresentamos a produção e aplicação de dois novos materiais para armazenamento de energia, o primeiro é o óxido de grafeno obtido meio de esfoliação eletroquímica do grafite, o segundo é o niobato de estanho. O óxido de grafeno pode ser produzido com um rendimento de 4 g por hora, com reagentes e equipamentos de baixo custo, além disso, neste trabalho foi desenvolvido um método de purificação do óxido de grafeno. O óxido de grafeno obtido apresentou uma razão $I_D/I_G = 0,87 \pm 0,01$, o que corresponde a um grafeno multicamadas. Esse material pode ser usado como material ativo para eletrodos de supercapacitores, apresentando uma capacidade de armazenamento de 11 F g^{-1} quando submetido à densidade de corrente 150 mA g^{-1} . O Niobato de estanho ($\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) por sua vez, foi sintetizado por método hidrotermal, em meios ácido e alcalino, ambos os produtos obtidos foram empregados como materiais ativos para baterias de íons de sódio. O Niobato de estanho obtido em meio ácido apresentou uma capacidade de armazenamento de 120 mAh g^{-1} , enquanto o obtido em meio alcalino apresentou uma capacidade de 60 mAh g^{-1} quando submetidos à densidade de corrente de 50 mA g^{-1} . As baterias de íons de sódio foram testadas usando dois tipos de eletrólito e submetidas a quatro valores de densidade de corrente. As baterias com melhor desempenho foram aquelas que utilizaram diglima como solvente e eletrodos contendo niobato de estanho sintetizado em meio ácido.

Palavras chaves: Grafeno, niobato de estanho, baterias de íons de sódio, supercapacitores.

ABSTRACT

There is currently a growing demand for new energy generation and storage technologies, mainly due to the rising cost and scarcity of fossil fuels, concerns about climate change, and the adoption of greener and more sustainable consumption habits. The development of storage devices such as batteries and supercapacitors is essential to overcome the challenges of the energy transition. In this paper, we present the production and application of two new materials for energy storage: graphene oxide obtained through the electrochemical exfoliation of graphite, and tin niobate. Graphene oxide can be produced with a yield of 4 g per hour using low-cost reagents and equipment. Furthermore, this work developed a method for purifying graphene oxide. The graphene oxide exhibited an ID/IG ratio of 0.87 ± 0.01 , corresponding to multilayer graphene. This material can be used as an active material for supercapacitor electrodes, presenting a storage capacity of 11 F g^{-1} when subjected to a current density of 150 mA g^{-1} . Tin niobate ($\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), in turn, was synthesized hydrothermally in acidic and alkaline media; both products were used as active materials for sodium-ion batteries. Tin niobate obtained in an acidic medium presented a storage capacity of 120 mAh g^{-1} , while that obtained in an alkaline medium presented a capacity of 60 mAh g^{-1} when subjected to a current density of 50 mA g^{-1} . The sodium-ion batteries were tested using two types of electrolyte and subjected to four current densities. The batteries with the best performance were those using diglyme as a solvent and electrodes containing tin niobate synthesized in an acidic medium.

Keywords: Graphene, tin niobate, sodium-ion batteries, supercapacitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de patentes publicadas desde 2014 até 2024.	18
Figura 2: Publicações das palavras chaves <i>Science Direct</i> de 2014 a 2024.	20
Figura 3: Representação de um capacitor de placas paralelas.	22
Figura 4: Modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz.	26
Figura 5: Modelo de dupla camada elétrica de Goy-Chapman.	27
Figura 6: Modelo de dupla camada elétrica de Stern.	28
Figura 7: Modelo de dupla camada elétrica de DBM.	29
Figura 8: Vista interna de uma bateria de íon de lítio 18650 comercial.	30
Figura 9: Gráfico de Ragone para capacidade de armazenamento de alguns dispositivos.	34
Figura 10: Ilustração de gráficos de Voltametria Cíclica.	35
Figura 11: Circuito equivalente simplificado de um capacitor.	36
Figura 12: Gráfico de Nyquist representando o espectro EIS de capacitor ideal e de capacitor real.	37
Figura 13: Representação de um circuito equivalente de um material poroso dentro de um capacitor.	38
Figura 14: Modelo impedância eletroquímica de baterias.	39
Figura 15: Gráfico de CCD de para um capacitor ideal com $R_{esr} = 0$ e um com $R_{esr} > 0$	40
Figura 16: Processo de produção de grafeno pelo Método de Hummers.	48
Figura 17: Descrição de um forno de CVD para obtenção de grafeno.	49
Figura 18: Mecanismo esfoliação do grafite para produção de óxido de grafeno.	50
Figura 19: Deslocamento da banda G em função do número de camadas do grafeno.	53
Figura 20: Diferentes formatos da banda 2D do grafeno de acordo com o número de camadas.	54
Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura do óxido de grafeno.	59
Figura 22: TEM do óxido de grafeno, ampliação 25 e 50 mil vezes.	60
Figura 23: Espectro Raman de uma amostra de óxido de grafeno eletroquímico.	61

Figura 24: FTIR de uma amostra de óxido de grafeno.....	62
Figura 25: Composição química de amostras de óxido de grafeno obtida por WDS.....	62
Figura 26: Difratoograma do óxido de grafeno.....	63
Figura 27: Gráfico de área superficial obtido pelo método BET para o óxido de grafeno;.....	65
Figura 28: VC do negro de fumo (A) e do óxido de grafeno (B) em várias velocidades de varredura.	66
Figura 29: CCD para o supercapacitor com eletrodos revestidos com negro de fumo.	67
Figura 30: CCD descarga para o supercapacitor com eletrodos revestidos com óxido de grafeno.	68
Figura 31: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos supercapacitores.....	69
Figura 32: Componentes da bateria CR2032.....	77
Figura 33: Disposição dos componentes em uma célula de três eletrodos do tipo Swagelok cell:	78
Figura 34: FEG-MEV para comparação as morfologias dos niobatos de estanho.	80
Figura 35: EDS dos niobatos de estanho sintetizados em meio ácido (A) e meio básico (B).	81
Figura 36: Gráfico de área superficial obtida por BET dos niobatos de estanho pH 2 (A) e pH 11 (B).	81
Figura 37: Espectro de FTIR dos niobatos de estanho sintetizados em pH 2 e 11.	82
Figura 38: Espectrometria de Espalhamento Raman para niobatos de estanhos.....	83
Figura 39: Difratoograma de Raios X para niobatos de estanhos obtidos em meio ácido e básico.	84
Figura 40: Estruturas simuladas da foordita e do pirocloro:	85
Figura 41: XPS para niobatos de estanho sintetizados em pH básico e em pH ácido.	86
Figura 42: Espectro de XPS em alta resolução para Nb, Sn e O para Sn.	87
Figura 43: VC de células de três eletrodos contendo um ânodo de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2.	88
Figura 44: VC de células de três eletrodos contendo um ânodo de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 11.	89
Figura 45: Gráfico de corrente de pico em função raiz quadrada da velocidade varredura.	90

Figura 46: A) EIS das baterias com eletrodos contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2 e $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 11.....	94
Figura 47: EIS antes e depois de CCD para o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2 em EC-DMC-FEC (A) e em diglima (B).	95
Figura 48: Exemplo de Cronopotenciometria de Carga e Descarga (CCD) de uma bateria.	96
Figura 49: CCD de 10 ciclos para cada densidade de corrente para pilhas contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2.	97
Figura 50: CCD de 100 ciclos para cada densidade de corrente para pilhas contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2.	97
Figura 51: CCD de 10 ciclos para cada densidade de corrente para pilhas contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 11.	98
Figura 52: CCD de 100 ciclos para cada densidade de corrente para pilhas contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 11.	99
Figura 53: Difratometria de Raios X de ânodos.....	101
Figura 54: FEG-MEV ânodo revestido com $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2.	102
Figura 55: FEG-MEV ânodo revestido com $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 11.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Número de patentes publicadas em diferentes sistemas de patentes.	17
Tabela 2: Busca publicações por palavras chaves nos bancos de dados <i>Wiley</i> e <i>Science Direct</i>	19
Tabela 3: Materiais de carbono e suas respectivas capacitâncias específicas.	23
Tabela 4: Relação entre I_D/I_G e I_{2D/I_G} sobre o número de camadas.....	52
Tabela 5 Resultados obtidos usando a Equação de Debye-Scherrer para o grafite.	64
Tabela 6: Valores de capacitância específica obtidos a através da voltametria cíclica.	66
Tabela 7: Valores de capacitância específica obtidos por CCD.	68
Tabela 8: Ordem de experimentos eletroquímicos das pilhas CR2032.....	79
Tabela 9: Valores de constante de difusão calculados para cada amostra.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCD: Cronopotenciometria de Carga e Descarga

CMC: Carboximetilcelulose.

CVD: Deposição Química de Vapor

DRX: Difração de Raios X

DMC: Carbonato de dimetila

EC: Carbonato de Etileno

EDLC: Capacitor de Dupla Camada Elétrica

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

EIS: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

FEC: Carbonato de Fluoretileno

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FEG-MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura por Canhão de Emissão de Campo

LIBs: Baterias de Íons de Lítio

NF: Negro de Fumo

OG: Óxido de Grafeno

PVDF: Fluoreto de Polivinilideno

SEI: Interface de Eletrólito Sólido

SIBs: Baterias de Íons de Sódio

VC: Voltametria Cíclica

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X

WDS: Espectroscopia de Dispersão de Comprimento de Onda de Raios X

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA.....	15
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	15
1.2 BUSCA DE ARTIGOS DE REVISÃO E PATENTES.....	16
1.3 BUSCAS POR ARTIGOS EM BANCOS DE DADOS.....	19
1.4 CAPACITORES ELÉTRICOS	20
1.4.1 Breve histórico.....	20
1.4.2 O que são capacitores.....	21
1.5 TIPOS DE CAPACITORES ELETROQUÍMICOS.....	22
1.5.1 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (EDLC).....	22
1.5.2 Pseudocapacitores	24
1.6 MODELOS DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	25
1.6.1 O modelo de Helmholtz	25
1.6.2 Modelo de Goy-Chapman	26
1.6.3 Modelo de Stern	27
1.6.4 Modelo de Bockris-Devanathan-Müller (BDM)	28
1.7 BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO	29
1.8 BATERIAS DE ÍON DE SÓDIO	32
1.9 GRAFICO DE RAGONE.....	33
1.10 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE BATERIAS E SUPERCAPACITORES	35
1.10.1 Voltametria Cíclica	35
1.10.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS)	36
1.10.3 EIS aplicada a baterias.....	38
1.10.4 Cronopotenciometria de Carga e Descarga de baterias e capacitores	39
1.11 COMPOSTOS DE NIÓBIO.....	41
1.11.1 Pentóxido de nióbio	42
1.11.2 Dióxido de nióbio	43

1.11.3 Niobato de Estanho (foordita).....	43
1.11.4 Niobato de estanho (pirocloro)	44
1.11.5 Grafeno	44
1.12 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 1	45
CAPÍTULO 2: PRODUÇÃO DE GRAFENO EM GRANDE ESCALA POR MÉTODO ELETROQUÍMICO	46
2.1 INTRODUÇÃO	46
2.1.1 Método mecânico	46
2.1.2 Método de Hummers.....	46
2.1.3 Método CVD.....	48
2.1.4 Método eletroquímico	49
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO.....	51
2.3 OBJETIVOS	55
2.3.1 Objetivos específicos.....	55
2.4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
2.4.1 Materiais.....	55
2.4.2 Produção de óxido de grafeno por processo eletroquímico	56
2.4.3 Purificação do óxido de grafeno	56
2.4.4 Caracterização do OG.....	56
2.4.5 Montagem de capacitores	57
2.4.6 Caracterização eletroquímica dos capacitores.....	58
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
2.5.1 Gravimetria.....	58
2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	58
2.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	59
2.5.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	60
2.5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	61
2.5.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (WDS)	62

2.5.7 Difractometria de Raios X	63
2.5.8 Medida de Área Superficial	64
2.5.9 Voltametria Cíclica	65
2.5.10 Cronopotenciometria de carga e descarga (CCD)	66
2.5.11 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS).....	69
2.6 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 2	70
CAPÍTULO 3: SÍNTESE DE NIOBATO DE ESTANHO PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE ÍONS DE SÓDIO.....	71
3.1 INTRODUÇÃO	71
3.2 OBJETIVO GERAL	74
3.2.1 Objetivos específicos.....	74
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
3.3.1 Materiais.....	75
3.3.2 Síntese do $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	75
3.3.3 Caracterização físico-química do niobato de estanho	75
3.3.4 Montagem de baterias.....	76
3.3.5 Caracterização eletroquímica das baterias	78
3.4 RESULTADOS	79
3.4.1 Microscopia Eletrônica de varredura	79
3.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	80
3.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	82
3.4.6 Espectrometria de Espalhamento Raman	82
3.4.7 Difractometria de Raios X	83
3.4.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	85
3.4.9 Voltametria cíclica	87
3.4.10 Mecanismo de reação das baterias.....	90
3.4.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	93
3.4.12 Cronopotenciometria Carga e Descarga (CCD)	95

3.4.13 Difractometria de Raios X de eletrodos de baterias	99
3.4.14 SEM de ânodos removidos de baterias.....	101
3.5 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 3	103
CONCLUSÃO GERAL.....	104
REFERÊNCIAS.....	105

CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente o mundo enfrenta diversos desafios relacionados à economia, geração e armazenamento de energia. A escassez de combustíveis fósseis e a preocupação com o meio ambiente tem promovido a busca por novas fontes de energia e o uso de veículos elétricos (Khan, et al., 2024; Malik et al., 2025).

A produção de energia limpa a partir de usinas fotovoltaicas, eólicas e hidroelétricas torna-se cada vez mais comum no mundo todo, entretanto algumas destas fontes de energia são intermitentes ou variáveis (G. Liu; Y. Liu, 2017).

O armazenamento de energia em dispositivos acumuladores é uma saída para aproveitar o excedente de energia e posteriormente usar esta energia quando as fontes intermitentes não conseguem atender a demanda (Varzi; Passerini, 2015; Mansour; Mohamed Hedi; Faouzi, 2017).

O desenvolvimento dispositivos de armazenamento de energia, de baixo custo, sustentáveis e com alta eficiência, aplicáveis à dispositivos eletrônicos, veículos elétricos ou armazenamento de energia em larga escala ainda é um desafio (Lou et al., 2019a).

Supercapacitores são dispositivos acumuladores eletroquímicos que possuem vantagens sobre baterias, pois podem ser carregados e descarregados rapidamente e possuem alta ciclabilidade (Kim et al., 2012). De acordo com Mansour, Mohamed Hedi e Faouzi (2017), as baterias e os supercapacitores são dispositivos que podem se complementar, uma vez que as baterias armazenam maior quantidade de energia, mas precisam ser carregadas e descarregadas lentamente enquanto que supercapacitores armazenam menor quantidade de energia e podem ser carregados e descarregados muito rápido.

A junção das tecnologias de baterias e supercapacitores permite a construção de supercapacitores híbridos, que armazenam grandes quantidades de energia, com ciclos de carga e descarga mais rápidos (Lim et al., 2014).

Grafite e carvão ativado são os principais materiais utilizados em anodos de baterias de íons de lítio e supercapacitores respectivamente, entretanto estes possuem limitações e por isso é importante a pesquisa por novos materiais (Lou et al., 2019a).

Há uma grande quantidade de materiais que podem ser utilizados para construção destes dispositivos. Visando contribuir com o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento, este trabalho explora a possibilidade utilização compostos de nióbio e grafeno para construção de dispositivos acumuladores.

1.2 BUSCA DE ARTIGOS DE REVISÃO E PATENTES

Para verificar a relevância dos temas deste trabalho foi realizado um breve levantamento a respeito de patentes e publicações científicas contendo algumas palavras mais utilizadas. No banco de dados do Instituto Nacional de Propriedade Intelectual do Brasil (INPI) (Brasil, 2022) é possível pesquisar patentes depositadas desde 1992, sendo possível filtrar para encontrar palavras chaves no título, no resumo ou ainda por nome ou número de documento do depositante ou inventor. Ao pesquisar patentes depositadas com as palavras chaves no título foram obtidos os seguintes resultados mostrados na primeira e segunda coluna da Tabela 1. No banco de dados do serviço de patentes dos Estados Unidos da América USPTO (*United States Patent and Trademark Office*) foram pesquisados os mesmos termos em língua inglesa resultando em número muito maior de patentes, sendo possível encontrar registros de patentes desde o ano 1790 e documentos desde 1976, foi possível filtrar por data de depósito, desta forma foi possível optar pelo número de patentes desde 01/01/2014 até 31/12/2024. No INPI a busca pelos mesmos termos em inglês não apresentou resultados. O Serviço de Patentes Europeu (*European Patent Office*) (Spacenet, 2025) permite aplicar diversos filtros de pesquisa como: data da publicação, país de origem, idioma, entre outros. É possível encontrar registros de patentes desde 1836, com mais de 140 milhões de documentos, com patentes não apenas de países europeus como também outros como Rússia e China.

Na Tabela 1 é possível verificar o número de patentes encontradas para cada palavra chave.

Tabela 1: Número de patentes publicadas em diferentes sistemas de patentes.

Palavras chaves	INPI* (Brasil 2014 -2024)	Palavras chaves (inglês)	USTPO** (EUA) desde 2014 até 2024	<i>European Patent Office***</i> 2014 até 2024
Niobato	10	<i>Niobate</i>	316	38318
Niobato de estanho	0	<i>Tin Niobate</i>	10	8749
Nióbio	68	<i>Niobium</i>	300	125947
Grafeno	370	<i>Graphene</i>	5361	365726
Óxido de Grafeno	81	<i>Graphene Oxide</i>	711	160382
Supercapacitor	22	<i>Supercapacitor</i>	531	47297
Bateria	2314	<i>Battery</i>	96063	3577296
Bateria íons de lítio	216467	<i>Lithium Ion Battery</i>	4885	433254
Bateria íons de sódio	0	<i>Sodium Ion Battery</i>	154	133044

Fonte: Adaptado de *<https://www.gov.br/inpi/pt-br>; ** <https://patft.uspto.gov>;

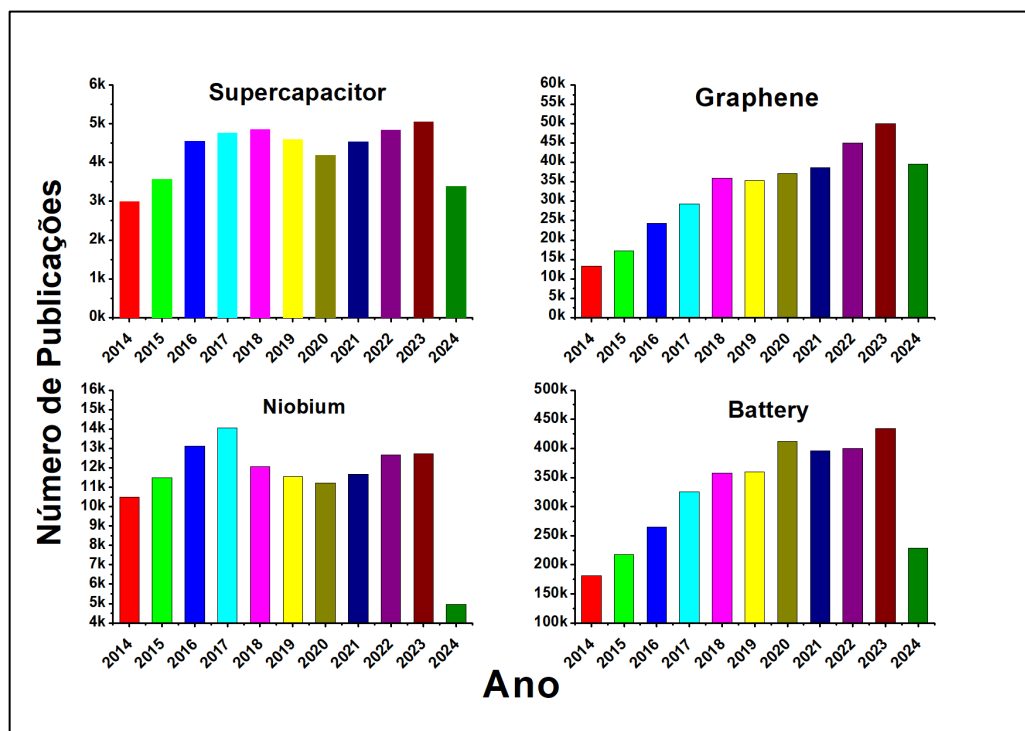
***<https://worldwide.espacenet.com/patente>. Acesso em abril de 2025.

Utilizando filtros é possível selecionar apenas um determinado período e verificar em que momento um determinado assunto se tornou mais atrativo e houve mais publicações. A Figura 1 mostra exemplos aplicáveis a este trabalho, que utiliza as palavras chaves em inglês “*Graphene*”, “*Niobium*”, “*Supercapacitor*” e “*Battery*”.

Nota-se que o que termo “grafeno” foi muito explorado economicamente na última década, uma vez que em 2014 foram apenas 13212 patentes, chegando a 39511 novas patentes em 2024. O termo “Supercapacitor” também rendeu muitas patentes, saltando de 2993 em 2014 para 5047 em 2023. É possível perceber a grande relevância dos temas procurados, havendo uma crescente produção de novas patentes a cada ano.

Na figura 1 é possível ver como cresceram o número de patentes internacionais contendo os termos, “*Supercapacitor*”, “*Graphene*”, “*Niobium*” e “*Battery*” de 2014 a 2024 no *European Patent Office*. A queda nos valores referentes ao ano de 2024 pode ser atribuída a não publicação de dados atualizados deste último ano até o momento.

Figura 1: Número de patentes publicadas desde 2014 até 2024.



Fonte: Adaptado de *European Patent Office*, Acesso em maio de 2025.

Apesar do grande número de patentes anuais, alguns problemas tecnológicos como armazenamento de energia em larga escala e substituição de veículos a combustão por veículos elétricos ainda são um grande desafio e requerem a continua pesquisa por novos materiais e aprimoramento de tecnologias já existentes.

1.3 BUSCAS POR ARTIGOS EM BANCOS DE DADOS

Foram escolhidos dois grandes bancos de dados de artigos científicos, a *Wiley* (Editora John Wiley & Sons) e a *Science Direct* (Editora Elsevier), em ambos foram procuradas a mesmas palavras em língua inglesa, aplicando-se um filtro para limitar aos resultados de 2014 a 2024.

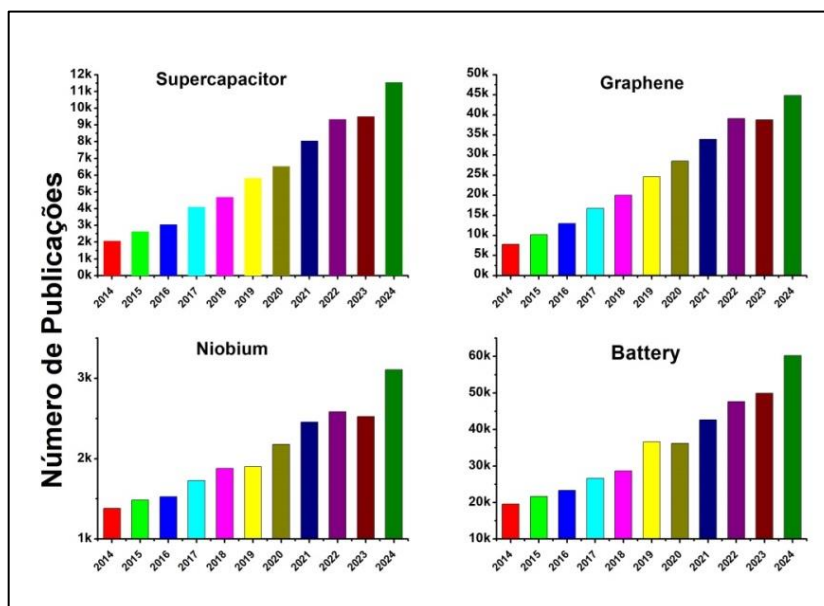
Tabela 2: Busca publicações por palavras chaves nos bancos de dados *Wiley* e *Science Direct*.

Palavras chaves	Wiley (2014-2024)	Science Direct (2014-2024)
<i>Niobate</i>	2928	7419
<i>Tin Niobate</i>	6565	745
<i>Niobium</i>	214409	22753
<i>Graphene</i>	82057	277387
<i>Graphene Oxide</i>	72467	224488
<i>Supercapacitor</i>	21541	67299
<i>Battery</i>	162111	3293599
<i>Lithium Ion Battery</i>	45072	109911
<i>Sodium Ion Battery</i>	23945	60732

Fonte: Adaptado de: <https://onlinelibrary.wiley.com/> e <https://www.sciencedirect.com>. Acesso em maio de 2025.

Em ambas as editoras os temas pesquisados tiveram um crescimento de publicações muito grande nos últimos anos, especialmente com os temas “*Graphene*” e “*Supercapacitor*” (Figura 2). Apesar da ocorrência da pandemia de SARS Covid-19 em 2020 e 2021, nota-se que o número de publicações anuais sobre os temas continuou aumentando com uma tendência exponencial como pode ser vista na Figura 2.

Figura 2: Publicações das palavras chaves *Science Direct* de 2014 a 2024.



Fonte: Adaptado de: <https://www.sciencedirect.com>, acesso em junho de 2025.

Com estes resultados é possível perceber que os termos “*Graphene*” e “*Supercapacitor*”, “*Niobium*” e “*Battery*” possuem uma grande relevância acadêmica, comercial e industrial. Embora existam milhares de artigos científicos a respeito, ainda é possível descobrir novas propriedades, novas rotas de síntese e novas aplicações para estes materiais.

1.4 CAPACITORES ELÉTRICOS

1.4.1 Breve histórico

O Filósofo Tales de Mileto (624-548 A.C.) foi o primeiro registrar que um pedaço de âmbar ao ser esfregado com um tecido adquiria a propriedade de atrair pequenas partículas, sem saber estava acumulando cargas elétricas no material (Yu; Chabot; Zhang, 2013). De acordo com Saini, Chand e Joshi (2021), o primeiro dispositivo prático capaz de armazenar cargas elétricas foi criado em 1746 pelo alemão Ewald Georg von Kleist e por Pieter van Musschenbroek da cidade de Leyden, chamado de Garrafa de Leyden, que consistia em uma garrafa de vidro contendo uma folha de metal internamente e uma haste de metal que conduzia eletricidade até a tampa. Quando o experimentador segurava a garrafa, a mão se comportava como um eletrodo externo, dessa forma o dispositivo podia ser carregado com uma máquina eletrostática, acumulando alta voltagem, que causava

choques elétricos quando o experimentador tocava a haste. O capacitor eletrolítico foi inventado por Charles Pollak em 1897 usando placas de alumínio em uma solução de borato de sódio, entretanto a produção comercial iniciou apenas em 1920 devido à aplicação destes em componentes de telefones, transmissores e receptores de rádio.

A teoria sobre o acúmulo de carga em dupla camada elétrica foi primeiramente explicada por Helmholtz em 1853, posteriormente melhorada por Gouy e Chapman e outros cientistas (Jadhav; Mane; Shinde, 2020), assunto este aprofundado mais a diante.

De acordo com Jadhav, Mane e Shind (2020), o primeiro capacitor eletroquímico de alta capacidade foi feito com carbono poroso foi patenteado por Becker em 1957, mais tarde a *Nippon Electric Company* (NEC) lançou o chamado “*Supercapacitor*” em 1971, e em 1982 a *Pinnacle Research Institute* (PRI) lançou um dispositivo chamado de “*Ultracapacitor*” para fins militares. Na literatura é comum encontrar os termos “*supercapacitor*” ou “*ultracapacitor*”, para designar capacitores de alta capacidade de armazenamento, entretanto optamos por usar somente o termo “supercapacitor” ao longo deste trabalho.

1.4.2 O que são capacitores

De acordo com Yu, Chabot, e Zhang (2013), um capacitor elétrico é um dispositivo composto por dois eletrodos condutores separados por um isolante elétrico (dielétrico), a aplicação de um campo elétrico entre os dois eletrodos faz com que ocorra uma separação de cargas, ficando um dos eletrodos com falta e outro com excesso de elétrons, desta forma ocorre o armazenamento de cargas elétricas. A conexão externa dos eletrodos através de um circuito permite a passagem de cargas na forma de corrente elétrica.

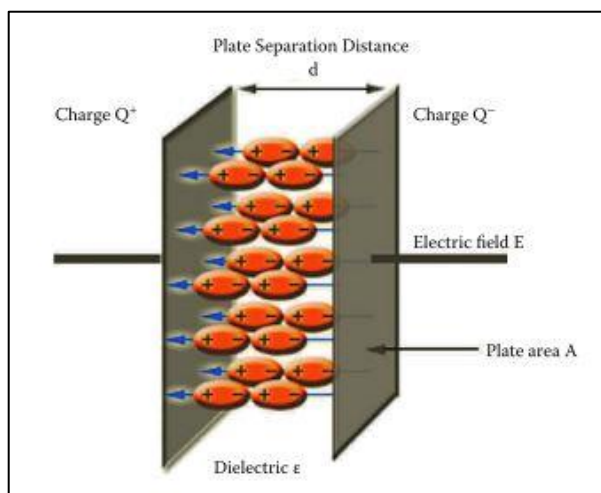
A capacitância é medida em farad (F), sendo que corresponde a uma carga de 1 coulomb sobre um potencial de 1 volt.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{dt}{dV} I_{des} = \frac{t_2 - t_1}{V_2 V_1} \quad (1)$$

Onde Q é a carga elétrica em coulomb, V é o potencial em volt, C é a capacitância em farad, I_{des} é a corrente elétrica durante a descarga do capacitor, e t

é tempo de descarga. Na Figura 3 temos a representação de capacitor de placas paralelas separadas por um dielétrico.

Figura 3: Representação de um capacitor de placas paralelas.



Fonte: Adaptado de Yu, Chabot e Zhang (2013).

1.5 TIPOS DE CAPACITORES ELETROQUÍMICOS

Os capacitores eletroquímicos podem ser divididos em três categorias: Capacitores de Dupla Camada Elétrica (EDLC, *Electrochemical Double Layer Capacitor*), Pseudocapacitores (PCs) e Capacitores Híbridos (Jadhav; Mane; Shinde, 2020).

1.5.1 Capacitores de Dupla Camada Elétrica (EDLC)

Os EDLCs são dispositivos que armazenam energia na forma de cargas eletrostáticas na dupla camada elétrica que surge na interface de um eletrodo com uma solução eletrolítica sem a necessidade de ocorrência de reações faradáicas (Chen; Li; Shi, 2013). Conforme Jezowski e Kowalczewski (2019); Li et al., (2021) e Pokharel et al., (2021), os supercapacitores tem como principais vantagens em comparação com baterias o fato de que podem ser carregados e descarregados muito rapidamente, permitindo fornecimento de grande quantidade de energia em curto período de tempo, entretanto a quantidade de energia armazenada por unidade de massa, ou seja, a densidade de energia ainda precisa ser melhorada.

Yu, Chabot e Zhang, (2013) mostram que quantidade de energia armazenada e durabilidade de um capacitor dependem de diversos fatores como a composição do material ativo, tipo de adesivo utilizado e do tipo de eletrólito. Para construção de supercapacitores de EDLC geralmente se empregam eletrodos de metal recobertos com materiais como alta área superficial. As substâncias constituídas por carbono como negro de fumo (Balducci; Schütter, 2015), grafite, nano tubos (De Silva et al., 2021), fibra de carbono (Yu; Chabot; Zhang, 2013), óxido de grafeno (Kong et al., 2020) e carbono derivado de fontes biológicas como açúcar, celulose, entre outros, são frequentemente empregados devido a sua grande área superficial, condutividade elétrica e estabilidade química (Abbas et al., 2014; Saini; Chand; Joshi, 2021).

O carvão ativado ainda o material mais utilizado para construção de EDLCs, principalmente pelo baixo custo produção em larga escala, entretanto o grafeno também tem recebido mais atenção nos últimos anos (Manimekala et al., 2025). Na tabela 3 abaixo estão listados alguns materiais derivados de carbono com suas respectivas áreas superficiais e suas capacitâncias específicas.

Tabela 3: Materiais de carbono e suas respectivas capacitâncias específicas.

Tipo de carbono	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Eletrólito	Capacitância específica ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)
Carvão ativado	1200	10% NaCl	45
Negro de fumo	80 a 230	1M H_2SO_4	6,6 a 23,7
Tecido de fibra de carbono	1630	0,51 M EtNBF_4 em carbonato de propileno	30
Nanotubo	400 600	LiPF_6 /carbonato de etileno e carbonato de dietileno	12 a120
Grafeno	400 a 1500	2M KCl	100 a 200

Fonte: Adaptado de Yu, Chabot e Zhang (2013).

Vários tipos de materiais poliméricos podem ser empregados como adesivo para fixação de derivados de carbono na superfície dos eletrodos. Os materiais mais usados são do PVDF (*polyvinylidene fluoride*), PTFE (*polytetrafluoroethylene*) (Qu et al., 2009; Abbas et al., 2014; Du et al., 2016), também podem ser usados materiais de origem natural como a carboximetilcelulose (CMC), amido (Jezowski; Kowalczewski, 2019) e celulose natural (Varzi 2014). Em geral a massa de material

adesivo usado para fixar o material ativo no eletrodo representa menos 10% da massa do eletrodo, mas tem um papel fundamental no desempenho e vida útil dos dispositivos (Varzi; Balducci; Passerini, 2014).

Segundo Dubal et al., (2014), os eletrólitos aquosos possuem alta condutividade iônica e são facilmente manipuláveis quando comparados eletrólitos orgânicos, por outro lado possuem uma janela de potencial abaixo de 1,0 V devido à ocorrência da eletrólise da água em potenciais maiores. Geralmente os eletrólitos aquosos são compostos de soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de potássio (KOH), cloreto de potássio (KCl) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). De acordo com Yu, Chabot e Zhang (2013), os supercapacitores comerciais trazem solventes orgânicos como eletrólitos contendo sais quaternários como fluoreto ou brometo de tetraetilamônio (TABF), ou ainda líquidos iônicos, permitindo ampliar a janela de potencial entre 3 a 5 V.

Capacitores de dupla camada elétrica são frequentemente utilizados em circuitos para auxiliar baterias uma vez que podem fornecer grande quantidade de energia em um curto período, como na partida de motores em veículos híbridos (Ho; Jow; Boggs, 2010).

A capacitância da dupla camada elétrica em cada interface do eletrodo é dada por:

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon A}{\pi t} \quad (2)$$

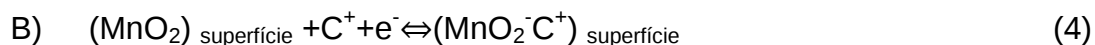
Onde A é área superficial do eletrodo, ε é a constante dielétrica da dupla camada elétrica, e t é a espessura da dupla camada elétrica (Faraji; Ani, 2015).

1.5.2 Pseudocapacitores

De acordo com Yu, Chabot e Zhang (2013), os pseudocapacitores são dispositivos em que ocorrem tanto armazenamento de carga na dupla camada elétrica quanto armazenamento de carga por meio de reações faradáticas de adsorção, dessorção, intercalação ou deintercalação de íons na estrutura do eletrodo. O processo pseudocapacitivo ocorre de forma rápida e reversível devido à cinética de transferência de carga ser muito maior do que em uma bateria, ademais, a pseudocapacitância pode armazenar até 100X mais energia que a dupla camada elétrica.

Segundo Dong et al., (2013), alguns materiais que tipicamente são usados em pseudocapacitores incluem óxidos como o dióxido de manganês, dióxido de rutênio, óxido de ferro III, dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de vanádio, como também podem incluir polímeros condutores (polianilina, polipirrol, politiofeno), carbono dopado com heteroátomos (N-grafeno), entre outros materiais.

Como exemplo de material pseudocapacitivo, o dióxido de manganês (MnO_2) possui capacitância teórica de 1370 F g^{-1} e opera em janela de potencial de 0 a 0,9 V em eletrólito aquoso. Dois mecanismos foram propostos para explicar o comportamento pseudocapacitivo.



Onde C é um cátion (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+). O mecanismo A é de intercalação e deintercalação do cátion na estrutura interna do material e o mecanismo B é de adsorção e dessorção de cátions na superfície (Dong et al., 2013).

Os supercapacitores híbridos possuem um ânodo com composição igual a um ânodo de bateria de lítio, um cátodo feito de material carbonáceo igual a um supercapacitor de EDLC e um eletrólito orgânico contendo cátions como Li^+ , Na^+ (Lim et al., 2014).

1.6 MODELOS DE DUPLA CAMADA ELÉTRICA

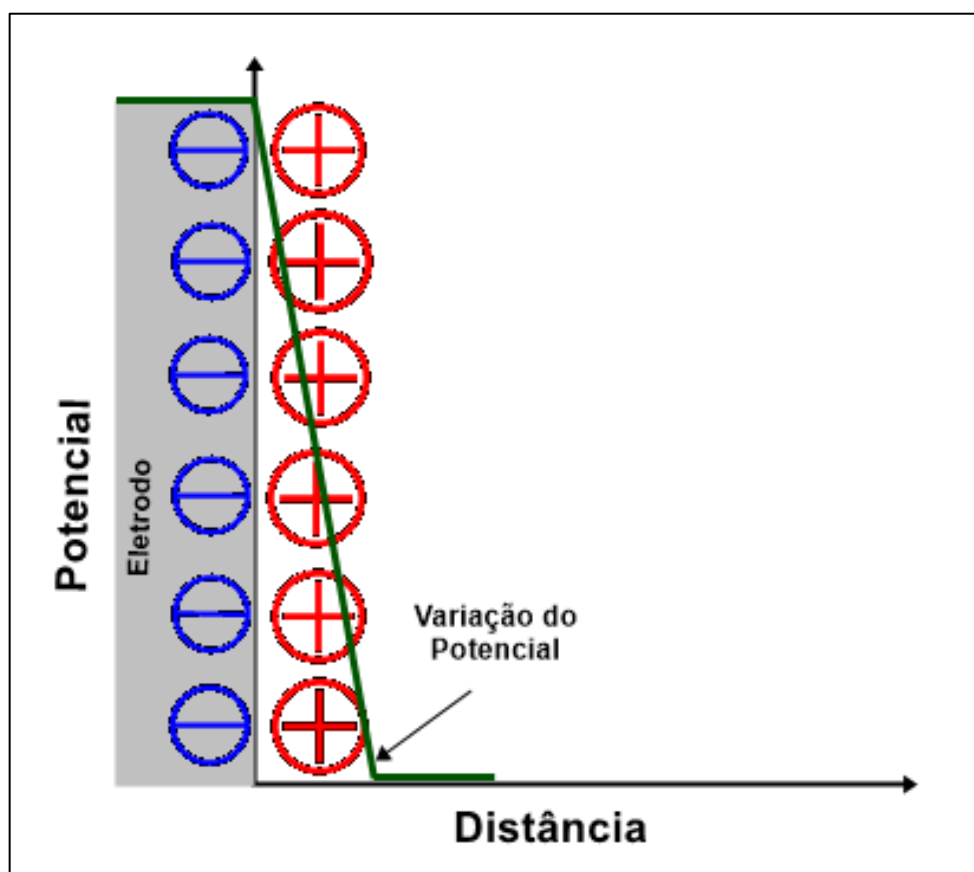
De acordo com Endo et al., (2014), entre o final do século XIX até meados do século XX, foram criados alguns modelos teóricos para explicar o surgimento da dupla camada elétrica na interface entre um eletrodo e a solução eletrolítica. A dupla camada elétrica pode ser entendida como a camada de íons que surge na interface de um sólido condutor com uma solução eletrolítica. Há quatro principais modelos teóricos que explicam a formação da dupla camada elétrica: de Helmholtz, de Gouy-Chapman, de Stern e de Bockris-Devanathan-Müller.

1.6.1 O modelo de Helmholtz

Segundo Endo et al., (2014) e Saini, Chand e Joshi (2021) o primeiro modelo foi proposto por Hermann Ludwig Ferdinand Von Helmholtz, cujo modelo descrevia o surgimento de uma camada de íons recobrindo um eletrodo de carga oposta. Neste modelo a distribuição de cargas variava linearmente com a distância

do eletrodo. O modelo (Figura 4) não leva em conta a adsorção superficial e a difusão de íons na superfície.

Figura 4: Modelo de dupla camada elétrica de Helmholtz.

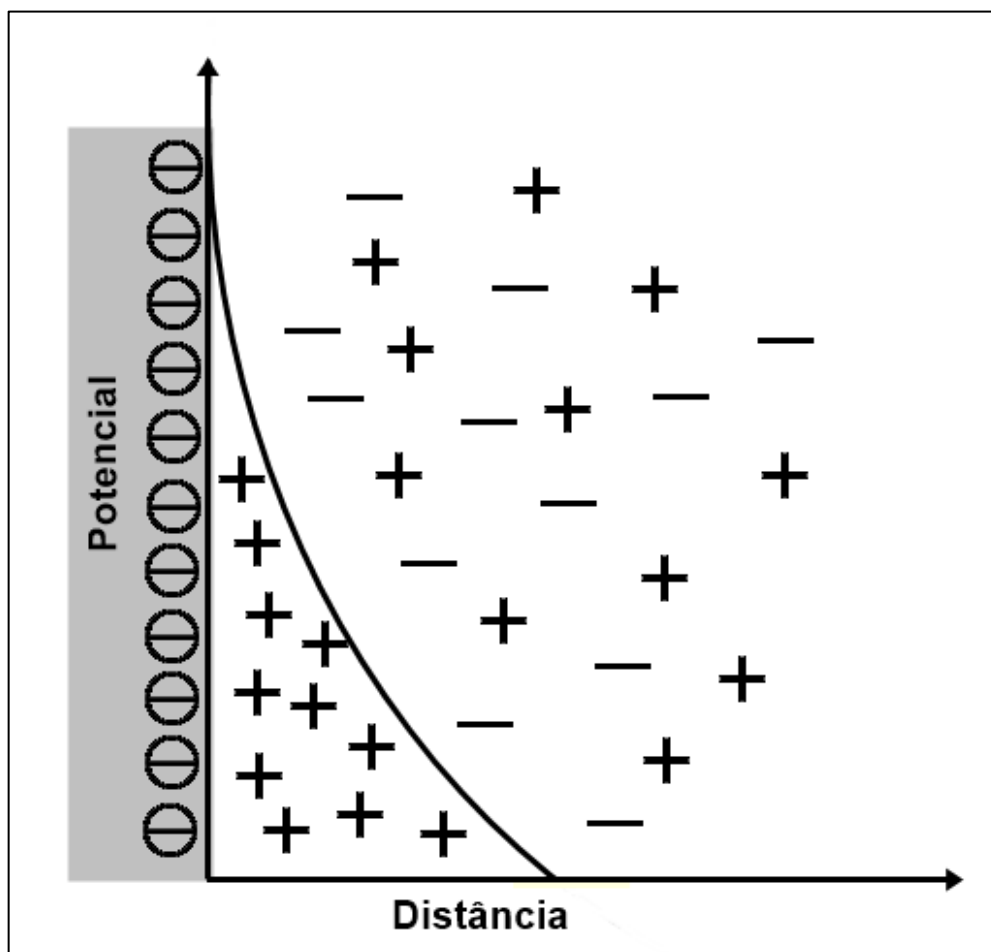


Fonte: Adaptado de Endo et al., (2014); Saini, Chand e Joshi (2021).

1.6.2 Modelo de Goy-Chapman

Segundo Endo et al., (2014) o modelo de Helmholtz foi aprimorado por dois cientistas, Lois Georges Goy em 1910 e David Leonard Chapman em 1913. Eles usaram modelo estatístico de Maxwell-Boltzmann para descrever a distribuição de íons carregados em função da distância do eletrodo. Neste modelo (Figura 5) o potencial diminui exponencialmente à medida que a distância aumenta em direção ao seio da solução existindo uma camada difusa de íons próxima ao eletrodo.

Figura 5: Modelo de dupla camada elétrica de Goy-Chapman.

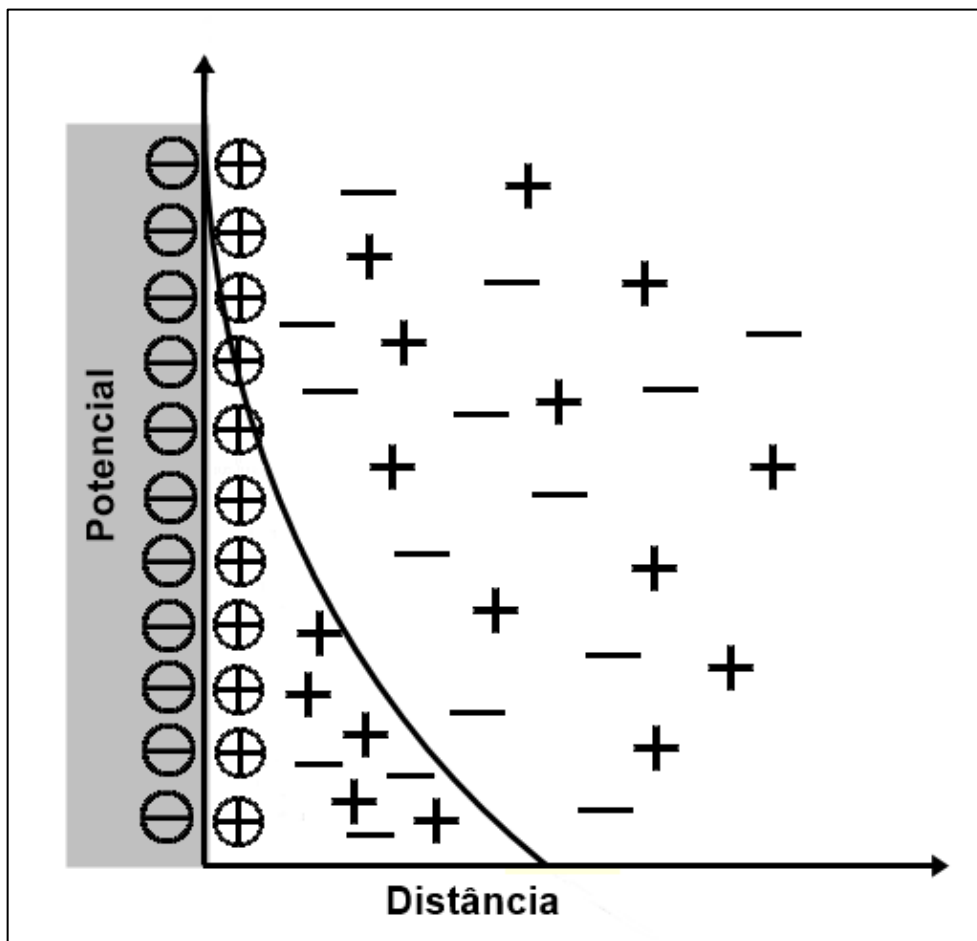


Fonte: Adaptado de Endo et al.,(2014); Saini, Chand e Joshi (2021).

1.6.3 Modelo de Stern

Em 1924 Oto Stern propôs um modelo que une o modelo de Helmholtz e de Goy-Chapman. O novo modelo sugere que alguns íons se aderem ao eletrodo (camada de Helmholtz) enquanto que outros íons permanecem próximo ao eletrodo formando uma camada difusa (Saini; Chand; Joshi, 2021).

Figura 6: Modelo de dupla camada elétrica de Stern.



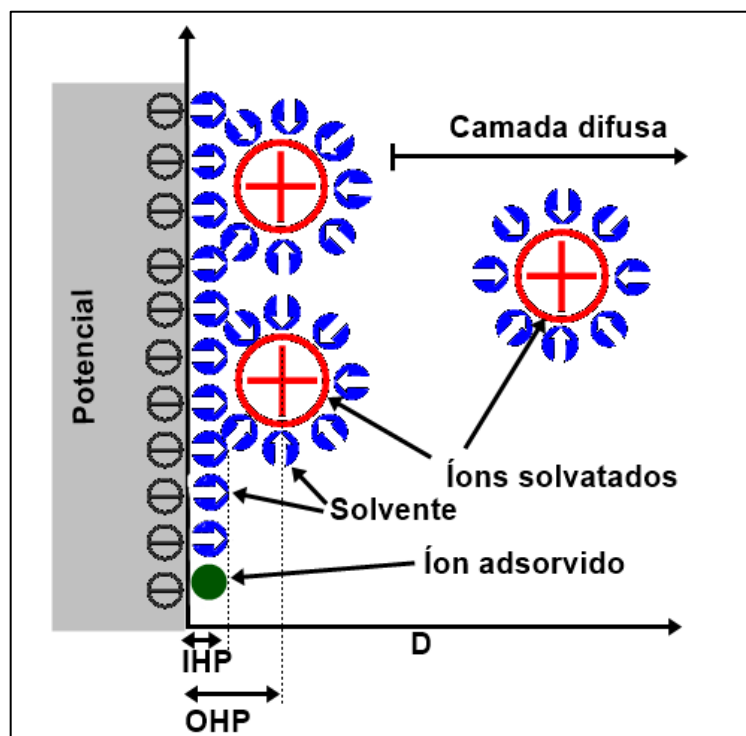
Fonte: Adaptado de Endo et al.,(2014); Saini, Chand e Joshi (2021)..

1.6.4 Modelo de Bockris-Devanathan-Müller (BDM)

De acordo com Saini, Chand e Joshi, este novo modelo foi criado em 1963 por J. O.M. Bockris, M.A.V Devanathan e Klaus Müller, eles consideraram o efeito do solvente na interface do eletrodo. Eles sugeriram que moléculas de solvente como a água podem ficar fortemente orientadas na superfície do eletrodo dependendo da carga e do campo elétrico aplicado. Segundo Endo et al., (2014) eles também dividiram o modelo em três regiões: o Plano Interno de Helmholtz (IHP, *Inner Helmholtz Plane*) situado na primeira fileira de moléculas de solvente na superfície do eletrodo; o Plano Externo de Helmholtz (OHP, *Outer Helmholtz Plane*) situado até a primeira camada de íons solvatados; camada difusa, situada a após a primeira camada de íons solvatados em direção ao seio da solução. O modelo também prevê

a presença de íons adsorvidos na superfície do eletrodo por processos faradâicos e pseudocapacitivos.

Figura 7: Modelo de dupla camada elétrica de DBM.



Fonte: Adaptado de Endo et al.,(2014); Saini, Chand e Joshi (2021).

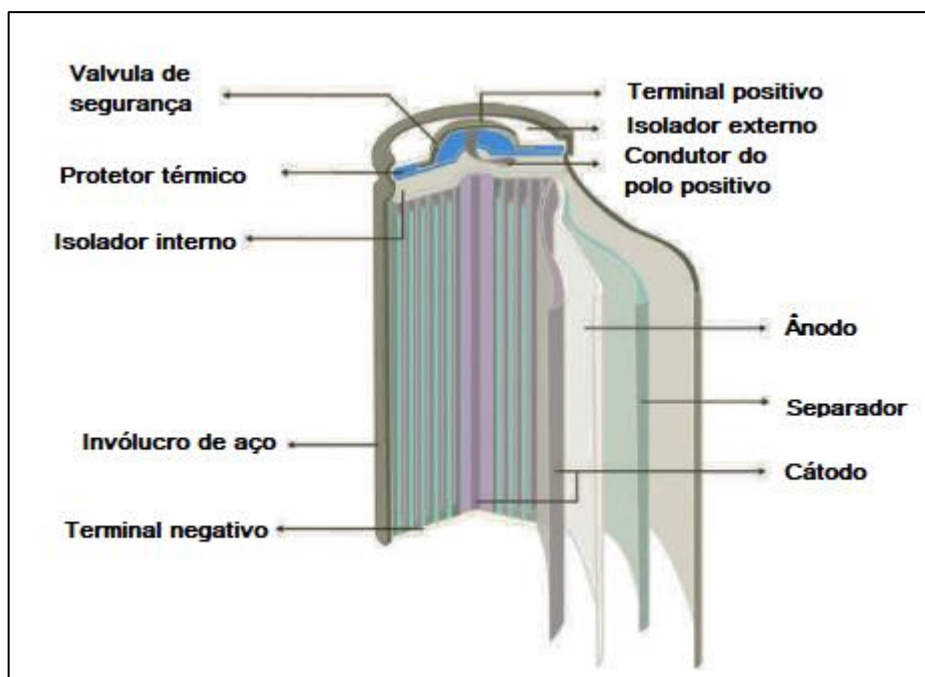
1.7 BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

De acordo com Ellis e Nazar (2012), as baterias de íon lítio (LIBs, *Sodium Ion Batteries*) são dispositivos eletroquímicos amplamente utilizados em diversas aplicações que requerem armazenamento de energia como celulares, computadores, aparelhos eletrônicos portáteis em geral e em veículos elétricos. O lítio é o metal mais leve e possui um potencial de redução de $-3,04\text{V}$ versus o eletrodo de padrão hidrogênio. A grande vantagem da bateria de lítio em relação a outros tipos de bateria é sua densidade de potência, uma vez que são muito leves e armazenam grande quantidade de energia por unidade de massa (Yu; Chabot; Zhang, 2013).

Uma LIB geralmente é constituída de um cátodo de Alumínio recoberto com cobaltato de lítio (LiCoO_2), um ânodo de cobre recoberto com grafite, separados por uma membrana porosa e eletricamente isolante de 15 a $25\mu\text{m}$ (Nitta; Yushin, 2014).

O cátodo geralmente é feito com folha de alumínio e o ânodo feito com folha de cobre, ambos recobertos com camadas de 60 a 100µm de material ativo de cada lado da folha, estas folhas são enroladas em forma retangular ou cilíndrica como na Figura 8 (Yu; Chabot; Zhang, 2013).

Figura 8: Vista interna de uma bateria de íon de lítio 18650 comercial.



Fonte: Adaptado de Yu, Chabot e Zhang (2013).

De acordo com Lou et al., (2019), óxidos podem ser usados em baterias de lítio devido a 4 principais mecanismos eletroquímicos:

- I) Intercalação e deintercalação de íons de lítio dentro da rede cristalina de materiais como TiO_2 , Nb_2O_5 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiNb_2O_7 , com pouca variação de volume.
- II) Reação de formação de liga, quando íons de lítio podem reagir com o material e formar uma liga Li_xM e Li_2O , durante os processos de carga e descarga ocorre respectivamente expansão e encolhimento do material, como ocorre com SnO_2 , Sb_2O_3 , SiO e Li_2SnO_3 .
- III) Reação de conversão redox, quando os íons de lítio podem reagir com o óxido M_xO_y diretamente e gerar o metal M e Li_2O , causando pequena mudança de volume como ocorre em materiais como NiO , Co_3O_4 , Fe_3O_4 e MnO_2 .

IV) Reação de formação de liga e conversão redox, quando os íons de lítio reagem com o óxido através dos dois processos citados em II e III ao mesmo tempo, acompanhada de variação de volume como ocorre com ZnM_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}$ e Fe), CdFe_2O_4 , M_2SnO_4 ($\text{M} = \text{Co}$, Mn , Mg e Zn) e carbonatos metálicos.

Segundo Kong et al., (2019), alguns derivados de estanho possuem altas capacidades de armazenamento como o SnO (876 mAh g^{-1}), SnO_2 (881 mAh g^{-1}), SnS (645 mAh g^{-1}), entretanto na prática não possuem boa ciclabilidade devido a acentuada expansão volumétrica (até 300%) que ocorre durante a litiação.

De acordo com Kulova e Skudin (2022), o sucesso da bateria de lítio se deve principalmente a formação de uma camada de eletrólito sólido (SEI, *solid electrolyte interphase*) formado a partir da reação do lítio com o eletrólito, levando a formação de uma camada sólida composta por Li_2O , LiOH , LiF , Li_2CO_3 , R-O-Li , $\text{R}_x\text{-O}_y\text{-F}_z$. A SEI protege os eletrodos, impede a formação de dendritos, impede a continua degradação do eletrólito, deposição de lítio metálico, além disso, permite a condução iônica dos íons de lítio.

Dentre os materiais com elevada capacidade de carga e estabilidade, derivados de nióbio são estudados e até mesmo utilizados comercialmente em eletrodos de baterias de lítio. Diversos derivados de nióbio como $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ (Griffith et al., 2018A; Lakhnot et al., 2019), $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (Liu et al., 2017; Shim et al., 2019), LiNbO_3 (Fan; Lei; Sun, 2014), NbO_2 (Ji et al., 2019), $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ (Lou et al., 2019b) são alguns exemplos de materiais que foram testados em baterias de íons de lítio e permitem alta capacidade de armazenamento.

Lou et al., (2019b), afirma em seu trabalho que uma vantagem destes compostos é que o nióbio pode ser oxidado ou reduzido, por exemplo, em uma bateria de lítio contendo $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, quando aplicado um potencial catódico, ocorre a redução do Nb^{+5} para Nb^{+4} e Nb^{+3} em 1,60V, 1,01 a 1,32V respectivamente, enquanto que durante o processo anódico ocorre a oxidação do Nb^{+3} para Nb^{+4} e Nb^{+5} em 1,19 a 1,46V e 1,76V respectivamente, ou seja, esta transferência de elétrons para mudança de numero de oxidação do nióbio contribui para a o armazenamento de uma quantidade maior de energia.

1.8 BATERIAS DE ÍON DE SÓDIO

Segundo Ellis e Nazar (2012), as primeiras baterias de sódio (NIBs, *Sodium Ion Batteries*) foram criadas nos anos 60, eram compostas por um cátodo de sódio e ânodo de enxofre, separados por uma membrana de alumina, tinham o inconveniente de que necessitavam ser mantidas aquecidas a mais de 300°C para manter cátodo e ânodo fundidos para seu funcionamento. Baterias de Li^+ e Na^+ em temperatura ambiente começaram a ser estudadas nos anos 70, nos anos 80 surgiram as primeiras baterias usando TiS_2 e LiCoO_2 , em 1982 foram reportados os primeiros estudos usando Na_xCoO_2 . Nas três décadas seguintes os estudos sobre LIBs se intensificaram e as NIBs foram quase esquecidas, pois acreditava-se que a densidade de energia oferecida pelo lítio ser muito maior do que do sódio (Yabuuchi et al., 2014).

As baterias de íon de sódio foram criadas como uma alternativa mais barata as baterias de íon de lítio, uma vez que, o sódio é aproximadamente 1200 vezes mais abundante que o lítio (Kubota 2014; Abraham, 2020).

Outra vantagem das baterias de sódio em comparação com o lítio é a possibilidade de usar nos eletrodos materiais ativos feitos com metais de transição abundantes como ferro, manganês, vanádio e titânio em vez de usar cobalto (Abraham, 2020).

De acordo com Kulova e Skundin (2022), a formação de dendritos sempre foi um desafio no desenvolvimento de baterias de lítio, entretanto a nucleação e o crescimento dos dendritos de sódio são mais difíceis do que dendritos de lítio devido à maior barreira energética e à lentidão dos processos com o sódio em comparação com o lítio.

As baterias de sódio serão objeto de estudo do terceiro capítulo deste trabalho, onde será feita uma revisão mais completa desta tecnologia, bem como apresentar resultados sobre o uso de niobato de estanho como material ativo destas baterias.

1.9 GRAFICO DE RAGONE

O gráfico de Ragone criado por David V. Ragone em 1968, compara o desempenho de diferentes baterias, também se aplica a outras fontes energia como supercapacitores, células a combustível, motores a combustão e turbinas (Lee; Jung, 2016). O gráfico de Ragone ilustra a quantidade de tempo que o dispositivo pode operar em sua potência nominal dado pela razão da energia específica (kWh/kg) no eixo Y pela potência específica (W/kg) no eixo X (Ragone, 1968). Um exemplo de Gráfico de Ragone pode ser visto na Figura 9.

O Gráfico de Ragone possui algumas limitações, não pode ser aplicado a alguns tipos de dispositivos com potência variável como células solares e turbinas eólicas (Lee; Jung, 2016).

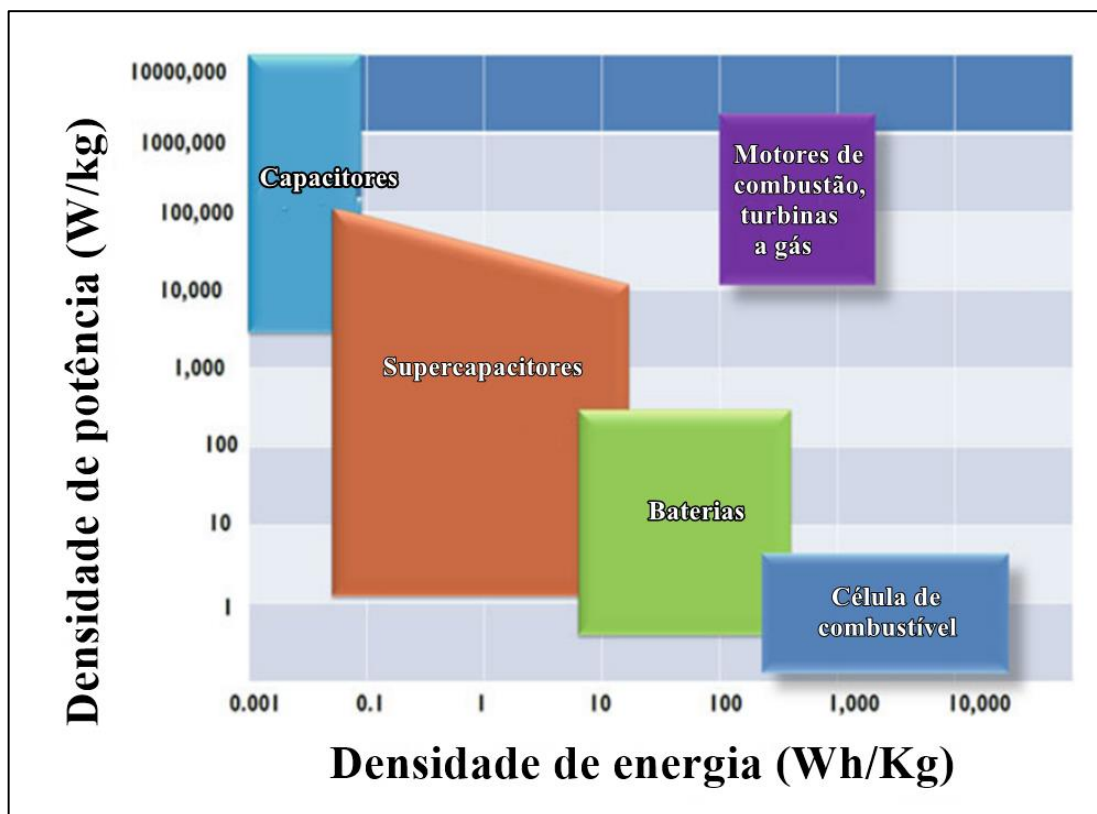
De acordo com Yu, Chabot e Zhang (2013), quantidade total de energia armazenada por um capacitor é medida através da sua densidade de energia, enquanto que a quantidade de energia que pode ser extraída de um capacitor em um intervalo de tempo é expressa em densidade de potência. A densidade de energia E (Wh kg⁻¹) de um capacitor é dada pela fórmula:

$$E = \frac{C_{esp} \cdot \Delta V^2}{2 \cdot 3,6} \quad (5)$$

A densidade de potência P (W kg⁻¹) é dada pela fórmula (Elessawy et al., 2019):

$$P = \frac{E \cdot 3600}{\Delta t} \quad (6)$$

Figura 9: Gráfico de Ragone para capacidade de armazenamento de alguns dispositivos.



Fonte : Adaptado de Jadhav, Mane e Shind (2020) .

O gráfico de Ragone ilustra o estado de desenvolvimento de diversos tipos de tecnologia, à medida que novas tecnologias de energia vão surgindo uma determinada categoria pode mover-se em uma direção devido desenvolvimento de dispositivos com maior densidade de energia que os anteriores, por isso, se comparar dados da literatura é possível observar que com o decorrer do tempo a densidade de energia e potência de muitos dispositivos tem se tornado cada vez maiores. Um dispositivo com alta densidade de energia deve ter baixa resistência de série, uma vez que R_{esr} com valor alto impede o rápido carregamento e de descarga do capacitor ou bateria (Yu; Chabot; Zhang, 2013).

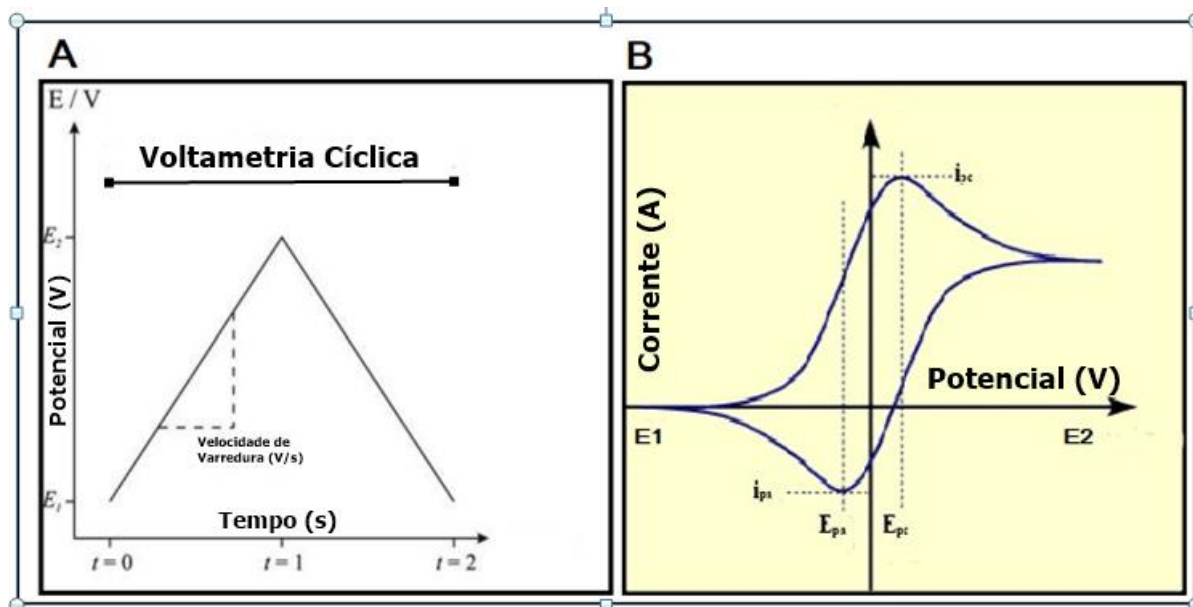
1.10 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE BATERIAS E SUPERCAPACITORES

1.10.1 Voltametria Cíclica

A voltametria Cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica na qual aplica-se uma tensão que varia linearmente em função do tempo, ao mesmo tempo é registrada o valor da corrente em função do potencial (conforme Figura 10 A) (Skoog et al., 2006). As reações faradáicas que ocorrem na superfície do eletrodo podem ser controladas através do potencial aplicado. Joshi e Sutrave (2018) destacam que em 1976 ficou definido em convenção da *Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) que as correntes registradas com valor negativo são chamadas de corrente catódica (processo de redução) e as correntes registradas com valor positivo são chamadas de corrente anódica (processo de oxidação).

Em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos mede-se o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência enquanto a corrente elétrica é medida entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho (Skoog et al., 2006). O gráfico de corrente em função do potencial (chamado voltamograma cíclico apresentado na Figura 10B) permite saber em que valor de potencial ocorre um processo de oxidação ou redução pela presença de picos anódicos e catódicos) (Brett; Brett, 1993; Compton; Banks, 2011; Joshi; Sutrave, 2018).

Figura 10: Ilustração de gráficos de Voltametria Cíclica.



Fonte: Adaptado de Joshi e Sutrave, (2018).

A capacitância específica pode ser dada obtida a partir da voltametria cíclica pela fórmula:

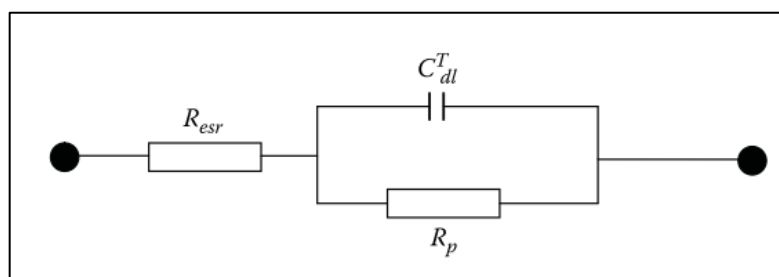
$$C_s = \frac{\int IdV}{mv\Delta V} \quad (7)$$

Onde a integral $\int IdV$ é a dada pela área do voltamograma, m é massa específica de material contido no eletrodo, v = velocidade de varredura em $V s^{-1}$ e ΔV a janela de potencial aplicada (Zhu et al., 2016).

1.10.2 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS)

Segundo Yu, Chabot e Zhang, (2013), um capacitor pode ser representado pelo circuito da Figura 11 onde vemos que o há dois resistores conectados ao capacitor, R_{esr} (*equivalent series resistance*) que representa um resistor ligado em série, que deve ter um valor muito baixo para que o capacitor possa ser carregado e descarregado rapidamente, e temos também R_p que representa um resistor ligado em paralelo com o capacitor, que deve ter um valor muito elevado ($R \rightarrow \infty$) para minimizar fuga de corrente elétrica ou descarga espontânea do capacitor

Figura 11: Circuito equivalente simplificado de um capacitor.

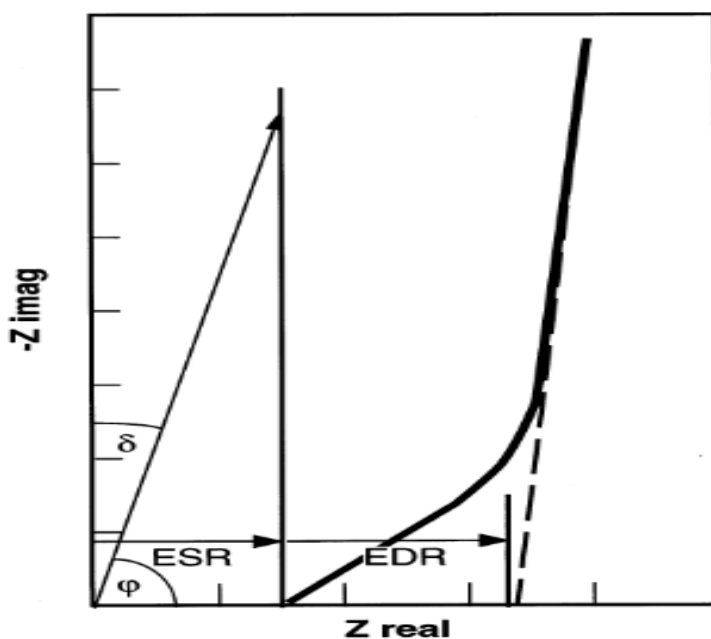


Fonte: Yu; Chabot; Zhang, (2013).

De acordo com Jadhav, Mane e Shind (2020), a EIS é uma técnica eletroquímica que permite caracterizar um sistema eletroquímico quanto à resposta que este apresenta quando submetido a um potencial sobreposto a uma perturbação senoidal com aplicação de diferentes frequências. A impedância eletroquímica é muito útil para caracterizar capacitores e baterias, pois permite obter valores de resistência, (resistência do eletrólito, resistência de transferência de carga) usando o potencial de circuito aberto ou outra condição. A resistência elétrica de um circuito em Ohm é representada por Z na impedância eletroquímica.

A EIS aplicada a capacitores apresenta-se como dois gráficos: O espectro de Nyquist, onde Z_{im} (Z'' número imaginário) está em função Z_{re} (Z' real); e espectro de Bode, onde $\log|Z|$ está em função de ângulo de fase ϕ e do $\log$ da frequência (Carlen; Kötz, 2000). A Figura 12 representa um gráfico de Nyquist para um capacitor ideal (primeira linha vertical) e para um capacitor com eletrodos de carbono poroso (segunda linha mais grossa). Ambos os capacitores possuem o mesmo valor de resistência de série equivalente (ESR) em uma frequência de 1kHz.

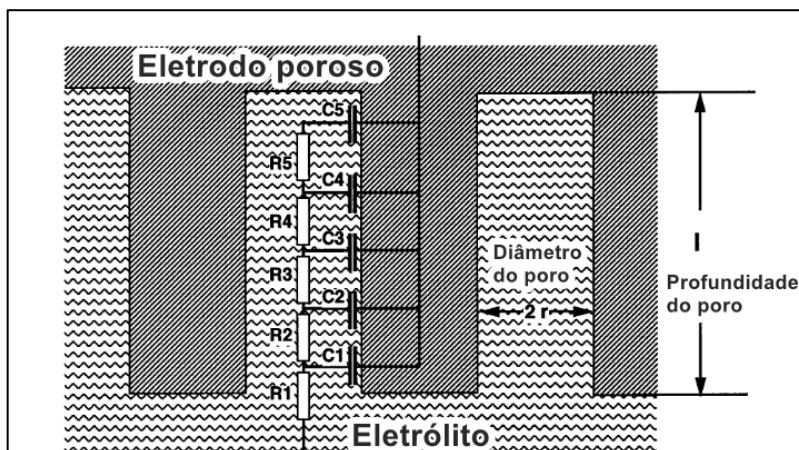
Figura 12: Gráfico de Nyquist representando o espectro EIS de capacitor ideal e de capacitor real.



Fonte: Carlen e Kötz (2000).

Carlen e Kötz (2000) explicam que enquanto um capacitor ideal mostra uma linha vertical, o capacitor real inicia com uma linha em 45° tornando-se vertical em baixas frequências. Isto acontece devido à distribuição da resistência e da capacitância em um eletrodo poroso, em altas frequências somente uma parte da capacitância do eletrodo poroso está acessível enquanto que em baixas frequências é possível acessar quase que integralmente a capacitância do material. A figura 13 mostra a representação de um circuito equivalente contendo a distribuição de 5 resistores e 5 capacitores no interior de um poro de um material ativo de um capacitor.

Figura 13: Representação de um circuito equivalente de um material poroso dentro de um capacitor.



Fonte: Adaptado de Carlen e Kötzt (2000).

Em altas frequências o capacitor apresenta um circuito de baixa impedância e a corrente elétrica flui através de R_1 e C_1 , mas não flui pelo circuito localizado na região mais profunda do poro (Carlen; Kötzt, 2000).

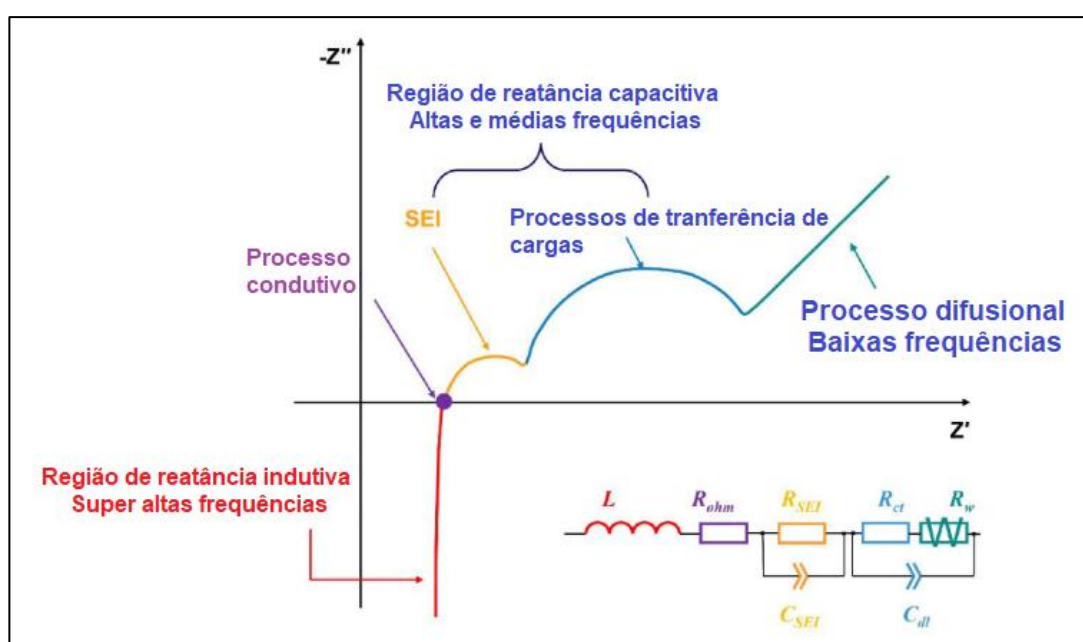
1.10.3 EIS aplicada a baterias

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica empregada para o estudo de baterias, pois permite entender processos eletroquímicos que ocorrem nos eletrodos, no separador e no eletrólito (Hu et al., 2023). A natureza de cada processo que ocorre no interior da bateria pode ser visualizada através de gráficos de impedância como mostrado abaixo, o gráfico de Nyquist permite separar os processos de acordo com a resposta eletroquímica apresentada em cada frequência aplicada. De acordo com Hu et al., (2023), a bateria pode ser entendida como um conjunto de elementos ligados em série e em paralelo, os resistores indicam a dificuldade de transferência de carga devido a resistência iônica do eletrólito, a formação de eletrólito sólido na interface (SEI) do eletrodo, e a resistência entre o material ativo e substrato, há também capacitores formado pelo armazenamento de cargas de modo não faradáico e indutores formados quando eletrodos possuem grandes dimensões e são enrolados entre si.

A EIS é um método não destrutivo essencial para determinar as resistências elétricas que estão presentes dentro da bateria, pois segundo Tenno A., Tenno R. e Suntio (2002), a análise por EIS permite saber qual é o valor da resistência em série,

resistência de transferência de carga, as resistências associadas a dupla camada elétrica, a influência da temperatura na impedância, entre outros fatores, esses valores são importantes, pois quanto menores forem os valores de resistência, maior é corrente de carga e descarga que pode ser aplicada a bateria. A impedância também permite saber que tipo de processo eletroquímico ocorre no interior da bateria, que pode ser faradáico ou capacitivo, a cinética de transferência de cargas entre o material ativo e a solução eletrolítica (Wang et al., 2021).

Figura 14: Modelo impedância eletroquímica de baterias.



Fonte: Adaptado de Hu et al., (2023).

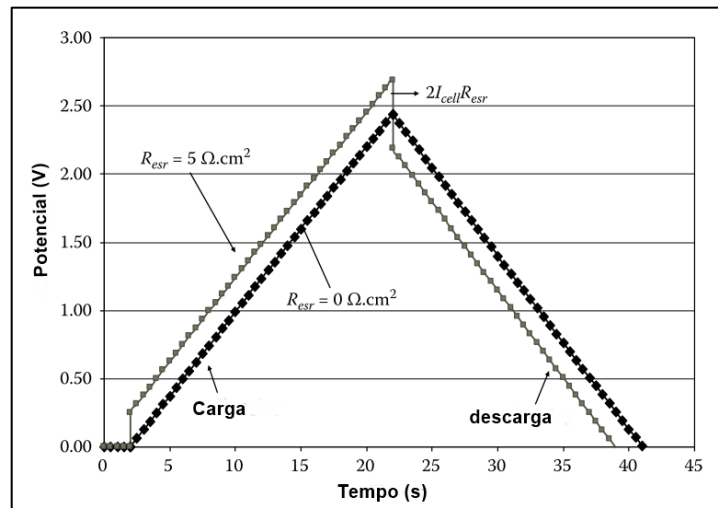
Os resultados como mostrado na Figura 14 podem ser representados na forma de um circuito equivalente, formado por componentes como resistores, indutores e capacitores. A EIS é um método poderoso capaz de revelar processos cinéticos dentro da bateria, assim com revelar processos de degradação dos materiais ativos e do eletrólito, permitindo estimar a vida útil da bateria (Hu et al., 2023).

1.10.4 Cronopotenciometria de Carga e Descarga de baterias e capacitores

A Cronopotenciometria de carga e descarga (CCD) é uma técnica eletroquímica na qual se aplica um valor de corrente constante e se registra o valor do potencial em função do tempo (Sharma; Chand, 2023). Nesta técnica o capacitor

se carrega até um valor de potencial pre-estabelecido utilizando corrente constante, depois o sentido da corrente é invertido causando a descarga do mesmo (Yu; Chabot; Zhang, 2013). Esta técnica permite mensurar diferentes parâmetros como a capacitância, a resistência de série, eficiência coulômbica e a durabilidade do dispositivo (Jadhav; Mane; Shinde, 2020). Na Figura 15 é apresentado o gráfico de carga e descarga de dois capacitores submetidos à corrente constante, nesta condição um capacitor ideal que possui $R_{esr} = 0 \text{ Ohm}$ carrega-se de modo linear em função do tempo. Um capacitor não ideal apresentará um valor de R_{esr} maior que zero, portanto corre uma variação vertical de tensão no início da carga e no início da descarga devido a queda de tensão causada pela resistência de série (Yu; Chabot; Zhang, 2013).

Figura 15: Gráfico de CCD de para um capacitor ideal com $R_{esr} = 0$ e um com $R_{esr} > 0$



Fonte: Adaptado de Yu, Chabot e Zhang (2013).

A capacitância específica (C_{esp}) de um supercapacitor pode ser determinada por meio de ciclos potenciometria de carga e descarga de acordo com a fórmula:

$$C_{esp} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (8)$$

Onde I é corrente em A, Δt é intervalo de tempo de descarga do capacitor em segundos, ΔV é variação da tensão de carga do capacitor e m é a massa do material ativo do capacitor (Zhu et al., 2016; Eleessawy et al., 2019).

Este método também é usado para medir a capacidade especifica em mAh g^{-1} e a estabilidade de materiais empregados em baterias aplicando-se corrente

constante, carregando e descarregando dezenas ou até milhares de vezes (Tian et al., 2020).

Em muitos trabalhos sobre baterias, como os de Griffity et al., (2018b); Ise et al., (2018); Kong et al., (2020), entre outros, os autores aplicaram diferentes densidades de corrente a fim de verificar o comportamento do material em condições de carga e descarga rápida ou lenta, dessa forma é possível saber as limitações de cada material e é possível ver que durante o processo de carga e descarga induzida pela cripotenciometria ocorrem pequenas mudanças estruturais no material ativo, no eletrólito, e nos eletrodos, geralmente ocorre um pequeno decréscimo da capacidade de armazenamento a cada ciclo, com isso é possível calcular quantos ciclos a bateria pode suportar mantendo uma perda aceitável de capacidade e dessa maneira estimar a vida útil da bateria.

Segundo Tian et al., (2020), geralmente essa é uma técnica muito lenta, em que a medida de uma única bateria pode levar mais de um mês, quanto melhor a capacidade de armazenamento do material, mais tempo é gasto para cada ciclo, isso torna o processo de avaliação de materiais para baterias muito lento, oneroso e impraticável para muitos grupos de pesquisa, dessa maneira o número de experimentos para cada material deve ser otimizado.

A capacidade específica (C_{sp}) do material ativo da bateria pode ser medida a partir da seguinte equação:

$$C_{sp} = \frac{\int_{t_0}^t I dt}{m} \quad (9)$$

Onde I é a corrente aplicada, t é tempo de descarga da bateria e m é a massa do material ativo (Tolosa et al., 2018; Shim et al., 2019). A energia específica que uma célula eletroquímica completa pode armazenar é dada em Wh/kg é dada pela equação abaixo:

$$E_{sp} = \frac{I \int_{t_0}^t U(t) dt}{m} \quad (10)$$

Onde I é corrente aplicada, U é o potencial da célula no decorrer do tempo, t é tempo de descarga e m é massa de ambos os eletrodos (Shim et al., 2019).

1.11 COMPOSTOS DE NIÓBIO

Nióbio é um elemento químico, metal de transição, pertencente ao grupo 5 da classificação periódica, possui número atômico 41 e massa atômica 92,9

(Bruziquesi et al., 2019). O Brasil é o maior detentor das reservas mundiais (98%) de nióbio, com reservas estimadas em 842,4 milhões de toneladas, encontradas em grandes jazidas nos estados de Minas Gerais (75% do total), Amazonas (21%) e Goiás (3%) (Horst 2018). O metal é extraído dos minerais columbita e tantalita nos estados de Amazonas e Rondônia e no mineral pirocloro $(\text{Na}_3, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti})(\text{O}, \text{F})_7$ em Minas Gerais e Goiás (Bruziquesi et al., 2019).

Segundo Sheftel e Bannykh (1994), o metal possui diversas características importantes como alto ponto de fusão 2468°C , média densidade (8.57 g cm^{-3}), usado para fabricação de diversos tipos de ligas metálicas com propriedades especiais como resistência à alta temperatura, baixo coeficiente de dilatação térmica linear, alta elasticidade, resistência à tração, biocompatibilidade para uso como implantes, também há algumas ligas que apresentam supercondutividade. As principais ligas são as de ferro-nióbio, usadas para a construção de turbinas de aeronaves, satélites, foguetes, mísseis, gasodutos, entre outras aplicações (Horst 2018).

Não apenas nióbio metálico e suas ligas são úteis, de acordo com literatura muitos compostos como óxidos e niobatos apresentam propriedades promissoras para diversas aplicações tecnológicas. Muitos tipos de niobatos como AlNbO_4 (Wang F.; Wang F.; Cheng, 2016), TiNb_2O_7 (Tolosa et al., 2018; Shim et al., 2019), LiNbO_3 (Fan; Lei; Sun, 2014), entre outros, estão sendo estudados para construção de baterias e capacitores devido aos elevados valores de densidade de energia que estes permitem armazenar.

1.11.1 Pentóxido de nióbio

O Nb_2O_5 é um semicondutor com *band gap* de 3,4 eV, semelhante ao dióxido de titânio (TiO_2), pode ser aplicado em células fotovoltaicas, dispositivos eletrocromicos, cerâmicas, eletrodos para baterias e capacitores (Nico; Monteiro; Graça, 2016).

Devido a sua estrutura ortorrômbica o Nb_2O_5 possui canais que permitem alta cinética de intercalação e deintercalação de íons Li^+ , por isso tem sido empregado para construção de baterias e supercapacitores (Liao et al., 2018).

De acordo com Raba, Bautista-Ruíz e Joya (2016); Pilarek, Pelczarska e Szczygiel (2017), o Nb_2O_5 é um material amorfo abaixo de 500°C , acima desta

temperatura surge a fase TT (pseudoexagonal) até 600°C, onde ocorre a fase T (ortorrômbica), entre 600 e 800 °C ocorre a fase B que é uma fase intermediária entre T e H, esta ultima fase H (ortorrômbica) ocorre acima de 800°C passando por uma fase M (Tetragonal) a 900° C, acima de 1100°C a fase H (monoclínica ou pirocloro) se torna predominante tornando-se a única fase acima de 1200°C.

O Nb₂O₅ possui baixa condutividade elétrica, entretanto adicionando formas de carbono como nano-tubos, negro de fumo ou óxido de grafeno este se torna condutor permitindo seu uso em eletrodos de baterias (Ojha et al., 2019).

1.11.2 Dióxido de nióbio

O dióxido de nióbio NbO₂ possui estrutura tetragonal tipo rutilo com o elemento nióbio Nb⁴⁺, com ponto de fusão de aproximadamente 1901°C, coloração azulada e uma densidade de 5,9 g/cm³ (Nico; Monteiro; Graça, 2016). Segundo Ji et al., (2019), este material possui espaços intersticiais capazes de intercalar íons lítio em sua estrutura cristalina (litação), quando imerso em uma solução contendo íons Li⁺ e submetido a um potencial negativo e uma corrente elétrica constante, ocorre a entrada de íons lítio nos espaços intersticiais da rede cristalina do NbO₂, o processo contrário ocorre quando este é submetido a um potencial positivo.

Kim et al., (2019) acrescentam ainda que outra vantagem do NbO₂ é que quando ocorre a intercalação de lítio na estrutura cristalina, este sofre uma variação muito pequena de volume (0,14%), o que permite a construção eletrodos com alta estabilidade, isto é importante para elevar a vida útil das baterias. Além disso, o NbO₂ permite a construção de baterias resistentes à mais de 100 ciclos de carga e descarga e capacidade teórica de 429 mAh g⁻¹.

1.11.3 Niobato de Estanho (foordita)

O niobato de estanho SnNb₂O₆ também chamado de foordita, possui estrutura monoclínica, é um material semicondutor possui um *band gap* de 2,3 eV muito semelhante ao dióxido de Titânio (Zhou et al., 2013). Este baixo valor de *band gap* torna possível sua utilização para obtenção de hidrogênio usando da luz solar a partir da foto-decomposição da água, resultando em combustível limpo e renovável (Noureldine; Anjum; Takanabe, 2014).

Tanto o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ quanto SnNb_2O_6 apresentam características importantes como ferroeletricidade, por isso podem substituir niobatos de cálcio ou niobatos de chumbo que são empregados na construção de capacitores (Cruz et al., 2001; Cruz; Savariault; Rocha, 2001; Giampaoli et al., 2018). Estes niobatos também podem ser empregados como material ativo do ânodo em baterias de íon de lítio, uma vez que, de acordo com Kong et al., (2019), o SnNb_2O_6 pode armazenar 539 mAh g^{-1} quando submetido a uma densidade de corrente de $0,1 \text{ A/g}$.

1.11.4 Niobato de estanho (pirocloro)

O pirocloro de origem natural $(\text{Na}_3,\text{Ca})_2(\text{Nb,Ti})(\text{O,F})_7$ é o minério que contém até 71% de óxido de nióbio em massa, encontrado no Brasil em grandes jazidas, pode apresenta-se na forma de cristais octaedros (Bruziquesi et al., 2019). O nome pirocloro também é dado a diversos compostos de nióbio que com a mesma estrutura cristalina encontrada no mineral e possuem fórmula genérica $\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, sendo M metais como Sn, Ti, Pb, entre outros (Cruz et al., 2001). O $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ obtido por método hidrotermal, possui área superficial de $58,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, band *gap* de $2,4 \text{ eV}$, sendo promissor como foto-catalisador para luz visível, podendo ser utilizado para produção de hidrogênio por foto-decomposição da água (Zhou et al., 2013). De acordo com Kong et al., (2019) o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sintetizado pelo método hidrotermal pode ser usado em baterias de lítio, para as quais apresenta capacidade de carga de $488 \text{ a } 498 \text{ mAh g}^{-1}$.

1.11.5 Grafeno

O termo grafeno foi usado primeiramente por Boehm, Setton e Stumpp (1994) em uma recomendação a IUPAC em que determinava a nomenclatura usada em estruturas do grafite contendo intercalação de outros elementos, sendo este termo usado para designar um folha de carbono monocamada que dá origem ao grafite.

O grafeno é em estrutura composta por hexágonos interligados (com formato de colmeia) formados por átomos de carbono hibridizados sp^2 formando uma folha com apenas $0,335 \text{ nm}$ de espessura (Anurag; Kumar, 2021). O grafeno possui excelente condutividade elétrica, resistência mecânica e alta área superficial (maior que $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para grafeno de monocamada) (Ke; Wang, 2016).

O grafeno é material único e muito atrativo devido a sua estrutura 2D com um átomo de espessura, e com uma área superficial teórica de aproximadamente $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, muito superior área superficial do negro de fumo e ao carvão ativado (Chen; Li; Shi, 2013).

No segundo capítulo será realizada uma revisão extensa sobre os métodos de produção de grafeno, bem como métodos de caracterização e a aplicação de óxido de grafeno para construção de capacitores.

1.12 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 1

Neste capítulo apresentamos uma breve introdução sobre supercapacitores e baterias, sua importância para o atual desafio de armazenar cada vez mais energia. Os supercapacitores são dispositivos capazes de armazenar quantidades ainda pequenas de energia, entretanto podem ser carregados e descarregados muito rapidamente, isso permite seu uso em aplicações que demandam muita potência durante poucos segundos, como na partida de motores. As baterias por sua vez armazenam muita energia, mas precisam operar com correntes nominais baixas para manter sua integridade. As baterias de íon de sódio prometem substituir as baterias de lítio em muitas aplicações, principalmente em veículos elétricos. Embora o sódio seja mais abundante, o desenvolvimento de baterias com este elemento ainda possui alguns desafios, principalmente quanto à vida útil e densidade de potência. A pesquisa de novos materiais que compõe os eletrodos da bateria é fundamental para obter materiais que apresentem alta capacidade específica, alta densidade de energia, alta densidade de potência e alta ciclabilidade. No capítulo 2 serão discutidos o uso de óxido de grafeno obtido por método eletroquímico como material ativo para eletrodos de supercapacitores. No capítulo 3 será discutido o uso de niobato de estanho como material ativo de eletrodos de baterias de íons de sódio.

CAPÍTULO 2: PRODUÇÃO DE GRAFENO EM GRANDE ESCALA POR MÉTODO ELETROQUÍMICO

2.1 INTRODUÇÃO

Desde a sua descoberta, o grafeno tem despertado o interesse de diversos pesquisadores para empregar este material em diversas aplicações. Existe uma grande dificuldade de produção do grafeno em larga escala, por isso, diversos métodos de síntese foram criados, entretanto os métodos atuais ainda possuem custo elevado e baixa produtividade. A seguir será apresentado um breve resumo sobre as principais técnicas de produção de grafeno.

2.1.1 Método mecânico

De acordo com Yu et al., (2015), desde a década de 80, se conhecia formas de carbono como fulerenos e nanotubos, entretanto a existência do grafeno como uma folha 2D com apenas uma camada ainda não havia sido confirmada até 2004, quando o físico russo-britânico Konstantin Novoselov e o físico holandês André Geim obtiveram as folhas de grafeno a partir de esfoliação micromecânica do grafite, o que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física de 2010.

De acordo com Fan et al., (2016), o grafeno pode ser produzido mecanicamente em larga escala por moagem de grafite em moinho de bolas, onde o impacto das esferas causa o rompimento das ligações π - π que mantêm as folhas de grafeno sobrepostas, a presença de substâncias como CO_2 (gelo seco), SO_3 , melanina, poliestireno, entre outras, fornece grupos funcionais que se ligam a estrutura do grafeno esfoliado e estabilizam a estrutura para que as folhas permaneçam separadas.

2.1.2 Método de Hummers

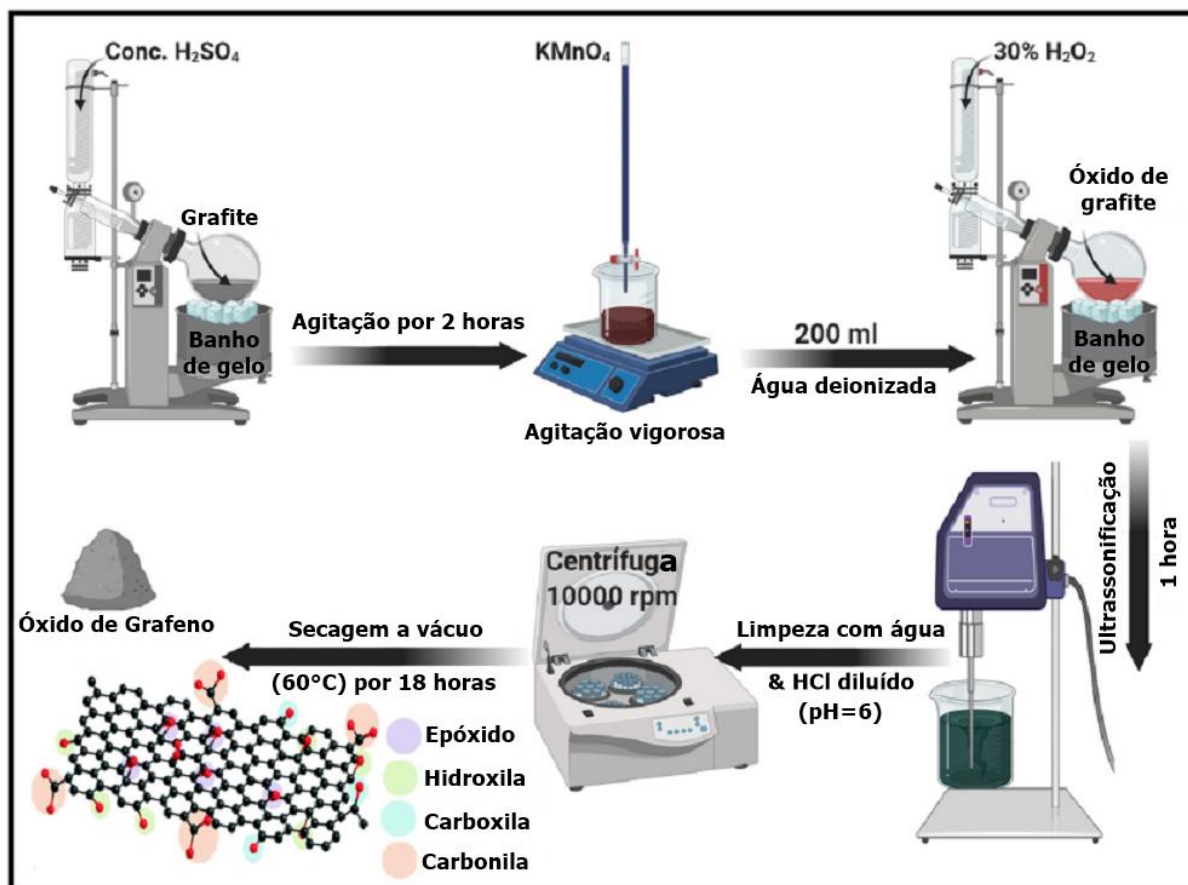
O método foi criado por William S. Hummers e Richard E. Offeman (1958) para produção de óxido de grafite. Este método tornou-se amplamente difundido na literatura, reproduzido e modificado por diversos pesquisadores devido à facilidade, rapidez e simplicidade, sendo também empregado para produção de óxido de grafeno (Yu et al., 2016; Surekha et al., 2020).

O método de Hummers substituiu o método de Staudenmaier que utilizava uma reação entre clorato de potássio, ácido sulfúrico, ácido nítrico e grafite, para produzir óxido de grafite, uma reação com alto risco de explosão (Hummers; Offeman, 1958; Yu et al., 2016).

Embora o método de Hummers seja mais seguro, por ser uma reação que envolve oxidantes fortes e por ser altamente exotérmica, a reação deve ser realizada em banho de gelo para evitar risco de explosão (Hummers; Offeman, 1958). Elbasuney et al., (2020) explica que o método de Hummers modificado consiste em: oxidação do grafite natural usando permanganato de potássio em meio de ácido sulfúrico concentrado, seguida da oxidação com peróxido de hidrogênio; sonificação do produto obtido para que as folhas de grafeno se desprendam; lavagem do produto obtido com uma solução de ácido clorídrico e água destilada várias vezes para remoção de íons Mn^{+2} , seguida de centrifugação e secagem, tendo como desvantagem o consumo de grande quantidade de reagentes e produz grande quantidade de resíduos. Outros agentes oxidantes K_2FeO_4 e $NaNO_3$ também podem ser empregados juntamente ou em substituição ao $KMnO_4$ (Yu et al., 2016).

A Figura 16 ilustra as diversas etapas de produção de grafeno pelo método Hummers. O material obtido é o óxido de grafeno uma vez que a estrutura do grafeno está ligada a muitos grupos funcionais contendo oxigênio como epóxi, hidroxilas, carboxilas e carbonilas (Elbasuney et al., 2020).

Figura 16: Processo de produção de grafeno pelo Método de Hummers.



Fonte: (Elbasuney et al; (2020)

2.1.3 Método CVD

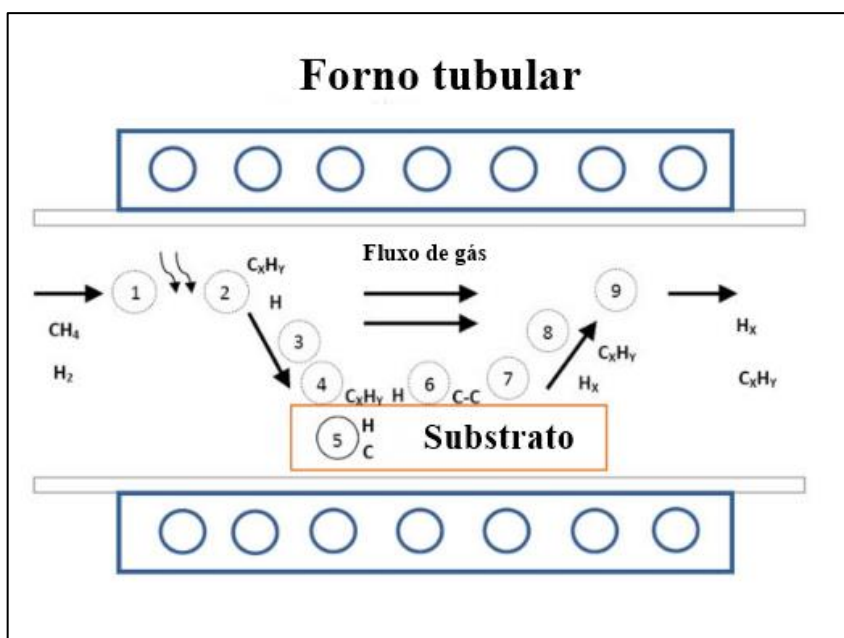
O método Deposição Química em Fase Vapor CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*) é uma técnica empregada para produção de filmes finos por meio da deposição de átomos sobre um substrato por meio de vapor (Saeed; Alshammari; Majeed, 2020). O uso desta técnica para produção de grafeno permite a obtenção de monocamadas de filmes, com melhor qualidade, além disso, é possível produzir em escala e com custo menor em relação a outros métodos (Wang et al., 2009).

O método consiste na passagem de gás metano a baixa pressão em um tubo aquecido a 1000° C (Figura 17), uma placa de cobre, níquel o cobalto catalisa a decomposição do gás, formando um filme de carbono monocamada sobre o metal (Deng; Liu; Peng, 2019; Saeed; Alshammari; Majeed, 2020). Existem muitas variações para o método CVD quanto ao tipo de fonte de aquecimento, que pode ser aquecimento elétrico, luz, descarga elétrica, laser assistido e plasma assistido

(Muñoz; Gómez-Aleixandre, 2013). Também existem diferentes tipos de CVD quanto à pressão, que pode ser pressão atmosférica, baixa pressão ou ultra alto vácuo (Deng; Liu; Peng, 2019).

As características do grafeno depositados por CVD dependem de um grande número de parâmetros, como temperatura, pressão, tipo de precursor, tipo de gás do fluxo, composição das paredes e do substrato, tempo de deposição, entre outros (Saeed; Alshammari; Majeed, 2020).

Figura 17: Descrição de um forno de CVD para obtenção de grafeno.



Fonte: Adaptado de Muñoz e Gomez-Aleixandre (2013).

2.1.4 Método eletroquímico

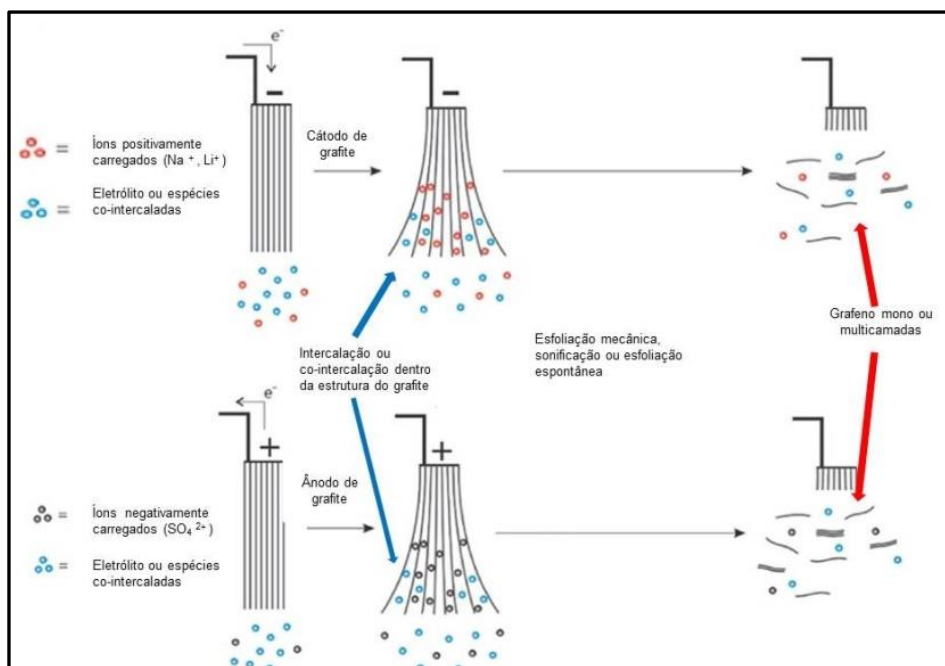
O método eletroquímico consiste na esfoliação de eletrodos de grafite que permite obtenção do grafeno por meio da passagem de corrente elétrica em uma célula eletroquímica (Tripathi et al., 2013). O método tem se tornado atrativo para produção em larga escala, uma vez que usa materiais acessíveis, baixo consumo de reagentes, é ambientalmente amigável e possui poucas etapas (Kumar et al., 2021). Muitos trabalhos encontrados na literatura como de Tripathi et al., (2013); Lil, Wei e Chen (2019) utilizam como eletrólito soluções contendo H₂SO₄, Na₂SO₄ ou NH₄SO₄, cujos desempenhos destes eletrólitos, se devem ao fato de que no grafite, a

distância entre duas lâminas de grafeno é 3,35 Å, enquanto que o tamanho do íon SO_4^{2-} é aproximadamente 4,60 Å, portanto a entrada deste íon causa a expansão da estrutura do grafite e desprendimento das folhas de óxido de grafeno que estão na superfície do eletrodo.

Kumar et al., (2021) e Yu et al., (2015) acrescentam ainda que a exfoliação pode ser anódica, catódica ou ocorrer em ambos os eletrodos, sendo exfoliação anódica é a mais utilizada, pois a aplicação de potencial positivo promove a intercalação de ânions como SO_4^{2-} dentro da estrutura do grafite.

A qualidade do óxido de grafeno obtido por este método pode ser afetada por diversas variáveis como concentração e pH do eletrólito, potencial, densidade de corrente, tipo de eletrólito e grafite utilizado (Kumar et al., 2021; Yu et al., 2015; Tripathi et al., 2013; Liu;Wei; Chen, 2019). A Figura 18 mostra o como ocorre o processo de esfoliação eletroquímica anódica e catódica.

Figura 18: Mecanismo esfoliação do grafite para produção de óxido de grafeno.



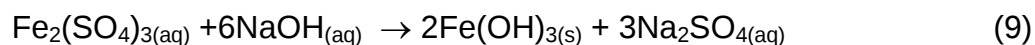
Fonte: Adaptado de Yu et al., (2015).

Neste trabalho foi empregado o método eletroquímico para a produção de óxido de grafeno, por ser um método acessível, requer uma instrumentação mais simples, permite obter este material em larga escala e com baixo custo, além disso,

neste trabalho foi desenvolvido um método de precipitação do óxido de grafeno utilizando o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em meio alcalino seguida de filtração simples.

O grafeno obtido por meio da esfoliação eletroquímica pode permanecer em suspensão por tempo indeterminado, uma vez que forma uma suspensão coloidal, o que impede de ser removido por filtração simples, pois as menores partículas possuem tamanho nanométrico e atravessam o filtro de papel, enquanto que uma parte das partículas obstruem os poros do filtro e impedem a continuidade da filtração.

Quando íons Fe^{3+} ou Al^{3+} são adicionados a uma suspensão coloidal com pH adequado, pode ocorrer a precipitação de partículas devido a coagulação e floculação causada pela presença de espécies insolúveis como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Kim; Kang, 1998; Bratby, 2016). O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ possui kps de 1×10^{-38} , forma um precipitado gelatinoso muito eficiente para remoção de partículas coloidais, por esse motivo é amplamente utilizado para remoção de turbidez em estações de tratamento de água (Harsa, 2005). O sulfato de ferro III reage com hidróxido de sódio de acordo com a reação:



As partículas coloidais são recobertas por cargas, a adsorção de espécies hidrolisáveis como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ causa a neutralização destas cargas, as partículas são atraídas em torno de flocos, ocorre um crescimento das partículas e precipitação (Kang; Cleasby, 1995; Kim; Kang, 1998). Aplicando-se este princípio, neste trabalho foi desenvolvido um processo de precipitação de grafeno utilizando um agente floculante, cuja metodologia foi descrita pelo autor deste trabalho no pedido de patente número BR1020230151833 do Instituto Nacional da Propriedade Intelectual do Brasil (INPI).

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO

A principal técnica empregada para caracterização do grafeno é a Espectroscopia de Espalhamento Raman, pois esta permite obter um grande número de informações por meio da análise de 3 bandas principais.

De acordo com Wu et al., (2016), o grafeno apresenta uma banda em torno de 1587 cm^{-1} chamada de banda G, que está relacionada com os carbonos hibridizados em sp^2 . A banda D se localiza em torno de 1328 cm^{-1} está relacionada

com o estiramento das ligações dos anéis aromáticos do grafeno, também é chamada de banda de defeitos, pois a intensidade desta é proporcional quantidade de defeitos, presença de carbono amorfo ou quantidade de bordas na estrutura. A banda 2D é a segunda ordem da banda D, às vezes referido como um sobretom da banda D.

Wall (2011) e Bleu et al., (2019), apresentam cinco principais métodos de determinar o número de camadas do grafeno usando o espectro de Raman:

Método 1: A quantidade de folhas presente em uma partícula grafênica pode ser determinada pela razão da intensidade da banda D sobre intensidade da banda G. Em um grafeno ideal a razão entre $I_D/I_G = 0$.

Método 2: A razão entre I_{2D}/I_G também pode ser utilizada para determinar o número de camadas do grafeno.

A tabela abaixo relaciona o número de camadas com os valores de razão das intensidades dos picos apresentados pelo grafeno na Espectroscopia Raman.

Tabela 4: Relação entre I_D/I_G e I_{2D}/I_G sobre o número de camadas.

Número de camadas	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Monocamada	0	>1,3
Bicamada	0,05	0,7 a 2,2
Tricamada	0,05 -0,1	0,6 a 0,7
4 a 5 camadas	0,1 a 0,18	0,4 a 0,6
Multicamadas	>0,18	< 0,4

Fonte: Adaptado de Nguyen et al., (2013); Bleu et al., (2019).

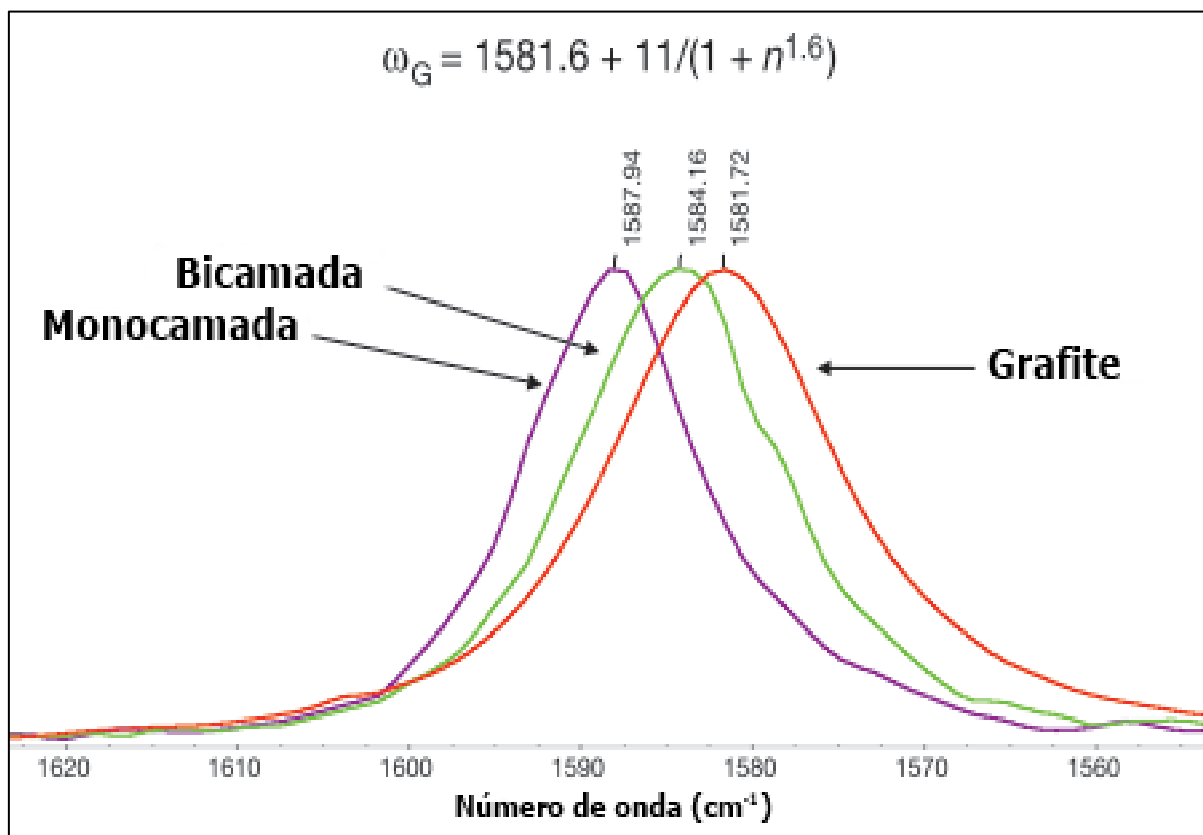
Método 3: Pelo deslocamento da banda G para valores de maior número de onda (em Espectroscopia de Espalhamento Raman) de acordo com a fórmula:

$$\omega_G = 1581.6 + 11/(1 + n^{1.6}) \quad (10)$$

$$\omega_G = \frac{1581,6+11}{(1+n^{1,6})} \quad (11)$$

Onde n é número de camadas do grafeno, ω_G é número de onda do pico da banda G. A Figura 19 mostra como a banda G se desloca em função do número de camadas do grafeno.

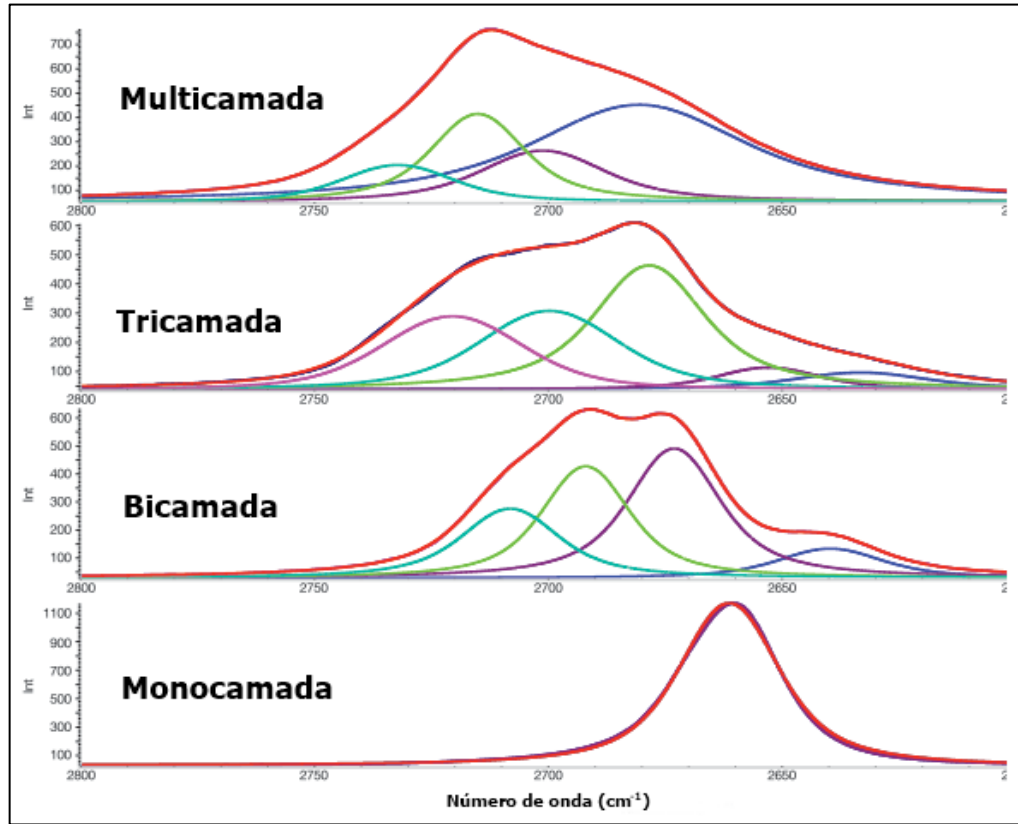
Figura 19: Deslocamento da banda G em função do número de camadas do grafeno.



Fonte: Adaptado de Wall (2011).

Método 4: A banda 2D também pode ser utilizada para determinar a espessura da camada do grafeno, além de haver deslocamento da posição da banda como ocorre com a banda D, também ocorre uma mudança de formato da banda, sendo que monocamada de grafeno apresenta um pico simétrico na banda 2D. A Figura 20 mostra o formato da banda 2D em função do número de camadas do grafeno.

Figura 20: Diferentes formatos da banda 2D do grafeno de acordo com o número de camadas.



Fonte: Adaptado de Wall (2011).

Método 5: O tamanho de cristalito do grafeno pode ser estimado usando a razão I_D/I_G por meio da equação de Tuinstra-Kening (Bleu et al., 2019):

$$L_a(nm) = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (12)$$

Onde λ é o comprimento de onda do laser usado no espectrômetro de Raman pelo qual se obteve o espectro e L_a é tamanho do cristalito.

Além do método de Raman, o método de difratometria de raios X também pode ser empregado para determinar o número de camadas de grafeno. De acordo com Anurag e Kumar (2021), o tamanho do cristalito pode ser calculado usando a Equação de Debye-Scherrer usando resultado de difratometria de raios X:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

Onde D é o tamanho médio do cristalito, K é a constante de Scherrer (0,9 para cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda do feixe de raios X, β é o valor FWHM (do inglês, *Full Width at Half Maximum*- Largura do pico na metade da altura) em radianos e θ é ângulo de Bragg (metade de 2θ). O espaçamento entre camadas de grafeno também pode ser obtido por meio da equação:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (14)$$

Onde d é espaço entre camadas, θ é o ângulo de difração em radianos, e λ é o comprimento de onda de raios X usado na difração ($\text{CuK}\alpha=1,54\text{\AA}$) (Sharma; Chadha; Saini, 2017; Anurag; Kumar, 2021). O número médio de camadas do grafeno (n) dos cristalitos pode ser obtido por meio da equação:

$$n = \frac{D}{d} + 1 \quad (15)$$

Onde D é o tamanho de cristalito e d é o espaçamento entre as camadas de grafeno (Sharma; Chadha; Saini, 2017; Anurag; Kumar, 2021).

2.3 OBJETIVOS

Desenvolver um método eletroquímico para produção de óxido de grafeno (OG); Caracterizar o óxido grafeno por meio de técnicas instrumentais.

2.3.1 Objetivos específicos.

Desenvolver um método produção de óxido grafeno usando esfoliação eletroquímica; Desenvolver um método de purificação do óxido de grafeno; Realizar a caracterização do óxido de grafeno; Empregar o óxido de grafeno como material ativo de eletrodos para supercapacitores; Realizar a caracterização eletroquímica dos eletrodos produzidos.

2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

2.4.1 Materiais

Grafite industrial retangular 15x1,5x1,5 cm (Steelcarbon), Sulfato de sódio anidro (Dinâmica), Sulfato férrico penta hidratado $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Synth), Hidróxido de sódio (Dinâmica), álcool etílico absoluto (Dinâmica) e Carboximetilcelulose de sódio (Bianquímica).

2.4.2 Produção de óxido de grafeno por processo eletroquímico

O óxido de grafeno descrito neste trabalho foi obtido por meio da esfoliação eletroquímica de barras de grafite em banho de ultrassom termostatizado. O ânodo e o cátodo foram constituídos por barras de grafite de 15x1,5x1,5 cm, sendo 8 barras em cada eletrodo. O banho de ultrassom utilizado com potência de 300W, com capacidade de 5 L de eletrólito Na_2SO_4 (1 mol L^{-1}) e foi mantido a 60°C durante a produção do óxido de grafeno. A fonte de alimentação forneceu uma tensão constante de 12 V uma corrente inicial de 20 A.

2.4.3 Purificação do óxido de grafeno

Neste trabalho foi desenvolvido um método para separar o óxido de grafeno da solução eletrolítica que consistiu na precipitação forçada do OG usando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em meio alcalino como agente floculante. A solução eletrolítica contendo óxido de grafeno foi mantida em agitação por meio de um agitador magnético, o pH foi ajustado para 9 com a adição lenta de uma solução hidróxido de sódio 1 mol/L , com acompanhamento usando pH-metro. Para cada litro da solução foram adicionados 2 mL de solução de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($0,250 \text{ mol/L}$). A solução foi mantida em agitação por 5 minutos para formação dos flocos, seguida da precipitação durante 1h sem agitação. A solução foi filtrada usando filtração a vácuo, o sólido retido no filtro foi lavado 3 vezes com solução de ácido clorídrico 2 mol L^{-1} para remoção de íons Fe^{3+} , seguida por lavagem com água destilada e por último etanol.

Após a secagem em estufa por 24h, o grafeno obtido foi macerado e convertido em pó usando um moinho de bolas por duas horas, em seguida foi feita uma separação granulométrica com uma peneira de 300 mesh ($45\mu\text{m}$ de abertura) para obter um material homogêneo.

2.4.4 Caracterização do OG

O óxido de grafeno obtido foi caracterizado por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG- Tescan Mira 3) com tensão de feixe de elétrons de 15kV e ampliação de 30.000 vezes; Espectroscopia de Espalhamento Raman (Bruker Senterra) usando laser verde de 532nm, potencia de 0,2W e leitura de espectro de 200 a 5.000 cm^{-1} ; Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR- Shimadzu IRPrestige-21) com leitura de 400 a

4.000 cm^{-1} ; Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDS- Rigaku Primus II) em modo semiquantitativo; Difratometria de Raios X (DRX- Rigaku Ultima IV) 40kV/30mA $\text{CuK}\alpha=1,54\text{\AA}$, com leitura de 5 a 120 graus 2θ e intervalo de 0,02 graus por passo; Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM- Tecnai G2 F20) com tensão de feixe de 200kV; Medida de área superficial pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET –NovaTouch LX2) usando uma rampa de aquecimento de 20 a 150°C com uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto.

2.4.5 Montagem de capacitores

Para construção de supercapacitores foi empregada uma tinta condutora composta pelo óxido de grafeno como material ativo, carboximetilcelulose (Bianquímica) como agente ligante, negro de fumo (Vulcan XC72) como agente responsável por aumentar a condutividade da mistura, cuja proporção destes materiais foi de 8:1:1 respectivamente. Para a produção da tinta condutora, primeiramente 20 mg carboximetilcelulose foram misturadas a 20 mg de negro de fumo, 160 mg de óxido de grafeno em 10 mL de água destilada, a mistura foi aquecida 90°C por 15 minutos em agitador magnético. A cela eletroquímica foi configurada com três eletrodos, contendo um eletrodo de referência Ag/AgCl KCl saturado, o eletrodo de trabalho feito em aço inoxidável AISI 316 1x4x0,1cm, sendo que o contra eletrodo utilizado tinha uma área de duas vezes maior do que a área do eletrodo de trabalho. O eletrólito aquoso foi constituído de uma solução de sulfato de sódio 0,1 mol/L onde foi adicionado 1% em massa de carboximetilcelulose sódica para conferir maior viscosidade a solução e evitar o desprendimento do material ativo dos eletrodos. Para efeito de comparação foram construídos capacitores com eletrodos de trabalho recobertos apenas com uma mistura de negro de fumo e carboximetilcelulose na proporção 9:1. Antes da aplicação da tinta condutora os eletrodos foram lavados com uma solução hidróxido de sódio 2 mol/L, seguida de lavagem com água destilada, uma terceira lavagem com acetona e por último uma secagem a 60 °C por 30 minutos. A tinta foi aplicada com um pequeno pincel sobre os eletrodos devidamente limpos e pesados. Após a aplicação da tinta condutora os eletrodos foram secos a 60° por 2 horas.

2.4.6 Caracterização eletroquímica dos capacitores

A caracterização dos materiais foi realizada por meio de voltametria cíclica com as seguintes velocidades de varredura: 25, 50, 75, 100 e 150 mV s^{-1} , com uma janela de potencial de -0,2 a 0,6 volts. A ciclabilidade dos materiais foi avaliada por meio Cronopotenciometria de carga e descarga aplicando densidades de corrente de 150, 300, 400 e 600 mA g^{-1} por 500 ciclos, com uma janela de potencial de 0 a 0,6 V. Também foi realizada a medida de espectroscopia de impedância eletroquímica dos capacitores com uma perturbação senoidal com amplitude de 100 mV, com frequência variando de 100 kHz a 0,01Hz. Todas as medidas foram feitas utilizando um potenciostato Ivium Compact h.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

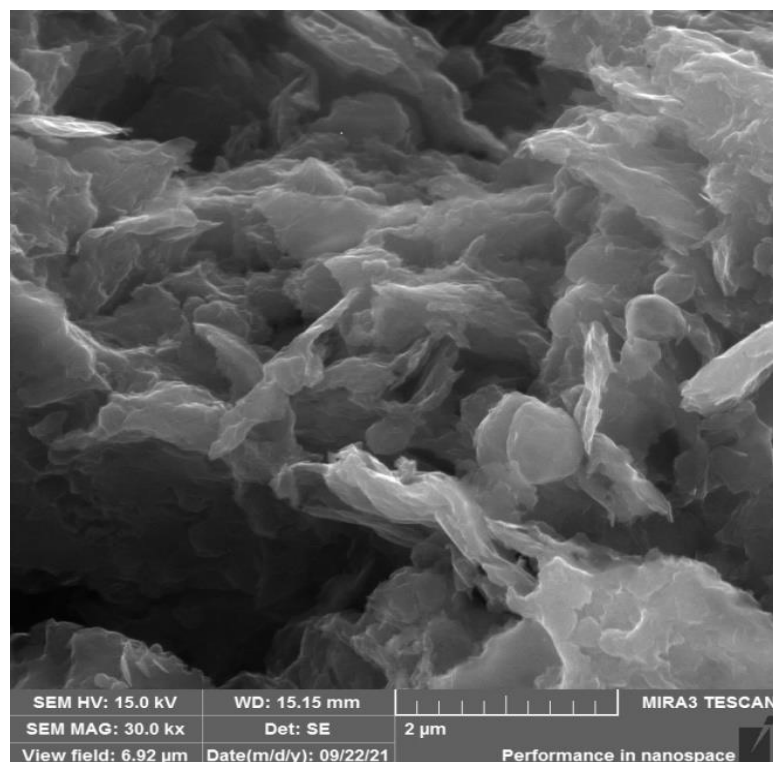
2.5.1 Gravimetria

Por meio da esfoliação eletroquímica foi possível obter 12,846 g de óxido de grafeno em 4 h de esfoliação, com uma média de produção de 3,215 g/h. Por se tratar de um método potenciostático, a corrente varia durante o processo, principalmente devido à mudança de área dos eletrodos, variação de temperatura e mudança de porosidade dos eletrodos, por isso não é possível manter a taxa de consumo dos eletrodos constante.

2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O óxido grafeno obtido foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG) apresentando-se na forma de aglomerados de folhas sem formato definido.

Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura do óxido de grafeno.

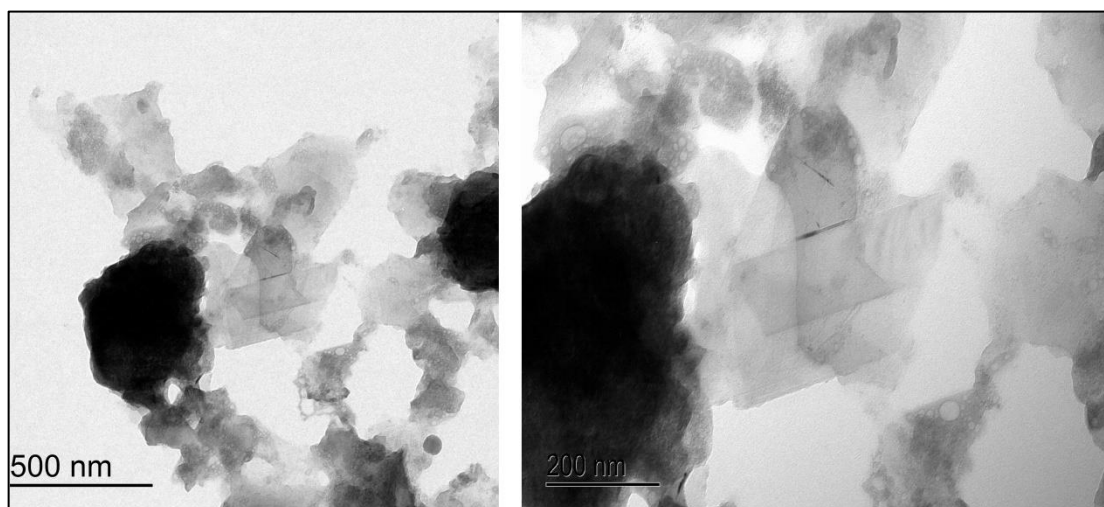


Fonte: o Autor.

2.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Esta técnica permitiu visualizar o grafeno com maior resolução e verificar que este é composto por folhas com poucas camadas e comprimento até 500nm. Na Figura 22 é possível ver que as folhas se sobrepõem, formando empilhamentos, desde um material com alto empilhamento e totalmente opaco até folhas quase transparentes contendo somente poucas camadas. O número médio de camadas do grafeno será determinado mais adiante a partir da difratometria de raios X e espectroscopia de espalhamento Raman.

Figura 22: TEM do óxido de grafeno, ampliação 25 e 50 mil vezes.



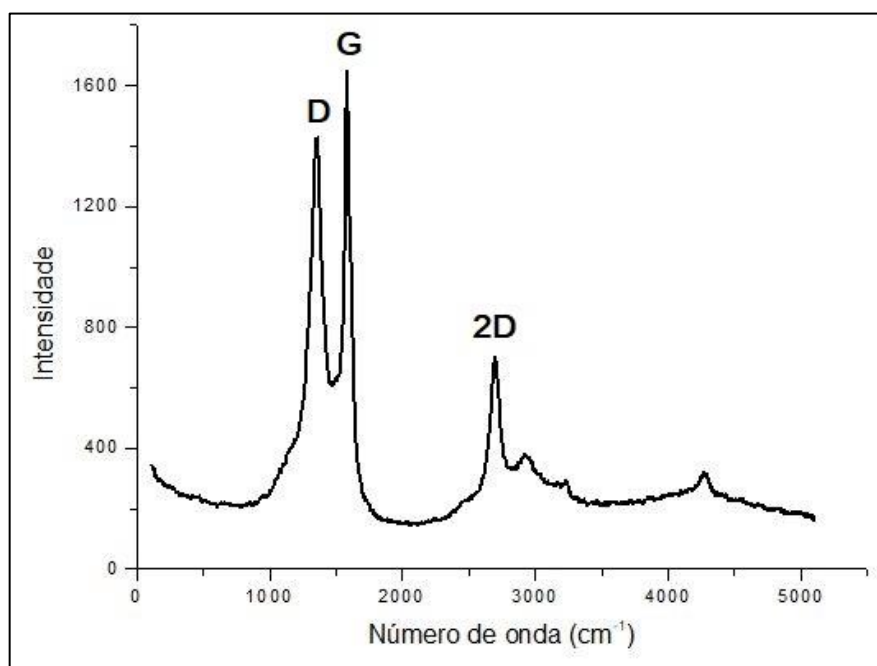
Fonte: o Autor.

2.5.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Usando a Espectroscopia de Raman foi possível observar a presença das três bandas principais presentes no óxido de grafeno. Observa-se que no óxido de grafeno o pico da banda D em 1332 cm^{-1} possui alta intensidade, possuindo intensidade próxima a banda G em 1581 cm^{-1} , característica do óxido de grafeno. Também é possível ver um pico em 2690 cm^{-1} atribuído a banda 2D, que um sobretom da banda D.

O óxido de grafeno apresentou uma razão $I_D/I_G = 0,87 \pm 0,01$ (o que corresponde a um grafeno multicamadas) e uma razão $I_{2D}/I_G = 0,51 \pm 0,09$ (que corresponde a um grafeno que contém de 4 a 5 camadas) (Nguyen et al., 2013).

Figura 23: Espectro Raman de uma amostra de óxido de grafeno eletroquímico.

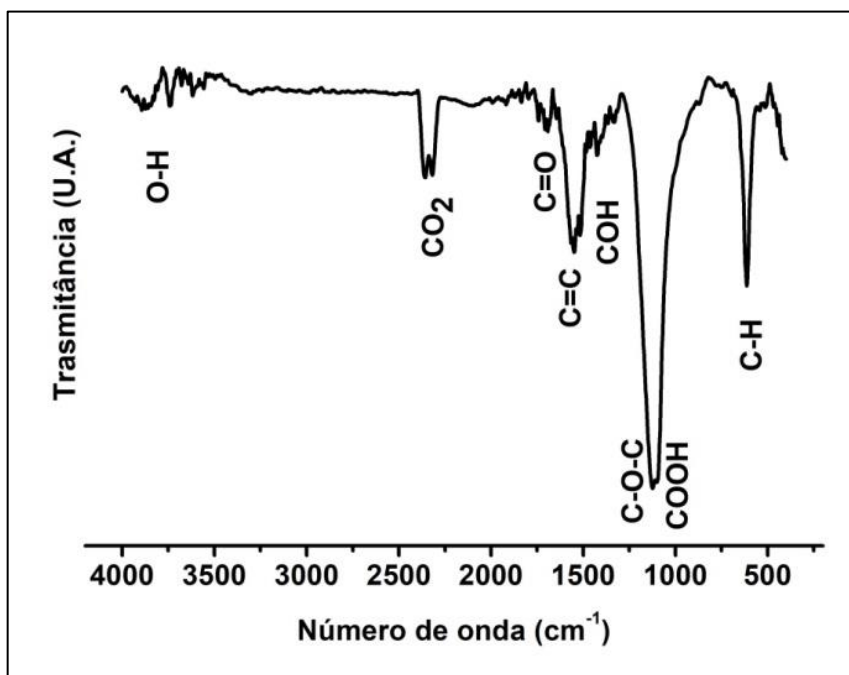


Fonte: o autor.

2.5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Por meio da espectroscopia de FTIR foi possível observar a presença de algumas bandas características do óxido de grafeno. A presença de uma banda entre 460 a 803 cm^{-1} indica a presença de modos vibracionais das ligações C-H (Surekha et al., 2020; Anurag; Kumar, 2021). A banda larga presente entre 1000 a 1250 cm^{-1} indica presença de grupos oxigenados como C-O, COOH, C-O-C, (KHALILI, 2016). A banda em 1544 cm^{-1} indica a presença de estiramento da ligação C=C, enquanto uma banda discreta em 1627 cm^{-1} indica a presença de ligações C=O de cetonas. A banda em 1356 cm^{-1} indica presença de grupos C-O-H (Tripathi et al., 2013; Ghorbani; Abdizadeh; Golobostanfard, 2015; Surekha et al., 2020).

Figura 24: FTIR de uma amostra de óxido de grafeno.

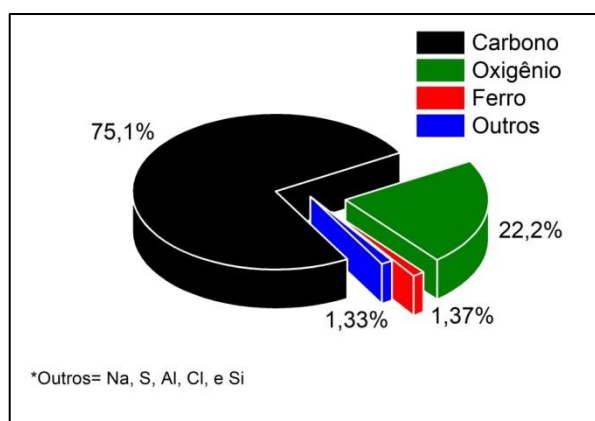


Fonte: o autor.

2.5.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (WDS)

Por meio da análise elementar por WDS foi possível determinar a composição do óxido de grafeno de modo semi quantitativo. O óxido de grafeno é composto majoritariamente por carbono, possui 22% de oxigênio e pequenas quantidades de outros elementos como contaminantes.

Figura 25: Composição química de amostras de óxido de grafeno obtida por WDS.

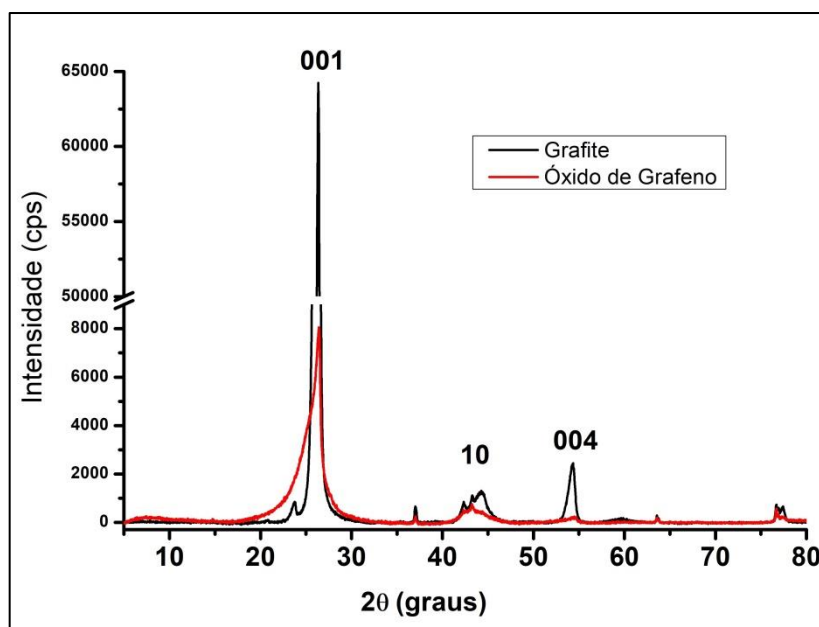


Fonte: o autor.

2.5.7 Difractometria de Raios X

Para efeito de comparação foi realizada a difratometria de raios X do óxido de grafeno e do grafite utilizado para a esfoliação. O grafite apresenta dois picos principais, o primeiro em 26° correspondente ao plano 002 e em 54° correspondente ao plano 004 (Anurag; Kumar, 2021). O óxido de grafeno obtido possui intensidade do pico em 26° (002) muito menor do que o grafite original, o que pode ser atribuído a maior cristalinidade do grafite e enquanto que óxido de grafeno apresenta-se mais amorfo.

Figura 26: Difratograma do óxido de grafeno



Fonte: O autor.

O tamanho do cristalito foi calculado usando a Equação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (16)$$

O espaçamento entre camadas de grafeno foi calculado usando:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (17)$$

O número médio de camadas do grafeno em cada cristalito pode ser obtido por meio da equação:

$$n = \frac{D}{d} + 1 \quad (18)$$

Todos os valores obtidos por meio das equações acima estão disponíveis abaixo.

Tabela 5: Resultados obtidos usando a Equação de Debye-Scherrer para o grafite e para o óxido de grafeno.

Material	Ângulo (2θ)	FWHM (rad)	D (nm)	d (Å)	n
Grafite	26,21	0,01144	12,73	3,39	38,50
	±0,08	±0,0024	±2,74	±0,010	±8,19
Óxido de grafeno	25,82	0,04748	3,02	3,45	9,77
	±0,021	±0,0058	±0,36	±0,003	±1,04

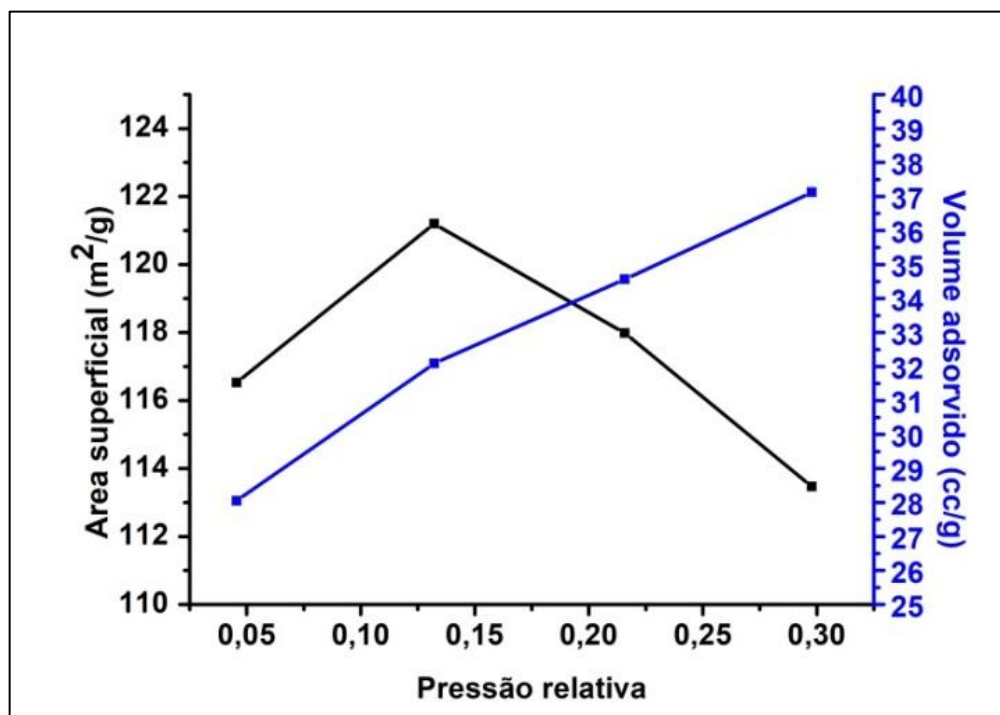
Fonte: O autor.

É possível verificar que o processo de esfoliação eletroquímica reduziu o ângulo de Bragg do óxido de grafeno comparado ao grafite, indicando um aumento da distância entre as camadas de grafeno de 0,06 Å. Também é possível ver que a exfoliação causou redução do tamanho do cristalito e do número médio de camadas de grafeno, com um valor de aproximadamente 10 camadas.

2.5.8 Medida de Área Superficial

Por meio do método de BET, foi possível verificar que o óxido de grafeno apresenta alta área superficial de 113 a 121 m² g⁻¹, valores semelhantes aos encontrados por Wu et al, (2016) de 123,73 m² g⁻¹. A área superficial é essencial para obter altos valores de capacitância específica.

Figura 27: Gráfico de área superficial obtido pelo método BET para o óxido de grafeno;

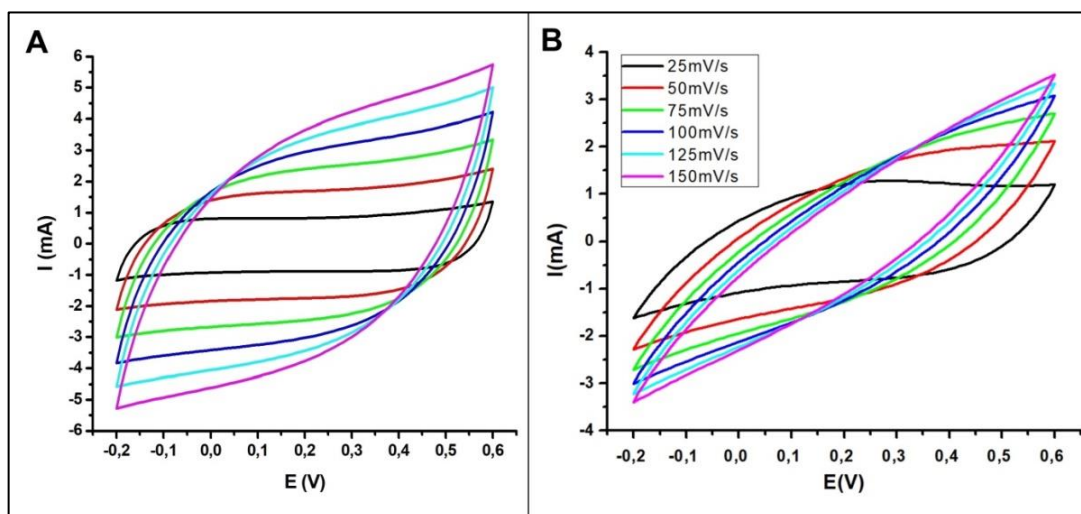


Fonte: o autor.

2.5.9 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) do negro de fumo (NF) mostrou que este tem um comportamento capacitivo entre -0,2 a 0,6 V, entretanto acima de 0,6 e abaixo de -0,2 começa a ocorrer processos faradâicos principalmente associados à eletrólise da água. O negro de fumo apresentou um voltamograma com um formato trapezoidal (Figura 28 A) em baixas velocidades de varredura, típico de um material com alta capacitância específica, entretanto em velocidades de varredura maiores o voltamograma se afasta do formato trapezoidal devido resistência elétrica interna do material. O óxido de grafeno (OG) apresentou um voltamograma semelhante ao negro de fumo (Figura 28 B), porém com um formato menos trapezoidal, apresentou uma menor corrente principalmente em velocidade de varreduras maiores, o que pode ser atribuído a uma maior resistência elétrica do material ativo.

Figura 28: VC do negro de fumo (A) e do óxido de grafeno (B) em várias velocidades de varredura.



Fonte: O autor.

Na Tabela 6 estão listados os valores de capacitância específica obtidas por meio da voltametria cíclica com vários valores de velocidade de varredura para o negro de fumo e para o óxido de grafeno. O óxido de grafeno apresentou valores maiores de capacitância específica do que o negro de fumo em baixas velocidades de varredura, o que pode ser explicado por uma baixa velocidade de transferência de carga, entretanto em velocidades de varredura maiores que 50 mV s^{-1} , este apresentou valores de capacitância específica menores do que o negro de fumo, o que pode ser explicado pela maior resistência ôhmica do material.

Tabela 6: Valores de capacitância específica obtidos através da voltametria cíclica.

Material	Capacitância específica (F g^{-1})					
	25 mV s^{-1}	50 mV s^{-1}	75 mV s^{-1}	100 mV s^{-1}	125 mV s^{-1}	150 mV s^{-1}
NF+CMC (9:1)	16,11 $\pm 0,67$	15,15 $\pm 2,10$	13,42 $\pm 1,86$	12,16 $\pm 1,50$	11,05 $\pm 1,13$	10,11 $\pm 0,82$
OG+NF+CMC (8:1:1)	21,82 $\pm 5,31$	11,75 $\pm 1,75$	8,212 $\pm 1,58$	6,08 $\pm 1,35$	4,69 $\pm 1,16$	3,74 $\pm 0,99$

Fonte: O autor.

2.5.10 Cronopotenciometria de carga e descarga (CCD)

Os testes de carga e descarga foram realizados no modo galvanostático com aplicação de correntes constante e controle de potencial de 0 a 0,6 V. Foram aplicadas densidades de corrente de 150, 300, 450, e 600 mA g^{-1} de material ativo.

O processo de carga e descarga foi repetido 500 vezes a fim de verificar a ciclabilidade dos materiais.

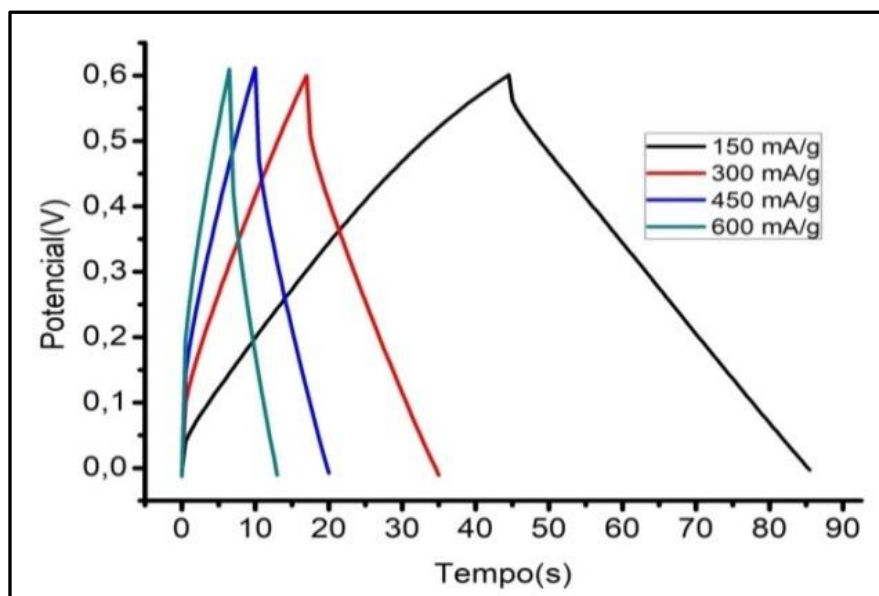
A capacitância específica foi calculada a partir da medida do intervalo do tempo de cada ciclo de descarga do capacitor através da fórmula:

$$C_{esp} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (19)$$

Onde I é corrente em ampere, Δt é intervalo de tempo de descarga do capacitor em segundos, ΔV é tensão de carga do capacitor e m é a massa do material ativo do capacitor.

As Figuras 29 e 30 mostram gráficos de Cronopotenciometria de carga e descarga para o negro de fumo e para o óxido de grafeno respectivamente. A curva de carga e descarga do negro de fumo tem um formato triangular enquanto que o óxido de grafeno tem um formato “dente de serra” devido à queda abrupta do potencial causada pela resistência ôhmica do material.

Figura 29: CCD para o supercapacitor com eletrodos revestidos com negro de fumo.

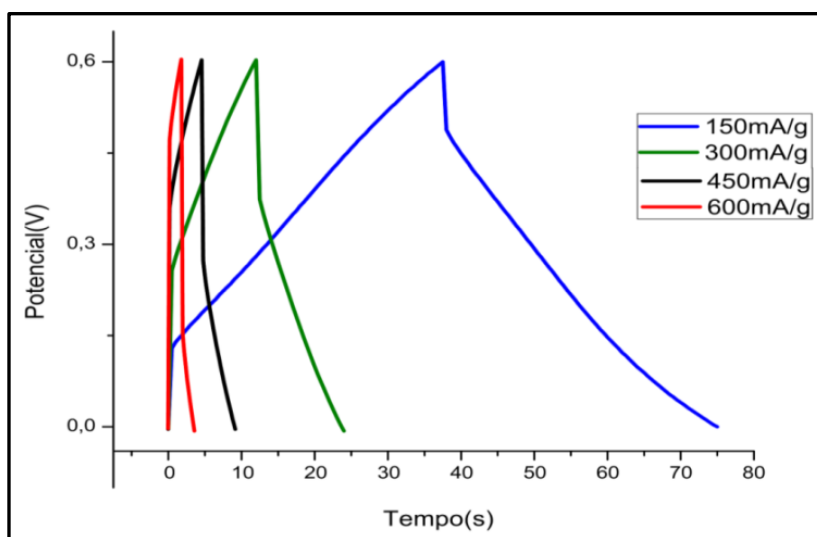


Fonte: O autor.

Como pode ser visto no gráfico da Figura 30, a cronopotenciometria de carga e descarga (CCD) do óxido de grafeno possui uma rápida elevação vertical da tensão no início do carregamento e uma rápida queda da tensão no início do processo de descarga, e este valor de queda de potencial se torna mais acentuado em densidades de corrente maiores. Os resultados mostram que o óxido de grafeno tem capacidade de armazenamento semelhante a negro de fumo, porém a queda de

tensão causada pela alta resistência ôhmica dificulta o processo de carga e descarga do capacitor.

Figura 30: CCD descarga para o supercapacitor com eletrodos revestidos com óxido de grafeno.



Fonte: O autor.

A tabela 7 mostra os valores de capacitância específica para os capacitores de negro de fumo e óxido de grafeno obtidos por Cronopotenciometria com diferentes densidades de corrente. Também são apresentados valores de porcentagem de retenção de carga após 500 ciclos de carga e descarga.

Tabela 7: Valores de capacitância específica obtidos por CCD.

Material	Densidade de corrente (A g ⁻¹)	Capacitância específica (F g ⁻¹)	Estabilidade 500 ciclos %
NF+CMC (9:1)	0,150	11,10 ±0,27	88,70 ±0,04
NF+CMC (9:1)	0,300	9,16 ±1,11	96,03 ±0,25
NF+CMC (9:1)	0,450	7,18 ±1,14	97,13 ±0,36
NF+CMC (9:1)	0,600	6,77 ±0,44	94,01 ±1,21
OG+NF+CMC (8:1:1)	0,150	11,08 ±0,53	94,68 ±0,05
OG+NF+CMC (8:1:1)	0,300	7,70 ±1,04	97,12 ±1,29
OG+NF+CMC (8:1:1)	0,450	5,21 ±1,18	98,26 ±0,44
OG+NF+CMC (8:1:1)	0,600	3,41 ±1,40	96,2 ±1,47

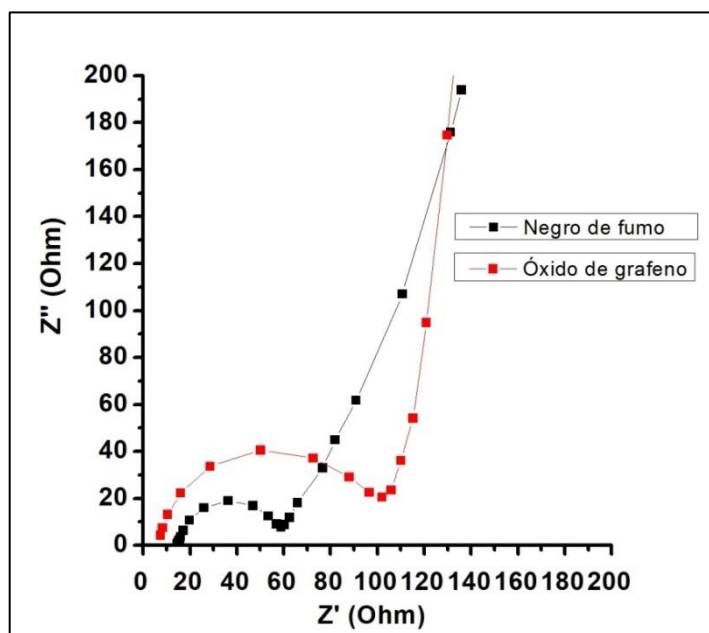
Fonte: O autor.

Nota-se que capacitor óxido de grafeno apresenta resultado de capacidade específica igual ao negro de fumo quando é submetido a densidade de corrente de 150 mA g^{-1} , entretanto quando submetido a alta densidade de corrente como 450 ou 600 mA g^{-1} , este apresenta uma capacitância específica muito menor, o que pode ser atribuído a maior resistência ôhmica e menor cinética de transferência de carga.

2.5.11 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS)

A condutividade de ambos os materiais pode ser comparada por meio da impedância eletroquímica apresentada na Figura 31. No gráfico é possível perceber que o capacitor formado por negro de fumo possui uma resistência de série de 15,7 ohms enquanto que o óxido de grafeno apresentou resistência de série de 7,3 ohms em alta frequência, entretanto o negro de fumo apresentou uma resistência de transferência de carga de aproximadamente 60 ohms, enquanto que o capacitor de óxido de grafeno apresentou uma resistência de transferência de carga de aproximadamente 100 ohms em frequências menores, portanto esta resistividade do material está relacionada menor velocidade capacidade transferência de cargas no óxido de grafeno e consequente menor capacidade específica.

Figura 31: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos supercapacitores.



Fonte: O autor.

2.6 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 2

O método de esfoliação eletroquímica mostrou-se eficiente para produzir grafeno em grande escala, produzindo aproximadamente 4g por hora, no entanto foi necessário desenvolver uma técnica especial para conseguir remover o grafeno do eletrólito. O método proposto usa uma solução contendo íons Fe^{3+} para precipitar o óxido de grafeno, permitindo remover o eletrólito e o excesso de Na_2SO_4 por filtração simples, além de permitir a reutilização do eletrólito. O óxido de grafeno obtido apresenta-se como um pó com baixa granulometria e alta área superficial. O óxido de grafeno foi testado como material ativo para capacitores de dupla camada elétrica, apresentando capacidade de armazenamento similar ao do negro de fumo, entretanto apresenta resistência de transferência de carga maior. Devido ao fato destes capacitores funcionarem com eletrólito aquoso, estes só podem ser usados em uma janela de potencial abaixo de 1V, entretanto os resultados foram satisfatórios se tratando de um óxido de grafeno produzido com um método simples.

CAPÍTULO 3: SÍNTESE DE NIOBATO DE ESTANHO PARA APLICAÇÃO EM BATERIAS DE ÍONS DE SÓDIO

3.1 INTRODUÇÃO

Atualmente cerca de 80% de toda energia consumida no mundo é produzida por meio de fontes não renováveis, principalmente combustíveis fósseis como carvão e o petróleo (Tomy et al., 2021). Há uma crescente demanda de energia elétrica em todo o mundo e por isso tornou-se fundamental o armazenamento de energia de fontes renováveis como eólica e solar e a utilização de tecnologias mais ecológicas como veículos elétricos (Varzi; Passerini, 2015)

A aplicação de baterias de íon de sódio (LIBs) para veículos elétricos atende requisitos como vida útil e capacidade de armazenamento, entretanto seu uso em larga escala tem causado o rápido aumento dos preços do lítio (Delmas, 2018). O sódio por sua vez, sendo o próximo metal alcalino, possui propriedades semelhantes ao lítio, como grande potencial de redução de -2,71V versus EPH, (apenas 0,3 V mais positivo que lítio) o que o torna uma alternativa ao uso de lítio (Ellis; Nazar, 2012). Embora sódio seja três vezes mais denso que o lítio, a capacidade teórica de armazenamento do lítio e do sódio é 274 e 235 mAh g⁻¹ respectivamente, quando se usa LiCoO₂ e NaCoO₂ como material ativo respectivamente (Yabuuchi 2014) portanto a diferença de densidade de energia pode ser compensada pelo menor custo do sódio.

As NIBs são muito semelhantes às LIBs, entretanto existem algumas diferenças principalmente nos materiais escolhidos para constituição dos eletrodos e a composição do eletrólito. A principal diferença entre o lítio e sódio está no raio iônico (0,76Å e 1,02Å respectivamente), por isso materiais usados em LIBs nem sempre servem para NIBs devido a incapacidade de intercalar um íon mais volumoso como sódio na estrutura (Yabuuchi et al., 2014).

Embora LIBs e NIBs sejam muito semelhantes, há muitas diferenças, por exemplo, a formação de dendritos de sódio é muito mais difícil do que formação e de dendritos de lítio devido a barreira energética e cinética de crescimento de dendritos (Kulova; Skundin, 2022). Nos últimos anos as pesquisas sobre NIBs se intensificaram, na busca por materiais para ânodos, cátodos, separadores, *binders*, eletrólitos e aditivos, para melhorar a capacidade e ciclabilidade destas baterias (Yabuuchi et al., 2014). Os principais materiais estudados para ânodos de

NIBs são óxidos de metais de transição como Na_xMnO_2 , Na_xCoO_2 , Na_xFePO_4 , $\text{Na}_x\text{VPO}_4\text{F}$, NaFeO_2 (Yabuuchi et al., 2014; Fang et al., 2016; Abraham, 2020).

De acordo com Yabuuchi et al., (2014); Song et al., (2018), a escolha do material que compõe o eletrodo negativo também é essencial para as baterias, enquanto que nas LIBs o grafite é o principal material, apresentando uma capacidade de 272 mAh g^{-1} , este não é útil para baterias de sódio, pois é termodinamicamente e eletroquimicamente inativo para intercalação de íons de sódio, sendo substituído por materiais carbonáceos não grafíticos como carbono duro. Outros materiais como Azul da Prússia ($\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$ ou $(\text{NaCo}[\text{Fe}(\text{CN}_6)])$, fluoretos como NaFeF_3 , sulfetos como Ni_3S_2 e Cu_2S , como também fosfatos como Na_xFePO_4 também tem sido estudados com material para cátodos (Slater et al., 2013; Fang et al., 2016). Quando o objetivo é apenas estudar o ânodo (como é o caso deste trabalho), monta-se uma “meia célula” usando sódio metálico como cátodo (Yabuuchi et al., 2014; Fang et al., 2016; Abraham, 2020).

Para fixar o material ativo sobre eletrodos metálicos é necessário fazer uma pasta e adicionar um material que funcione como adesivo (*binder*). O PVDF é o material mais usado como *binder* devido a estabilidade por longo prazo, entretanto é necessário o uso de um solvente tóxico e volátil, a N-metil-pirrolidona, para a produção da pasta de material ativo (Yabuuchi et al., 2014). A CMC é um derivado da celulose, uma opção mais ecológica, não tóxica, solúvel em água e de baixo custo que apresenta resultados superiores ao PVDF quanto a ciclabilidade para NIBs (Sawicki; Shaw, 2015).

Segundo Slater et al., (2013); Yabuuchi et al., (2014), os eletrólitos das baterias de íons de sódio geralmente se usam sais como hexafluorofosfato de sódio (NaPF_6) e perclorato de sódio (NaClO_4), este último apresenta bons resultados quando usado em soluções de carbonato de etileno e carbonato de propileno, entretanto o NaClO_4 seco é substância sensível a impactos e ao calor podendo se decompor violentamente, por isso o NaPF_6 é mais seguro do ponto de vista de inflamabilidade.

De acordo com Yabuuchi et al., (2014); Sawicki e Shaw (2015), o solvente é outro componente essencial para a bateria, uma vez que, este deve possuir estabilidade em uma grande janela de potencial, ter grande condutividade iônica e baixa toxicidade. Geralmente são empregados solventes carbonatos como o etileno carbonato (EC), Carbonato de dimetila (DMC), carbonato de propileno (PC) Etil-metil

carbonato (EMC) e éteres como éter 2-metoxietílico (diglima), 1,2-bis (2-metoxietoxi)etano (triglima). A diglima apresenta maior cinética de transferência de carga, e uma impedância menor quando comparadas com carbonatos (Song et al., 2018). O Carbonato de fluoroetileno (FEC) e o éter bis(2,2,2-trifluoretil) (BTFE) são comumente adicionados para garantir estabilidade dos eletrólitos e eletrodos, além contribuir para a formação da (SEI- do inglês *Solid Electrolyte Interphase*) (Abraham, 2020).

Kulova e Skundin (2022) explicam que a SEI é uma interface formada por compostos sólidos na superfície do eletrodo, ela forma uma camada inorgânica composta por NaCO_3 , NaF , Na_2O na superfície do eletrodo, ao mesmo tempo forma uma camada orgânica voltada para o eletrólito geralmente composta por alcóxidos de sódio. O FEC é um excelente aditivo para eletrólitos para melhorar a formação da SEI em LIBs e NIBs, apresenta uma capacidade protetiva para os eletrodos, além disso, protege o PVDF usado como *binder* do material ativo das baterias (Song et al., 2018). A SEI formada no sistema com eletrólito composto NaPF_6 em carbonatos é menos estável e menos protetora do que aquela formada em meio de éteres (mono, di, tri, e tetraglima) (Kulova; Skundin, 2022). Ao contrário do que acontece no sistema de lítio, a impedância da interface sódio-eletrólito aumenta continuamente com o tempo, devido à formação da SEI instável (Song et al., 2018).

Na literatura científica é possível ver que busca por novos materiais para uso como material ativo de baterias está focada principalmente na utilização de compostos de metais de transição, como Fe, Co, Ti, V, Mn, W, Nb. Muitos compostos de nióbio apresentam grande capacidade de armazenamento de energia em baterias de lítio, por exemplo, o AlNbO_4 apresenta capacidade de 151 mAh g^{-1} a uma taxa de descarga de 0,1C (Wang; Wang; Cheng, 2016). O $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ é composto estável que apresenta grandes canais para difusão de lítio e possui uma capacidade específica de 218 mAh g^{-1} a 0,5C (Lian et al., 2020). O $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{19}$ apresenta capacidade específica de 192 mAh g^{-1} a uma taxa de 10 C em baterias de lítio (Lou et al., 2019b).

Os niobatos de estanho são compostos alvo deste trabalho, podem apresentar dois compostos principais, o pirocloro ($\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) ou Foordita (SnNb_2O_6). A diferença entre a síntese destes dois compostos está na proporção estanho-nióbio, se $\text{Sn:Nb}=1:1$ obtém-se o pirocloro, se $\text{Sn:Nb}=1:2$ obtém-se a foordita (Zhou

et al., 2018; Kong et al., 2020a). Além da estequiometria, o pH da síntese é fundamental para obtenção de uma ou outra fase, em pH ácido (1-3) obtém-se a fase Foordita e em pH alcalino pH 9-11 obtém-se a fase Pirocloro, em pH 7 obtém-se a mistura de fases (Huang et al., 2018). O SnNb_2O_6 cristaliza-se em um sistema monoclinico e o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ cristaliza-se em um sistema pirocloro (Zhou et al., 2018; Kong et al., 2020a). O $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sintetizado em meio hidrotermal em micro-ondas apresentam capacidade específica de 498 mAh g^{-1} e 173 mAh g^{-1} respectivamente e densidades de corrente de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ para aplicações baterias de lítio (Kong et al., 2019). O mesmo material quando misturado ao óxido de grafeno apresenta uma capacidade de 576 mAh g^{-1} em uma densidade de corrente de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ (Kong et al., 2020). De acordo com Zhai et al., (2017), uma mistura de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, SnO_2 e carbono 3D apresenta capacidade específica de 300 mAh g^{-1} a uma densidade de corrente $0,1 \text{ A g}^{-1}$ em uma bateria de íons de sódio.

Neste trabalho optou-se pelo método hidrotermal por permitir obter o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ com grande pureza e alta área superficial. Existem poucos trabalhos na literatura sobre o uso de niobatos de estanho como material ativo de baterias, sendo que os trabalhos existentes, em sua maioria testam a capacidade de armazenamento deste material em células de íons de lítio, entretanto o uso deste material em baterias de íons de sódio é uma inovação a qual se propõe este capítulo trabalho.

3.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso niobato de estanho como material ativo de baterias de íons de sódio.

3.2.1 Objetivos específicos

Sintetizar o Niobato de estanho; caracterizar o niobato de estanho; usar o niobato de estanho para preparar eletrodos ativos; mensurar a capacidade específica para armazenamento do niobato de estanho por meio de técnicas eletroquímicas como impedância eletroquímica, voltametria cíclica e cronopotenciometria de carga e descarga.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Materiais

Os materiais empregados na síntese do $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ foram pentóxido de nióbio grau óptico (CBMM), hidróxido de potássio em pérolas (Merck), álcool etílico absoluto (Êxodo Científica), cloreto estanho (Êxodo Científica) Ácido hidrocloreídrico (Dinâmica). Para o preparo da pasta de material ativo foram utilizados o niobato de estanho obtido na síntese, N-metil-2-pirrolidona (Sigma Aldrich), PVDF, (PI-KEM Ltd) e negro de fumo Super P (TIMCAL). Para a montagem das baterias CR2032 (MTI Corp) foram usados os seguintes reagentes: Sódio metálico (BASF) hexafluorofosfato de sódio (E-lyte), Diglima, etileno carbonato, carbonato de dimetila, carbonato de flúoroetileno, (Sigma-Aldrich), como separadores foram usadas membranas de filtração de fibra de vidro (Whatman).

3.3.2 Síntese do $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

A obtenção do niobato de estanho foi realizada utilizando a metodologia de Zhou et al., (2018) e Kong et al., (2020a). Como precursor principal foi utilizado pentóxido de nióbio grau óptico (CBMM Brasil). Na primeira etapa da síntese, 4 gramas de Nb_2O_5 foram adicionados à 50 mL de solução KOH 8 mol L^{-1} , esta solução foi adicionada em um reator hidrotermal e aquecida a 180°C por 24h. A solução resultante formada por niobato de potássio foi neutralizada com uma solução de HCl 3 mol L^{-1} sob agitação magnética até o pH decair para 9. Uma solução hidroalcoólica contendo 6 gramas de cloreto de estanho II foi adicionada à solução e mantida em agitação. O pH final foi ajustado usando soluções KOH ou HCl, foram realizadas duas sínteses, em pH 2 e uma síntese em pH 11. Após a reação com cloreto de estanho, o produto foi colocado novamente em reator hidrotermal e aquecido por 12h a 180 °C. O produto obtido foi filtrado e posteriormente seco a 60 °C por 12h.

3.3.3 Caracterização físico-química do niobato de estanho

O niobato de estanho foi caracterizado por meio de Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG) acoplada a Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X (EDS), Análise de Área

Superficial pelos métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).

3.3.4 Montagem de baterias

A montagem das baterias e medidas eletroquímicas foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Humboldt de Berlim, na Alemanha. O processo de preparação dos ânodos possui várias etapas. O primeiro passo é ter um material com baixa granulometria para produção da pasta (*slurry*), para isso os dois niobatos de estanho obtidos passaram por um peneirador vibratório (Retsch A300) com peneiras de 60, 40 e 20 μm para separar as frações com partículas de menor tamanho. O material com 20 μm foi escolhido por conferir maior homogeneidade ao material ativo. Os niobatos de estanho (obtidos em pH 2 e 11) foram misturados com PVDF (PI-KEM ltd) e negro de fumo C65 Super P (TIMCAL) na proporção de 8:1:1. Essa mistura foi macerada em almofariz por 10 minutos, foi adicionado 500 mL de N-metil-2-pirrolidona (Sigma Aldrich) e mantida em agitação por 10 minutos usando misturador orbital (Thinky).

A pasta obtida foi espalhada sobre uma folha de cobre (25x12 cm) com 12 μm de espessura usando um aplicador de filme tipo *doctor blade* com um espaço de 250 μm . Após a secagem em temperatura ambiente, a folha de cobre foi cortada na forma de círculos de 12 mm de diâmetro. Para construir os separadores das baterias foram utilizadas membranas de fibra de vidro (Whatman) cortadas em formato circular com 16 mm de diâmetro. Tanto os eletrodos como os separadores foram secos em forno a vácuo (Buchi) a 110° por 24 h.

As baterias foram montadas em atmosfera de argônio usando *glove box* (M-Braun Unilab Pro Sp) com concentração de $\text{O}_2 \leq 0,1$ ppm e $\text{H}_2\text{O} \leq 0,1$ ppm. Para montagens de baterias foram utilizadas capsulas do tipo *Coin Cell* (célula moeda) CR2032 (MTI Corp), ânodos feitos com folha de cobre 12 μm recobertos com o material ativo, cátodo de sódio metálico (BASF) cuidadosamente aplicado sobre um disco de aço inoxidável de 16 mm, 2 separadores feitos com membrana fibra de vidro. Foram utilizadas como eletrólito dois tipos de solução: A primeira contendo 1 mol L^{-1} de NaPF_6 dissolvida em uma mistura de Etileno Carbonato, carbonato de

dimetila e flúor etileno carbonato na proporção (49:49:2) e a segunda solução contendo 1 mol L^{-1} de NaPF_6 dissolvida em diglima (éter bis(2-metoxietílico)).

A montagem de cada bateria CR2032 pode ser dividida em etapas:

- 1- A mola ondulada foi adicionada dentro da carcaça negativa.
- 2- O cátodo foi feito pressionando um disco de sódio metálico contra o disco espaçador de aço inoxidável, até ficar aderido, em seguida este foi colocado dentro da carcaça negativa, sobre a mola ondulada.
- 3- Sobre o disco de sódio foram colocadas duas folhas de separador
- 4- Adicionou-se $100\mu\text{L}$ de eletrólito sobre o separador.
- 5- O eletrodo de trabalho foi colocado sobre o separador com a face contendo o material ativo voltado para o separador.
- 6- A carcaça positiva foi adicionada por último ficando em contato com o eletrodo de trabalho.
- 7- A célula foi fechada hermeticamente com o uso de uma prensa hidráulica. Após a montagem, cada célula foi testada com um multímetro para certificar de que havia diferença de potencial espontânea entre os dois terminais e ausência de curto circuito.

A Figura 32 mostra a disposição de cada componente de uma bateria do tipo *Coin Cell* CR2032.

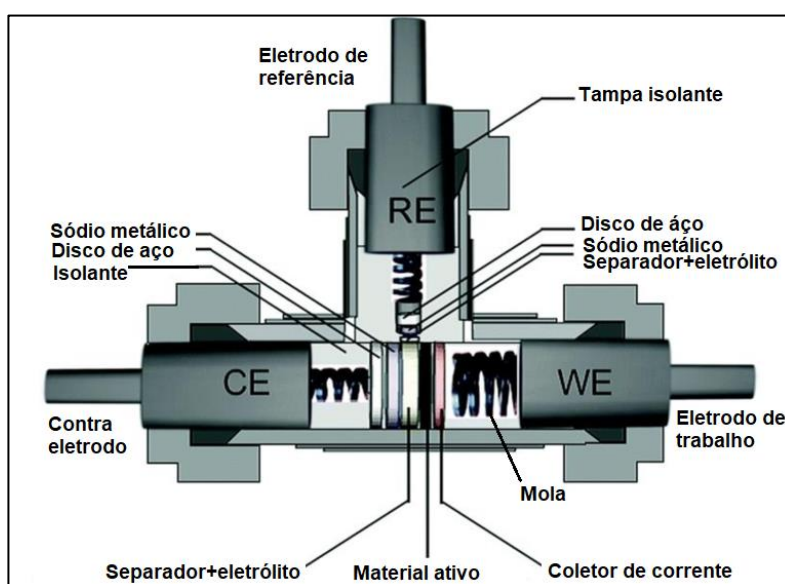
Figura 32: Componentes da bateria CR2032.



Fonte: o autor.

Também foram montadas baterias de três eletrodos do tipo Swagelok cell para realização de voltametria cíclica. A célula de três eletrodos é montada de maneira similar a bateria CR2032, utiliza um eletrodo de trabalho do mesmo tamanho, porém possui um eletrodo de referência composto por uma pequena esfera de sódio metálico. A Figura 33 mostra como é a montagem da célula de três eletrodos utilizada.

Figura 33: Disposição dos componentes em uma célula de três eletrodos do tipo Swagelok cell:



Fonte: Adaptado de Anh, (2020).

3.3.5 Caracterização eletroquímica das baterias

As voltametrias foram realizadas nas células de 3 eletrodos utilizando um potenciostato Bio-Logic SP200, com velocidades de varredura de 0,1; 0,3; 0,5; 0,75 e 1,0 mV s^{-1} , com uma janela de potencial de 0 a 3 V, iniciando a partir do potencial de circuito aberto de cada bateria. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi realizada aplicando uma perturbação senoidal com amplitude de 100 mV em relação potencial de circuito aberto, com frequência de 200 kHz a 0,05Hz.

As baterias passaram por testes carga e descarga usando potenciostato de 8 canais Neware CT-4008Tn. Para cada teste foram feitas quatro baterias idênticas, sendo duas para testes usando 10 ciclos e outras duas para testes de 100 ciclos, permitindo a obtenção de resultados em duplicata. A Tabela 8 mostra como foram feitas as medidas de carga e descarga das baterias.

Tabela 8: Ordem de experimentos eletroquímicos das pilhas CR2032.

Baterias A e B		Baterias C e D	
Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	Número de ciclos	Densidade de corrente (mA g ⁻¹)	Número de ciclos
25	10	25	100
50	10	50	100
100	10		
200	10		
25	10		

Fonte: O autor.

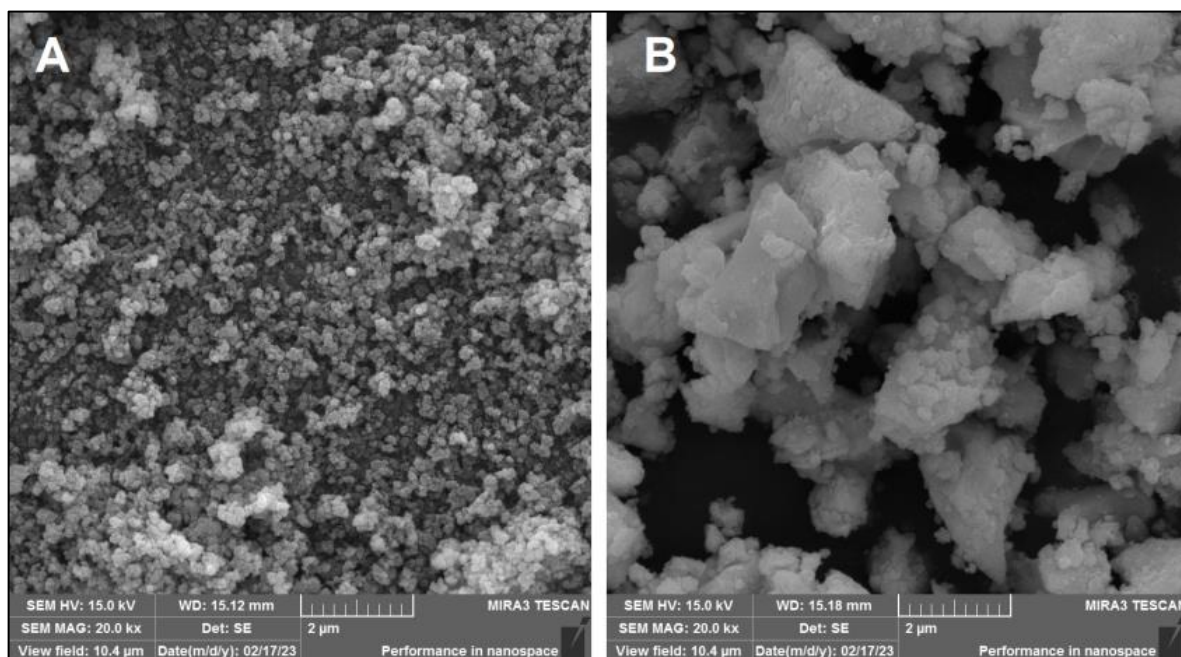
3.4 Resultados

3.4.1 Microscopia Eletrônica de varredura

Por meio da Microscopia Eletrônica por Canhão de Emissão de Campo (FEG-SEM) foi possível verificar que o material obtido se apresenta como um pó muito fino com partículas com tamanho inferior a 100 nm e não superior a 5 µm, e sem formato definido.

Na figura 5 pode-se comparar os tamanhos de partículas e morfologia do niobato de estanho sintetizado em pH 2 (34A) e em pH 11 (34B). As amostras sintetizadas em pH 2 são compostas por partícula com tamanho inferior a 100 nm enquanto o material sintetizado em pH 11 possui partículas com tamanho maior que 2 µm, pode-se observar que o pH mais alcalino favorece o crescimento das partículas e obtenção de um material com maior densidade.

Figura 34: FEG-MEV para comparação as morfologias dos niobatos de estanho.

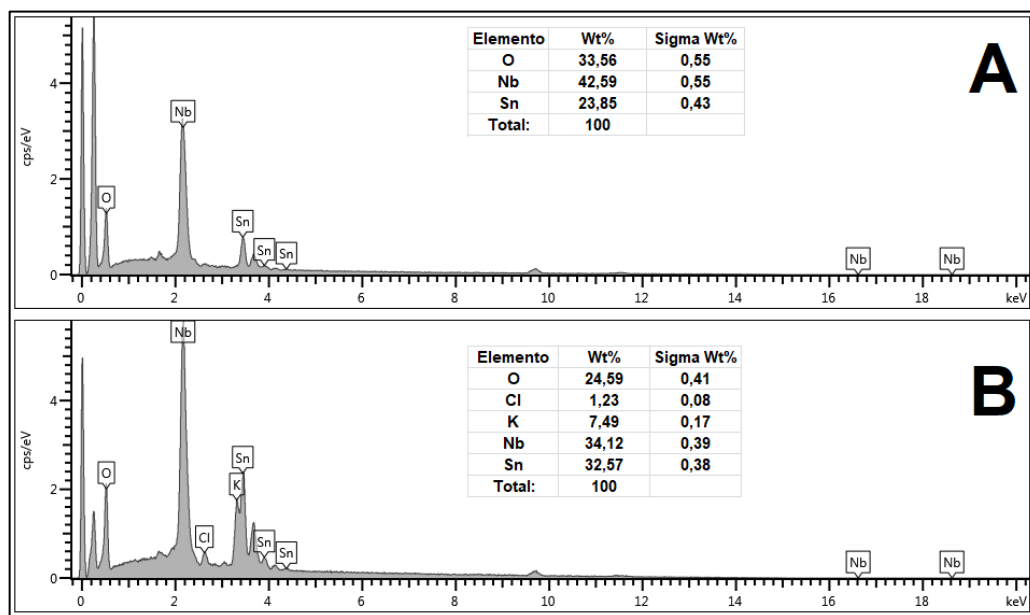


Fonte: O autor.

3.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As medidas de EDS permitem verificar a composição química do niobato de estanho de modo semiquantitativo. O niobato de estanho contém os três elementos básicos, nióbio, oxigênio e estanho. A proporção estanho, nióbio e oxigênio são diferentes entre as amostras, uma vez que, em pH ácido existe a tendência a formar maior quantidade de foordita (SnNb_2O_6) enquanto que em pH básico existe a tendência a formar mais pirocloro ($\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) (Huang et al, 2018), o que corresponde a maior proporção de estanho na amostra sintetizada em pH 11. Em meio básico também se observa a presença de maior quantidade de Cl e K, o que pode estar associado ao resíduo de KOH e KCl deixado durante a síntese. Com base nos resultados de EDS foi possível calcular as fórmulas mínimas aproximadas para o composto, para a amostra A sintetizada em meio ácido é $\text{Sn}_{0,8}\text{Nb}_{1,83}\text{O}_{8,36}$, e para amostra B sintetizada em meio básico é $\text{Sn}_{1,37}\text{Nb}_{1,86}\text{O}_{7,68}$. O cálculo anterior é apenas uma aproximação, também podem estar presentes pequenas quantidades de SnO e SnO_2 no produto final.

Figura 35: EDS dos niobatos de estanho sintetizados em meio ácido (A) e meio básico (B).

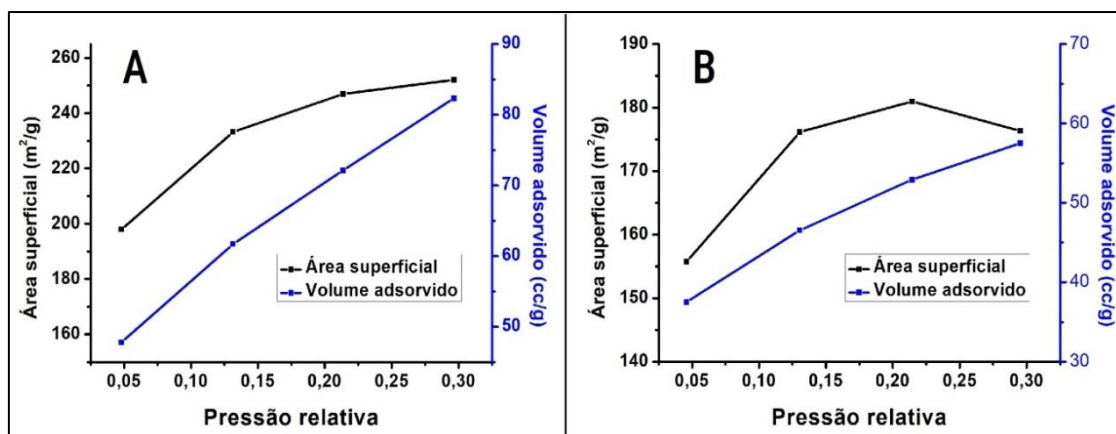


Fonte: O autor.

3.4.3 Área superficial por BET

As medidas revelam que o niobato de estanho obtido em meio ácido possui uma área de $262 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que o valor do niobato obtido em meio alcalino foi de $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A diferença de área superficial pode ser compreendida com base na grande diferença no tamanho de partículas, como pode ser visto na Figura 34 de microscopia eletrônica de varredura. Enquanto o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ obtido em meio ácido possui partículas com menos de 100 nm , o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ obtido em meio alcalino possui partículas com tamanho abaixo de $3 \mu\text{m}$.

Figura 36: Gráfico de área superficial obtida por BET dos niobatos de estanho pH 2 (A) e pH 11 (B).

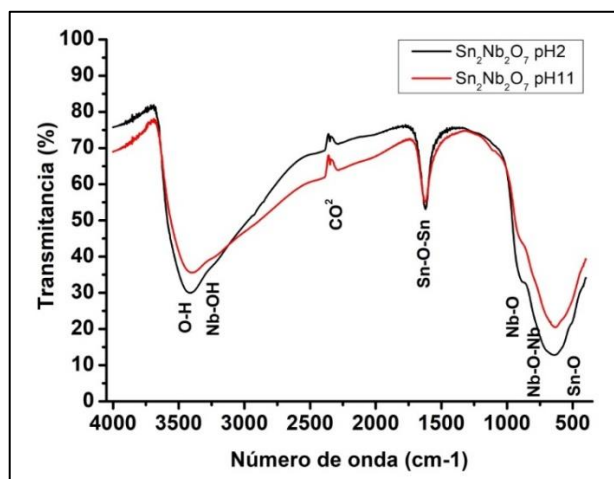


Fonte: o autor.

3.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Por meio do FTIR foi possível identificar alguns estados vibracionais do $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. A região de 3400 cm^{-1} indica a presença de radicais hidroxilas principalmente devido a presença de água. A região de 3150 cm^{-1} indica a presença de radicais hidroxilas ligadas à átomos de nióbio (Nb-OH). A região entre 600 a 1500 cm^{-1} indicam ligações entre oxigênio, nióbio e estanho, Nb-O-Nb, Sn-O-Sn, O-Nb-O, O-Sn-O e Sn-O, podendo haver sobreposição de picos principalmente na região de 500 a 1000 cm^{-1} (Elango et al., 2015; Samsonenko et al., 2019). Ambos os materiais apresentaram espectro de FTIR muito semelhante, não havendo boa distinção entre picos.

Figura 37: Espectro de FTIR dos niobatos de estanho sintetizados em pH 2 e 11.



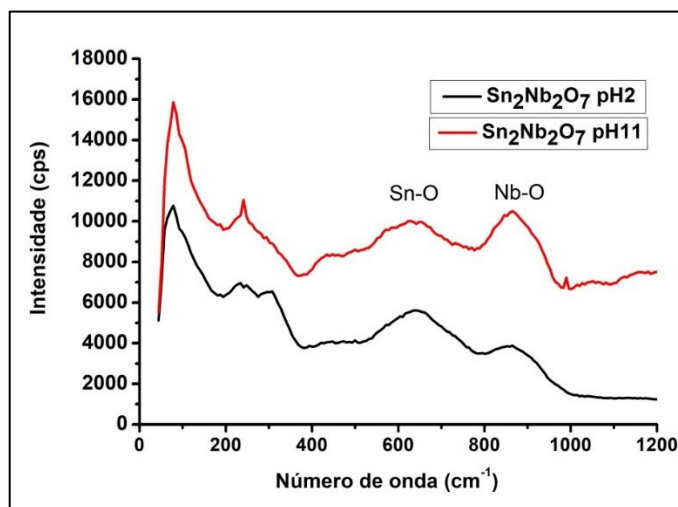
Fonte: o autor.

3.4.6 Espectrometria de Espalhamento Raman

O espectro de Raman permite encontrar deslocamentos de bandas de energia causadas pelas ligações químicas presentes no material, principalmente aquelas causadas pelas ligações entre Sn-O, Nb-O e Sn-Nb. Ambos os materiais, sintetizados em meio ácido ou básico, apresentam espectro de espalhamento Raman muito semelhante.

Há poucos dados na literatura a respeito de espectros de espalhamento Raman de niobatos de estanho. De acordo com Kong et al, (2020a) picos em 494 e 618 cm^{-1} indicam a presença de ligação Sn-O e em 874 cm^{-1} indicam ligação Nb-O.

Figura 38: Espectrometria de Espalhamento Raman para niobatos de estanhos.



Fonte: O autor.

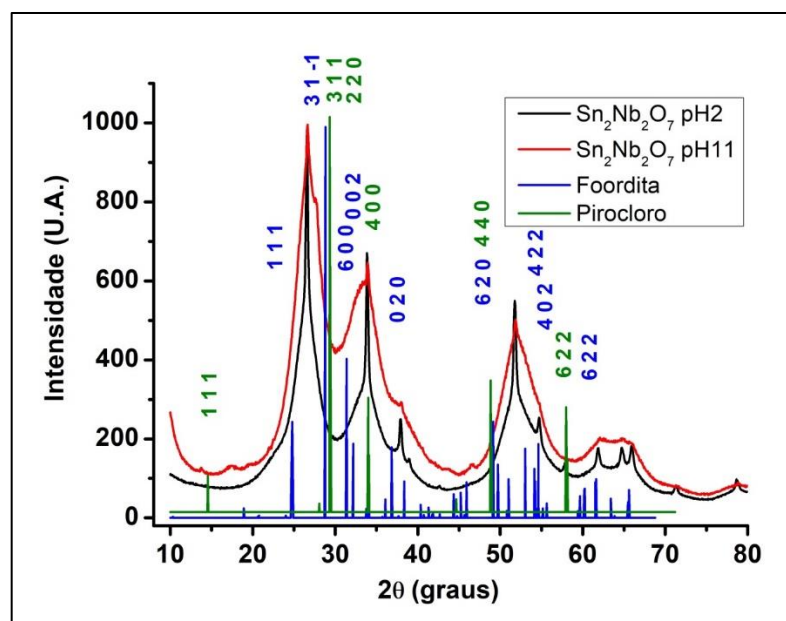
3.4.7 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os niobatos de estanho obtidos pelo método hidrotermal possuem um caráter amorfo, com baixa cristalinidade. Foi possível verificar que a amostra sintetizada em meio ácido possui maior cristalinidade, o que é evidenciada pela presença de pequenos picos mais definidos. Através da difratometria de raios X é possível verificar que o niobato de estanho foi obtido possivelmente como uma mistura de foordita com pirocloro, tanto na síntese em meio ácido quanto em meio alcalino. Alguns picos coincidem com os encontrados na literatura tanto para o pirocloro quanto para a foordita, entretanto alguns picos parecem deslocados. De acordo com Samizo et al., (2018), o material foordita apresenta picos 2θ em torno de 24,84; 28,78; 31,51; 32,105; 36,82; 49,17; 54,60 e 60,25 que correspondem respectivamente aos planos cristalográficos 111; 31-1; 600; 002; 020; 620; 422 e 622. Ercit e Cerny, (1988) descreveram a foordita como uma estrutura monoclinica composta por folhas de NbO_6 separadas por folhas “perfuradas” de SnO_8 , entretanto não havia um consenso se o átomo de estanho está como número de coordenação 4 ou 8, pois este se liga a quatro átomos de oxigênios a uma distância média de 2,30 Å, como também se liga a outros 2 átomos com uma distância de 3,006 Å e outros 2 átomos distância de 3,216 Å. Já o pirocloro apresenta picos 2θ em torno de 14,54; 28,05; 29,33; 33,99; 48,84 e 58,15, que correspondem aos planos cristalográficos 111; 311; 222; 400; 440 e 622 (Cruz; Savariault; Rocha, 2001). O

$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ é formado por uma estrutura cúbica contendo octaedros tendo como centro o átomo de Nb^{+5} circundados por 6 átomos de oxigênio e átomos de estanho de ligados a 8 átomos de oxigênio em poliedros distorcidos (Giampaoli et al., 2018). A distância de ligação entre O-Nb é de aproximadamente 1,97Å e a distância média das ligações O-Sn é de aproximadamente 2,04Å (Cruz et al., 2001).

A figura abaixo mostra um difratograma de raios X para os dois niobatos comparados com o espectro de difração para a foordita COD 9004194 (Ercit; Cerny, 1988) e pirocloro COD 2012179 (Cruz; Savariault; Rocha, 2001).

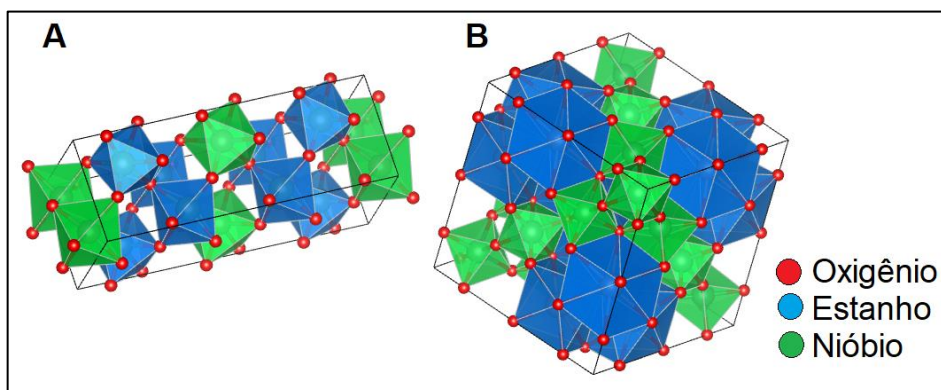
Figura 39: Difratograma de Raios X para niobatos de estanhos obtidos em meio ácido e básico.



Fonte: O autor.

O tamanho médio do cristalito foi calculado usando a equação de Scherrer, na qual o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sintetizado em pH 2 apresenta um tamanho médio de 2,44 nm e $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ obtido em pH 11 apresenta um tamanho médio de 2,20 nm. A simulação da estrutura cristalina da foordita e do pirocloro foi obtida usando folha de dados de COD 9004194 e COD 2012179.

Figura 40: Estruturas simuladas da foordita e do pirocloro:

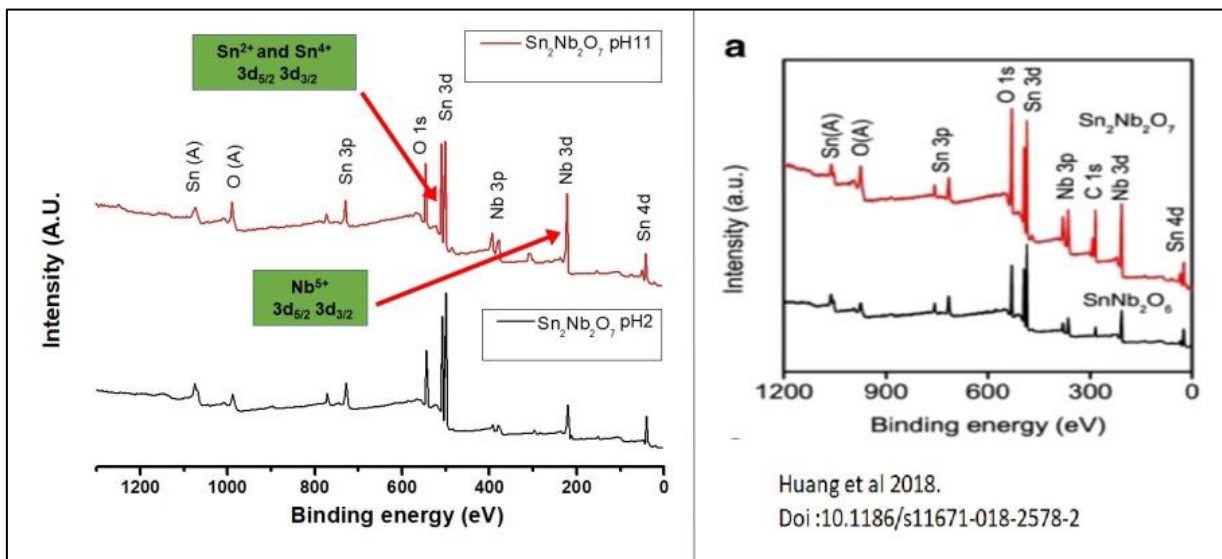


Fonte: Adaptado de *materialsproject.org* (Jain et al., 2013).

3.4.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Esta técnica permite descobrir o estado de oxidação de cada elemento dentro da estrutura cristalina. Em um cristal de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ideal, o estado de oxidação do nióbio é +5, do estanho é +2 e do oxigênio é -2. Os resultados mostram dois picos em 500,03 e 508 eV correspondentes a bandas $3\text{D}_{3/2}$ e $3\text{D}_{5/2}$ para ambos os niobatos indicando a presença de Sn^{2+} . Os picos em 220 eV para Nb $3\text{d}_{5/2}$ Nb $3\text{d}_{3/2}$ indicam a presença de nióbio 5+. O espectro obtido foi comparado com alguns resultados encontrados na literatura. De acordo com (Zhai et al., (2017) e Huang et al., (2018), o espectro para o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ apresenta 2 picos, em torno de 206,9 e 209,7 eV que são atribuído Nb⁵⁺. Os mesmos autores também mostram que o estanho apresenta dois picos principais, os quais são subdivididos em quatro picos por deconvolução, sendo dois picos em 486 e 494,8 eV atribuído ao $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ e $\text{Sn}3\text{d}_{3/2}$ referente ao Sn^{2+} , e outros dois picos em 487,2 e 495,6 eV atribuídos à $3\text{d}_{3/2}$ $3\text{d}_{5/2}$ referentes ao Sn^{4+} .

Figura 41: XPS para niobatos de estanho sintetizados em pH básico e em pH ácido.

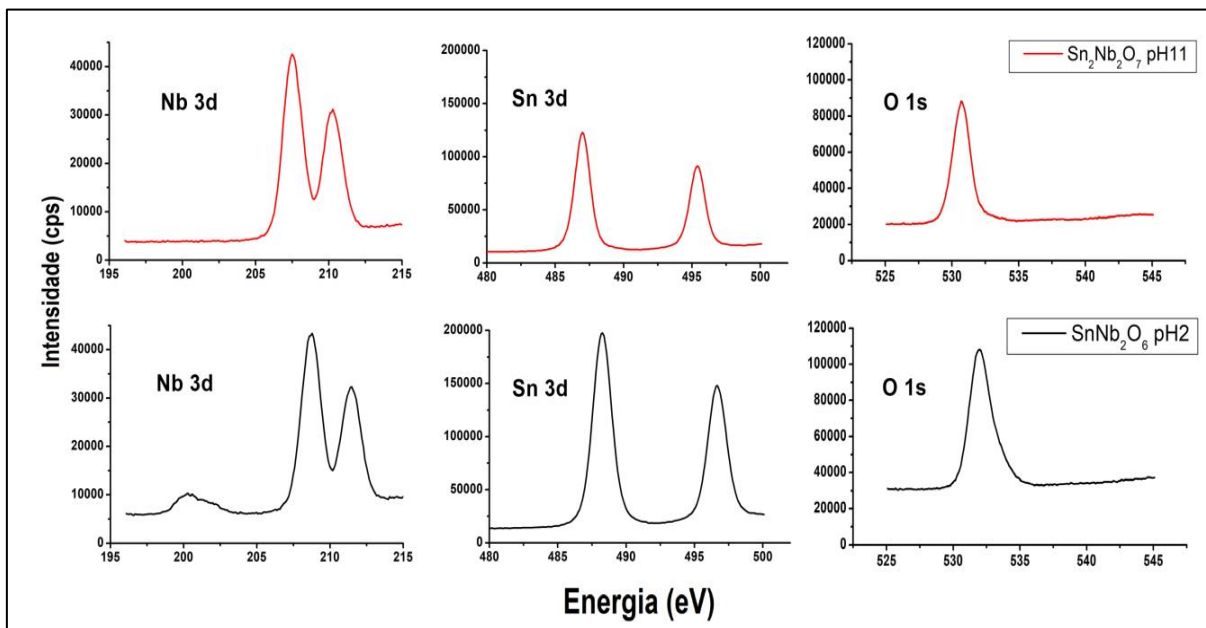


Fonte: O autor.

No trabalho de Zhai et al., (2017) o autor realizou a deconvolução dos dois picos de Sn, obtendo quatro pequenos picos, pois havia uma grande assimetria nos picos que justificava fazer o processo de deconvolução. Semelhante ao trabalho anterior, Huang et al., (2018) também realizou o processo de deconvolução, entretanto em seu trabalho, os picos não apresentam assimetria que justificasse a realização da deconvolução para obtenção de picos menores.

Os resultados em alta resolução estanho sintetizado em meio ácido mostram que os picos do Sn possuem energia de 488 e 496 eV respectivamente, enquanto que o obtido em meio alcalino possuem energia de 486 e 495 eV, portanto o deslocamento dos picos do Sn em meio ácido para mais alta energia pode ser atribuída a maior concentração de Sn^{4+} neste material, o que pode ser relacionado a maior quantidade de oxigênio presente na estrutura como foi visto na análise por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS Figura 35). Nos resultados obtidos neste trabalho, optou-se por não fazer a deconvolução dos picos referentes ao estanho, uma vez que o gráfico de alta resolução mostra que os dois picos do Sn não apresentam assimetria suficiente que justifique dividir estes em picos menores.

Figura 42: Espectro de XPS em alta resolução para Nb, Sn e O para Sn.



Fonte: O autor.

3.4.9 Voltametria cíclica

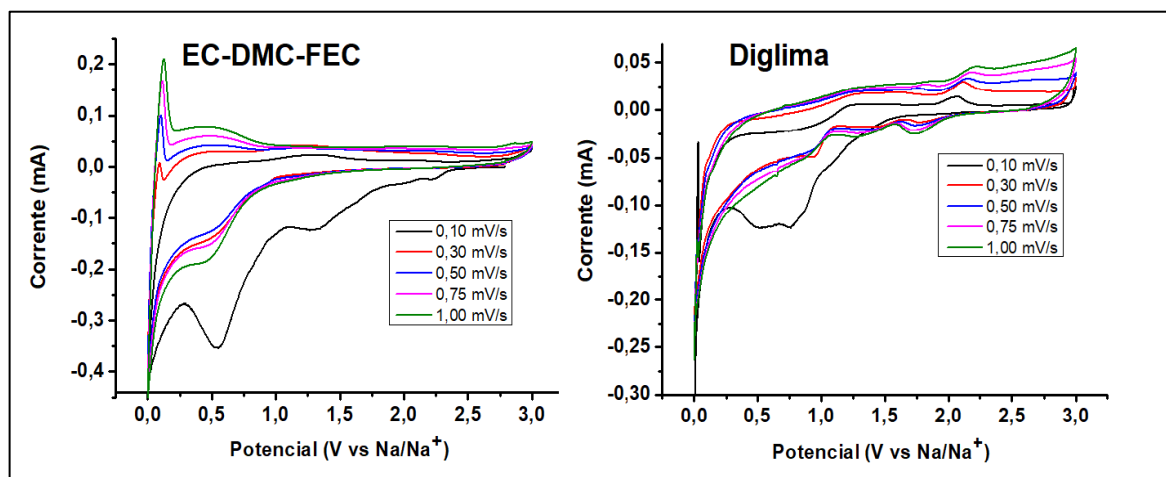
As voltametrias apresentadas nas Figuras 43 e 44 apresentam apenas o primeiro ciclo de três de cada experimento para melhor visualização. As voltametrias foram feitas iniciando o ciclo de varredura no potencial de circuito aberto, indo até 0 volt, em seguida indo até 3,0 V e finalizando novamente no potencial de circuito aberto. De acordo com Zhai et al., 2017 o grande pico de corrente catódica irreversível que ocorre no primeiro ciclo entre 1,5 a 0,7 V, pode ser atribuído à reação do Na^+ com SnO_2 , gerando irreversivelmente Sn e Na_2O . Abaixo de 0,3 V ocorre a conversão do $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ em $\text{Na}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Sn, que seria um processo irreversível devido a entrada de Na^+ , seguida de uma grande mudança estrutural e expansão volumétrica.

O $\text{Na}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresenta-se como um produto amorfo e estável, cuja mudança cristalográfica é comprovada pelo autor por meio de imagens de HRTEM *ex situ*. O pico intenso em torno de 0,02V seria atribuído a formação de uma liga Na_xSn . O mesmo autor relaciona a presença de picos anódicos em 0,25 e 1,4 V a conversão de Na_xSn em Na^+ e Sn, o mesmo autor destaca ainda que durante o primeiro ciclo de descarga ocorre a amorfização do Nb_2O_5 e que nos ciclos seguintes a reação entre Na^+ e Nb_2O_5 ocorreria de forma capacitiva, não havendo picos bem definidos

de oxidação ou redução. Nas voltametrias deste trabalho é possível ver apenas um único pico anódico bem definido em torno de 0,1V que pode ser associado a oxidação da liga Na_xSn . De maneira similar Kong et al, (2020a) em seu trabalho com $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ em baterias de lítio, associam o primeiro pico catódico irreversível em torno de 0,61V a formação da SEI, um pico catódico em 0,06V a reação de liga Li_xSn , um pico anódico em 0,57V associado a quebra da liga Li_xSn e um pico em 1,86V associado a uma oxidação de Sn. Nos ciclos seguintes ocorre um pico anódico em 1,54V associado formação de Sn metálico.

Nos resultados obtidos neste trabalho, é possível ver que o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ sintetizado em pH 2 e medido em meio de EC-DMC-FEC (Figura 43 a esquerda) apresenta dois picos catódicos: no primeiro ciclo em torno de 1,3 e 0,5 V (que podem ser associados à reação de Na^+ para formação de Na_2O e Sn, o intenso pico catódico próximo de zero volt pode ser associado a formação de $\text{Na}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Na_xSn . Nos ciclos seguintes é possível ver um pico intenso em 0,5V permanece, que pode ser associado formação reversível de $\text{Na}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$. No processo anódico é possível ver um pico logo acima de zero volts ($\sim 0,5\text{V}$) que pode ser associado a quebra da liga Na_xSn . Quando se utiliza diglima como solvente ocorrem picos anódicos e catódicos em deferentes regiões (Figura 43 a direita). No primeiro ciclo ocorre um grande pico catódico em torno de 0,7 V, que pode ser associado a formação de $\text{Na}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$, Na_2O e Sn, um pico intenso próximo de zero volts, associado a formação de Na_xSn . Também ocorre um pequeno pico anódico 2,05 V que pode ser associado oxidação do Sn.

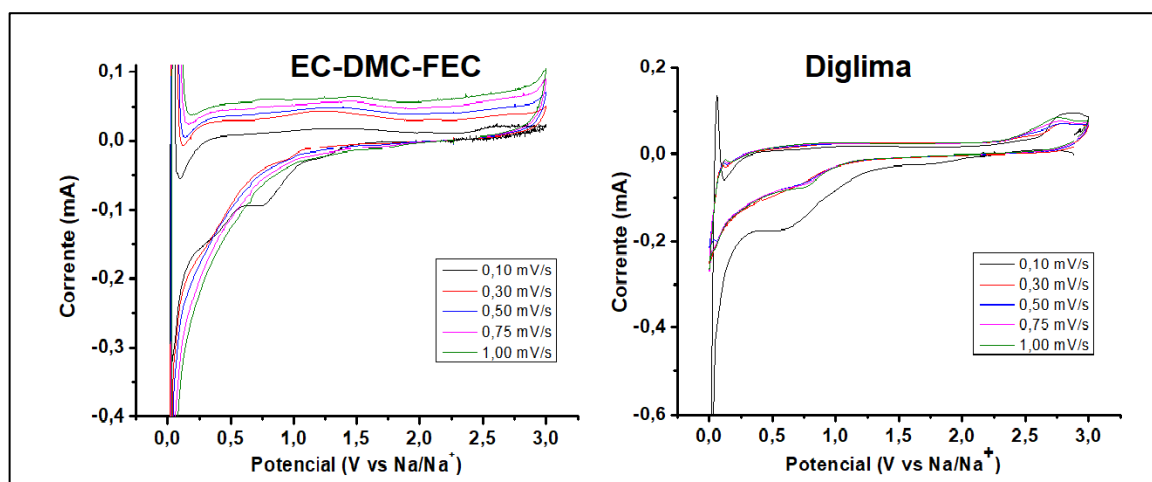
Figura 43: VC de células de três eletrodos contendo um ânodo de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2.



Fonte: O autor.

O niobato de estanho sintetizado em pH 11 apresentou voltametrias com menor número de picos, tanto usando EC-DMC-FEC quanto usando diglima. Com exceção do primeiro ciclo em que aparece um pico catódico próximo a 0,7 V, não é possível ver outros picos distintos além da região próxima de zero volt. Em ambos os solventes os voltamogramas apresentam um grande pico catódico próximo a zero volt seguida de um pico catódico na mesma região.

Figura 44: VC de células de três eletrodos contendo um ânodo de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 11.



Fonte: O autor.

Os coeficientes de difusão para os íons de sódio no niobato de estanho foram calculados utilizando a equação de Randles-Sevcik.

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (20)$$

Onde I_p é a corrente de um pico da voltametria em A, n é número de elétrons da semirreação, A é área do eletrodo em cm^2 , c é concentração do eletrólito em mol/cm^3 , D é constante de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ e v é velocidade de varredura e V s^{-1} . Para cada experimento foi adotado o pico anódico mais evidente e as velocidades de difusão estão mostrados na Tabela 9:

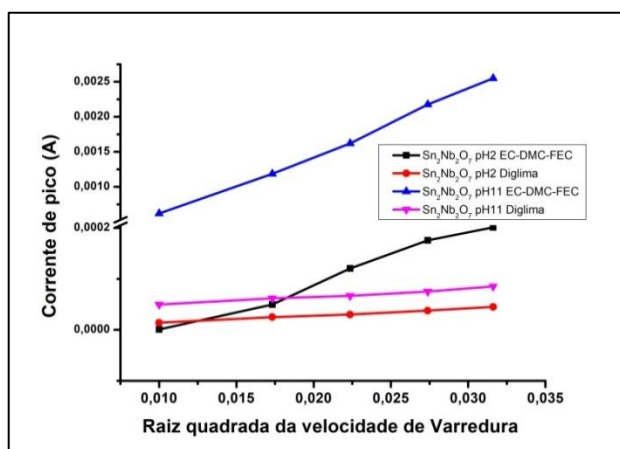
Tabela 9: Valores de constante de difusão calculados para cada amostra.

Material	Eletrólito	Potencial de pico (V)	Constante de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH2	1mol L^{-1} NaPF_6 em EC-DMC-FEC	$\sim 0,10$	$2,57 \times 10^{-10}$
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH2	1mol L^{-1} NaPF_6 em diglima	$\sim 2,05$	$2,11 \times 10^{-11}$
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH11	1mol L^{-1} NaPF_6 em EC-DMC-FEC	$\sim 0,10$	$5,75 \times 10^{-8}$
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH11	1mol L^{-1} NaPF_6 em diglima	$\sim 2,75$	$1,32 \times 10^{-10}$

Fonte: o autor.

A Figura 45 apresenta um gráfico em que a corrente de pico de cada voltametria é mostrada em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, a relação linear mostra que a corrente envolvida no processo eletroquímico é controlada pelo processo de difusão dos íons de sódio, sendo um processo quase linear para todas as amostras nesta faixa de velocidade de varredura (Zhai et al., 2017).

Figura 45: Gráfico de corrente de pico em função raiz quadrada da velocidade varredura.

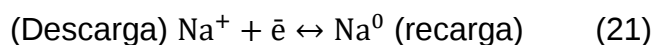


Fonte: o autor.

3.4.10 Mecanismo de reação das baterias

As baterias do tipo CR2032 montadas neste trabalho são do tipo meia célula, uma vez que somente as reações que ocorrem no eletrodo de trabalho são de interesse, enquanto o contra eletrodo é formado por um disco de sódio metálico, imerso em uma solução contendo NaPF_6 1mol/L , portanto podemos considerar que concentração Na^+ seja mantida constante durante os processos de carga e descarga. O eletrodo de sódio pode oxidar fornecendo íons Na^+ para a solução

durante o processo de descarga enquanto que os íons Na^+ podem ser reduzidos na superfície do sódio metálico durante o processo de recarga de acordo com a reação:

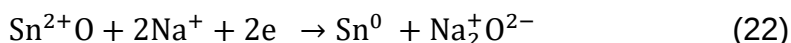


A partir do momento em que a bateria contendo niobato de estanho no eletrodo de trabalho e sódio como contra eletrodo é montada, surge espontaneamente um potencial de circuito aberto de aproximadamente 2,8V, portanto o dispositivo funciona como uma célula galvânica cujo eletrodo de trabalho atua como cátodo, ou seja, o eletrodo de trabalho é o eletrodo positivo. A célula é capaz de produzir uma pequena corrente elétrica suficiente para acender um LED durante alguns minutos, a corrente elétrica flui através do circuito externo do eletrodo negativo (sódio) para o eletrodo positivo (niobato).

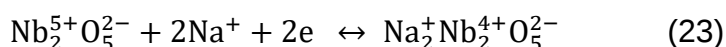
Durante o primeiro ciclo de teste, o potenciostato aplicou uma corrente constante positiva, fazendo com que a bateria se descarregue desde o potencial de circuito aberto até 0,0V.

O Niobato de estanho SnNb_2O_6 (foordita) que está depositado sobre o eletrodo de trabalho pode ser entendido como uma mistura de $\text{SnO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$.

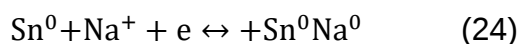
Durante o processo de redução que ocorre próximo de 1,5 a 0,7 V o Sn^{2+} pode receber 2 elétrons e ser reduzido a Sn elementar, enquanto o sódio se liga ao oxigênio de forma irreversível, formando o óxido de sódio que compõe a SEI (Zhai et al., 2017).



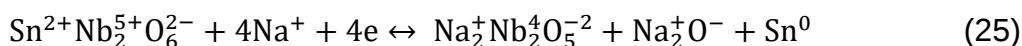
Durante o processo de redução que ocorre próximo a 0,3V, o Nb^{5+} pode receber 1 elétron e ser reduzido a Nb^{4+} , de acordo com a equação:



O Na^+ também pode ser reduzido em um potencial mais negativo (próximo a 0V) para sódio elementar, este último forma uma liga com estanho (Sn_xNa_x) (Kong et al, 2020a).



Resumindo as equações anteriores, podemos sugerir uma equação geral para o eletrodo de trabalho durante o processo de descarga.



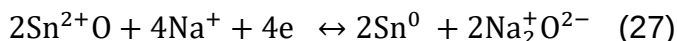
Portanto, para a redução de cada unidade de SnNb_2O_6 são necessários 4 elétrons para a redução da estrutura.

Ao atingir o potencial de 0V, o potenciostato inverteu o sentido da corrente elétrica, fazendo com que o dispositivo funcionasse como uma célula eletrolítica, iniciando o ciclo de recarga, ou seja eletrodo de trabalho passou a ser o anodo (Russel, 2000). As reações anteriores devem ocorrer em sentido inverso, enquanto o potencial é elevado de 0 a 3,00V. Primeiramente a liga Sn_xNa_x será oxidada a Sn e Na^+ , resultando no primeiro pico anódico próximo a 0,1V. A forma amorfa $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ se converte novamente em Nb_2O_5 devido a retirada de 2 elétrons.

Já o niobato de estanho $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH11 (Pirocloro) que compõe o eletrodo de trabalho da outra bateria, também pode ser entendido como uma mistura de 2SnO e Nb_2O_5 .

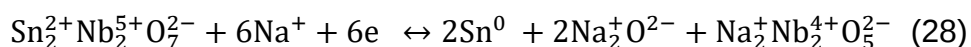
$$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 = 2\text{SnO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \quad (26)$$

Durante o processo de redução que ocorre em torno de 0,7 V o Nb^{5+} pode receber 1 elétron e ser reduzido a Nb^{4+} de acordo com a Equação 23. Também nesse intervalo de potencial, o Sn^{2+} pode receber 2 elétrons e ser reduzido a Sn elementar, enquanto o sódio se liga ao oxigênio de forma irreversível, formando o óxido de sódio, dessa vez ocorre a formação de até 2 Na_2O para cada unidade de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Zhai et al., 2017).



Próximo de 0V ocorre um grande pico catódico que pode ser associado a formação do sódio elementar e a liga com estanho (Sn_xNa_x) de acordo com a Equação 24.

A Equação geral para a redução do $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pode ser descrita de acordo com a equação abaixo.



Portanto, para cada unidade de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ são necessários 6 elétrons para a redução total da estrutura.

Durante o processo de recarga, nota-se um grande pico anódico pouco acima de 0V que pode ser associado a oxidação da liga Sn_xNa_x .

A capacidade teórica (mAh g^{-1}) de um material armazenar energia é dada pela seguinte fórmula:

$$C_t = \frac{nF}{3,6 M} \quad (29)$$

Onde n é numero de elétrons envolvidos, F é constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e M é massa molar da fórmula mínima do material (g mol^{-1}), a constante 3,6

converte segundos em horas. A capacidade teórica leva em conta que todas as unidades de fórmula mínima participem da reação (Liu; Neale; Cao, 2016).

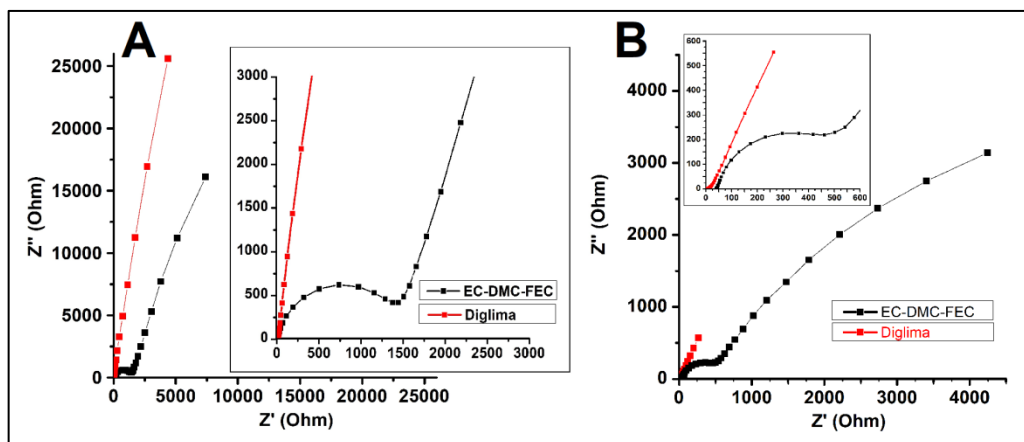
Para o SnNb_2O_6 , cuja massa molar é $400,53 \text{ g mol}^{-1}$ e estão envolvidos 4 elétrons, a capacidade teórica é de aproximadamente $1441,83 \text{ mAh g}^{-1}$.

Já para o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ cuja massa é $535,22 \text{ g mol}^{-1}$ e estão envolvidos 6 elétrons, a capacidade teórica é de 300 mA h g^{-1} .

3.4.11 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Através do diagrama de Nyquist mostrado na figura 46, é possível avaliar a resistência de série e resistência de transferência de cargas dentro da bateria tipo moeda. O ponto de partida da curva que inicia do lado inferior esquerdo mostra o valor da resistência de série, enquanto que a presença de um semicírculo está relacionado a um processo de transferência de carga lento, limitado pela difusão de íons. Cada material foi testado usando dois eletrólitos, EC-DMC-FEC e diglima. O espectro da figura 46 A mostra que a diglima é um solvente que oferece menor resistência de série e uma transferência de carga mais rápida, enquanto que o EC-DMC-FEC apresenta uma alta resistência de série, a presença de um semicírculo indica a presença de um processo lento de transferência de carga que é limitado pela difusão de íons na solução. Para ambos os materiais a diglima apresentou melhor resultado de condutividade. De acordo com Song *et al* (2018) a diglima apresenta maior cinética de transferência de carga e uma impedância menor do que os carbonatos.

Figura 46: A) EIS das baterias com eletrodos contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2 e $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 11.

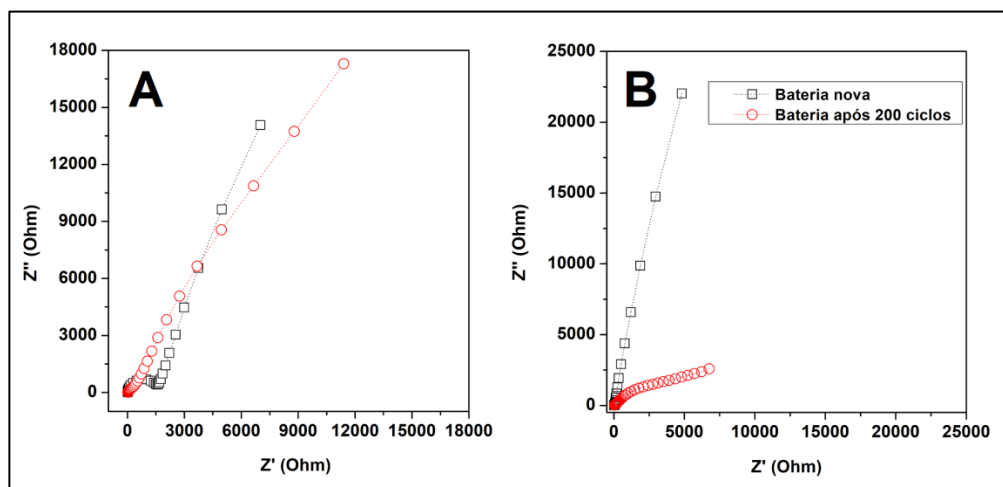


Fonte: O autor.

A figura 46B mostra que o material obtido em meio alcalino apresenta menor resistência em série e menor resistência de transferência de cargas, mesmo quando o eletrólito utilizado é EC-DMC-FEC. O melhor desempenho pode estar associado ao fato deste material possuir partículas maiores, o que reduz a resistência associada ao contorno de grãos.

Ao final das medidas de carga e descarga, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de baterias (Figura 47) para verificar como variam os valores de impedância após 200 ciclos de carga das baterias. Em ambos os solventes houve um aumento da resistência real de transferência de carga limitada por difusão principalmente em baixas frequências. Para o EC-DMC-FEC a resistência de transferência foi reduzida em frequências altas, mas aumentou em frequências baixas. O diglima por sua vez apresentou maior resistência de transferência de carga tanto em altas como em baixas frequências. O acréscimo da impedância, principalmente em baixas frequências pode causar uma redução da capacidade específica dos materiais em ambos os solventes. De acordo com Eddahech et al., (2012), a resistência interna da bateria tende a aumentar com o número de ciclos, bem como a resistência interna aumenta enquanto bateria é descarregada e diminuiu enquanto é carregada. O crescimento da SEI e a decomposição do eletrólito devido a reações indesejadas são as principais causas da redução da condutividade e diminuição da capacidade específica.

Figura 47: EIS antes e depois de CCD para o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2 em EC-DMC-FEC (A) e em diglima (B).

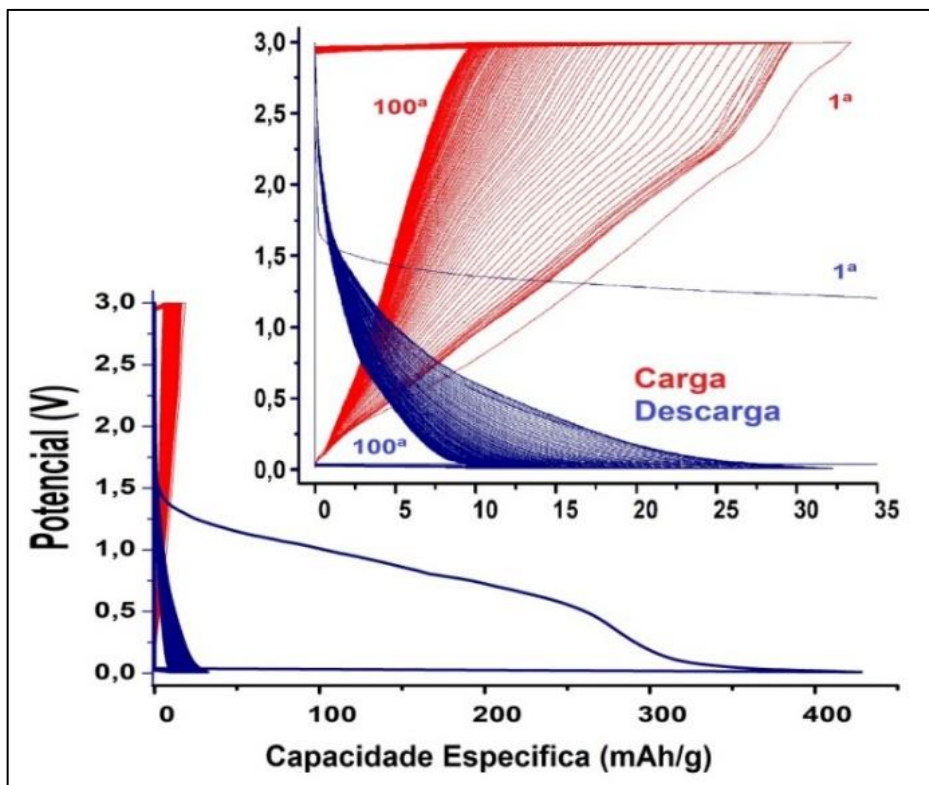


Fonte: O autor.

3.4.12 Cronopotenciometria Carga e Descarga (CCD)

Para um mesmo material foram aplicados 4 valores de densidade de corrente 25, 50, 100 e 200 mA g^{-1} e um quinto experimento aplicando 25 mA g^{-1} para saber se o material consegue manter a mesmo desempenho após 40 ciclos. Para cada material foram utilizadas duas pilhas idênticas a fim de coletar dados em duplicata, além disso, para cada material foram utilizados dois solventes diferentes, EC-DMC-FEC e Diglima. Para avaliar a ciclabilidade de cada material, duas pilhas idênticas também foram cicladas 100 vezes a 25 mA g^{-1} e posteriormente mais 100 vezes a 50 mA g^{-1} . Na figura 48 é mostrado um exemplo de cronopotenciometria de carga e descarga de uma bateria contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2 em EC-DMC-FEC, onde é possível ver que o primeiro ciclo de descarga possui um grande valor de capacidade específica de 430 mAh g^{-1} devido ao longo tempo necessário para a descarga total. Entretanto do segundo ciclo em diante a capacidade é reduzida para menos de 50 mAh g^{-1} , isso porquê no primeiro ciclo ocorre um grande processo irreversível que pode ser atribuído a formação da SEI, a formação de $\text{Na}_x\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e Na_xSn (Zhai et al., 2017).

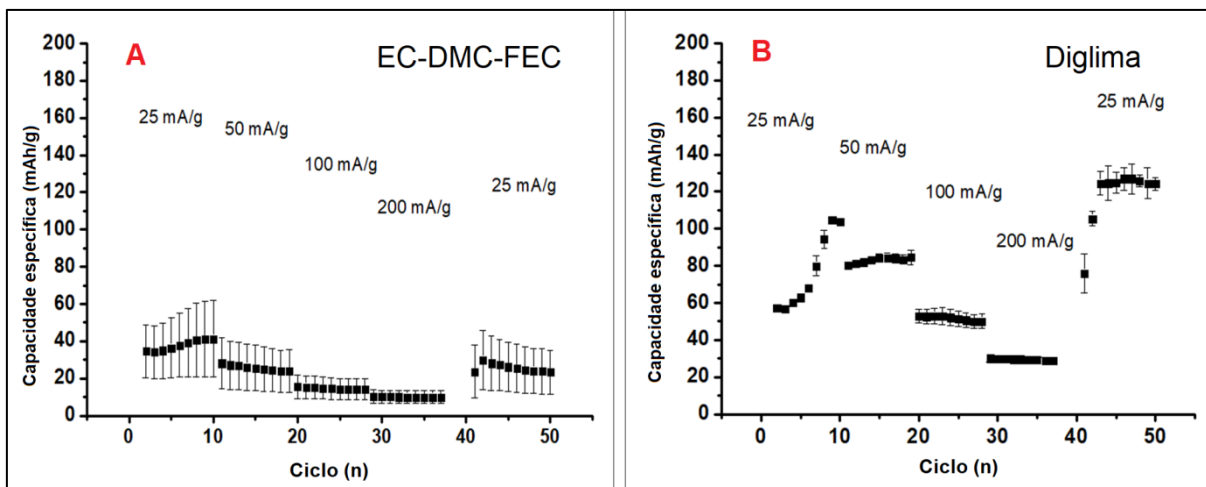
Figura 48: Exemplo de Cronopotenciometria de Carga e Descarga (CCD) de uma bateria.



Fonte: o autor.

Na figura 49A é possível ver que o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2 apresenta uma capacidade específica com média inferior a 50 mAh g^{-1} , quando utilizado o EC-DMC-FEC como solvente, tanto para os experimentos de 10 ciclos, como para os experimentos de 100 ciclos para cada densidade de corrente. Como esperado, quando foram aplicadas maiores densidades de corrente, menor o valor da capacidade específica. Quando diglima foi utilizado como solvente, o material apresentou maior capacidade específica, apresentando valores maiores que 100 mAh g^{-1} . É perceptível que ocorre algum tipo de transformação no material quando se utiliza a diglima (Figura 49B), uma vez que capacidade específica aumenta durante os primeiros 20 ciclos e fez com que os últimos 10 ciclos apresentassem maior capacidade específica do que os 10 primeiros sob a mesma densidade de corrente.

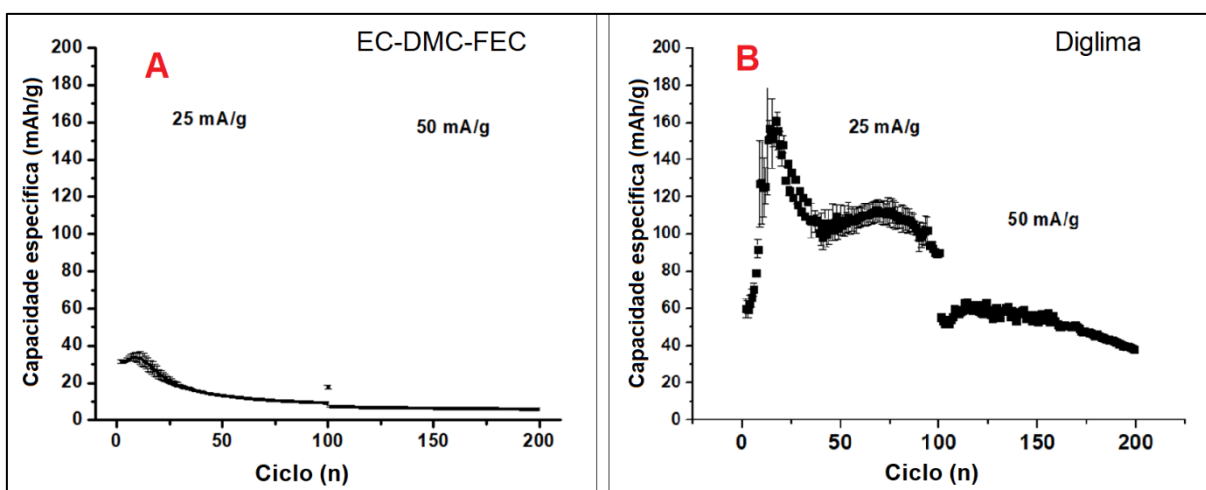
Figura 49: CCD de 10 ciclos para cada densidade de corrente para pilhas contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2.



Fonte: O autor.

Nos experimentos de longa duração onde cada bateria é carregada e descarregada 200 vezes, é possível observar que a diglima (Figura 50B) apresentou resultados muito superiores ao EC-DMC-FEC (Figura 50A), com um pico de até 180 mAh g^{-1} e um platô de 110 mAh g^{-1} . Mesmo aplicando uma densidade de corrente de 50 mA g^{-1} , nos 100 ciclos seguintes o material apresentou uma capacidade de mais de 40 mAh g^{-1} .

Figura 50: CCD de 100 ciclos para cada densidade de corrente para pilhas contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2.

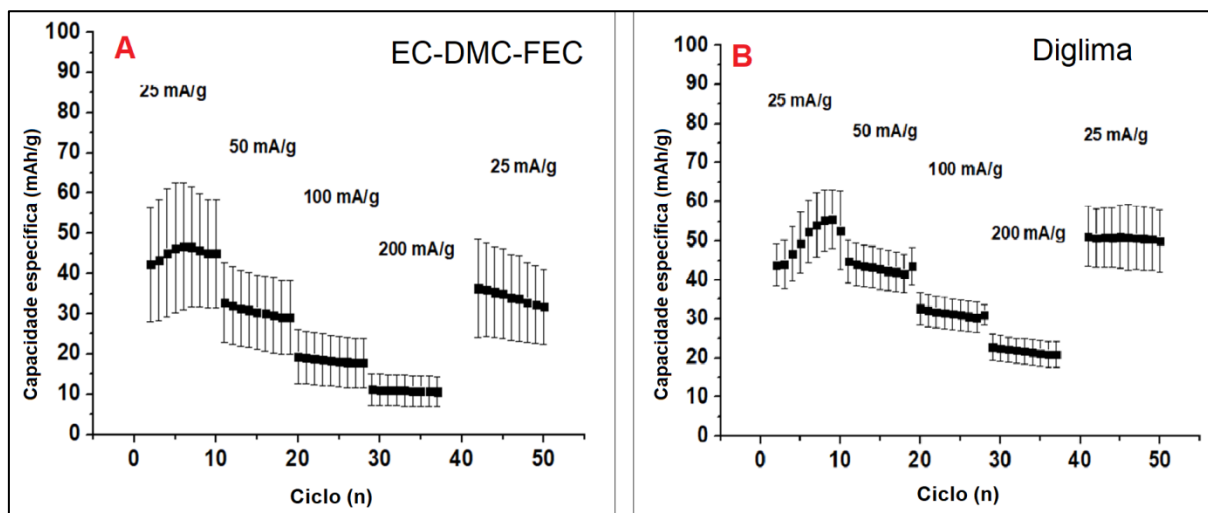


Fonte: O autor.

Na figura 51A é possível ver que o $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 11 apresenta uma capacidade específica com média inferior a 50 mAh g^{-1} , quando utilizado o EC-DMC-FEC como solvente, tanto para os experimentos de 10 ciclos, como para os experimentos de 100 ciclos para cada densidade de corrente. Quando foi utilizado

diglima (Figura 51B) como solvente, o material apresentou maior capacidade específica, apresentando valores maiores que 60 mAh g^{-1} . Observa-se no entanto, que este material apresentou resultados muito próximos usando os dois solventes.

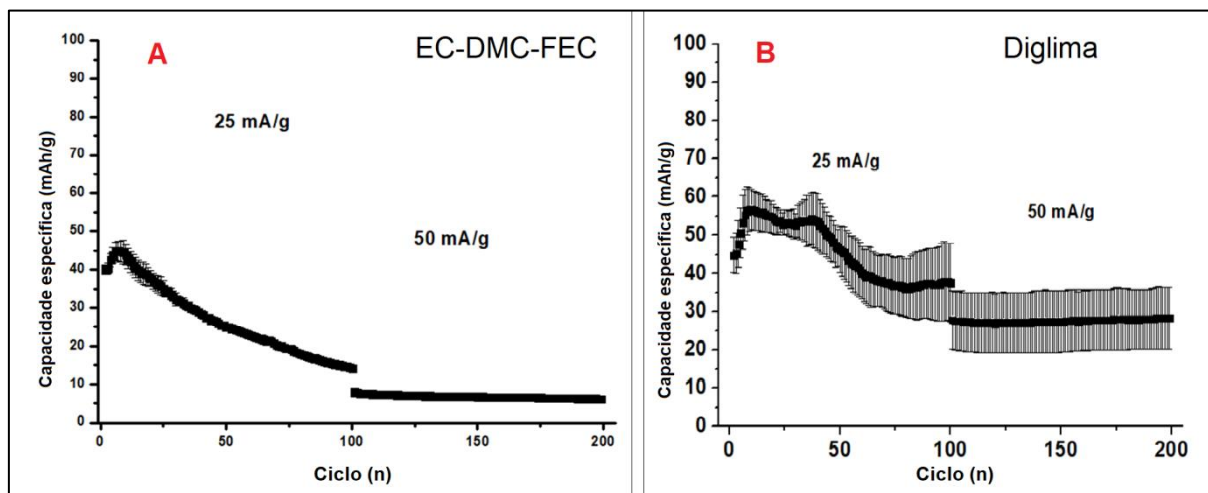
Figura 51: CCD de 10 ciclos para cada densidade de corrente para pilhas contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 11.



Fonte: O autor.

Nos experimentos de longa duração é possível observar as pilhas com diglima (Figura 52B) apresentaram resultados muito superiores as que utilizaram EC-DMC-FEC como solvente, entretanto para ambos os solventes, a capacidade específica aumenta nos primeiros 10 ciclos e diminui nos ciclos seguintes. Quando aplicado uma densidade de corrente de 50 mA g^{-1} , nos 100 ciclos seguintes o material apresentou uma capacidade de mais de 25 mAh g^{-1} , para diglima e menos de 10 mAh g^{-1} para EC-DMC-FEC, no entanto percebe-se que a capacidade específica se mantém estável durante todo os 100 últimos ciclos.

Figura 52: CCD de 100 ciclos para cada densidade de corrente para pilhas contendo $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 11.



Fonte: O autor.

Comparando os resultados obtidos acima para os niobatos de estanho sintetizados em pH 2 e 11 é possível observar que o material obtido em meio ácido apresenta maior capacidade de armazenamento de carga, o que pode ser atribuído a uma maior área superficial, melhor homogeneidade morfológica e homogeneidade da mistura com carbono. A tendência de formação de fase foordita em vez de pirocloro em meio ácido contribui para o armazenamento maior de carga, o que é também relatado na literatura Huang et al., (2018).

De acordo com Zhai et al (2017) durante o primeiro ciclo de descarga galvanostática, aparece um platô entre 1,2 e 0,3 V que é associado a reação irreversível de a formação da SEI devido reação entre Na^+ e o material ativo, acompanhada de uma perda de capacidade. Do segundo ciclo em diante as mudanças torna-se menos evidentes, entretanto a ocorre uma redução da capacidade a cada ciclo, o que pode ser atribuído a mudança na estrutura do material e formação da SEI. Quando se utiliza diglima observa-se que ocorre menor queda de capacidade, isso pode ser atribuído a maior estabilidade do solvente quando comparado ao EC-DMC-FEC.

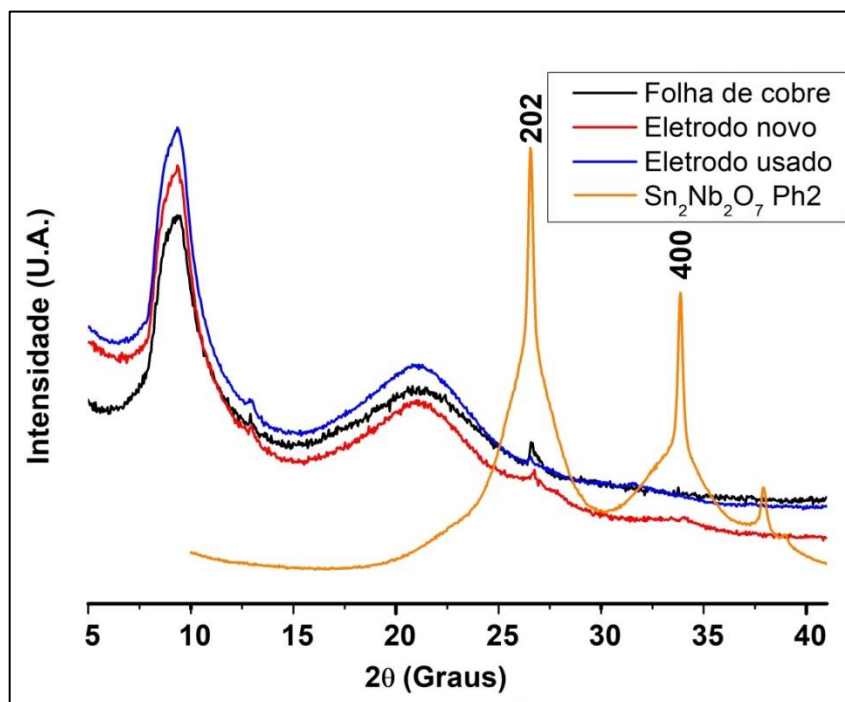
3.4.13 Difractometria de Raios X de eletrodos de baterias

Após todas as medidas eletroquímicas, algumas baterias foram abertas para verificar alterações no interior delas como a presença de corrosão nos eletrodos, alteração de cor nos separadores e eletrodos. Notou-se que todos os separadores

das baterias utilizaram EC-DMC-FEC se tornaram amarelados, enquanto que separadores das baterias com diglima permaneceram brancos, o que pode indicar maior ocorrência de degradação do solvente e corrosão de eletrodos quando usado o EC-DMC-FEC. Os eletrodos de cobre contendo filme de niobato de estanho foram removidos cuidadosamente e mantidos dentro de uma redoma de acrílico hermética contendo atmosfera argônio para realização da medida de difração de raios X. A leitura de Difractometria de Raios X foi realizada usando radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de 5 a 41 graus, com 0,04graus por passo, com leitura de 1s por passo, durante 6 h por amostra, com sobreposição de espectros. A faixa entre 5 e 41 graus foi escolhida, pois é onde se encontra os principais picos de difração para o niobato de estanho, mas está abaixo dos principais picos apresentados pelo cobre metálico que suporta o material ativo.

A figura abaixo mostra comparação entre os espectros um eletrodo de cobre limpo, um eletrodo de cobre recoberto com $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (pH2) não utilizado e um eletrodo de cobre recoberto com $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (pH2) removido de uma bateria após as medidas eletroquímicas. Apesar do longo período de leitura não foi possível detectar picos relativos ao niobato de estanho na superfície do cobre, o que pode ser atribuído à baixa quantidade de material ativo presente, o caráter amorfo do niobato de estanho e a alta cristalinidade do suporte metálico de cobre. O objetivo deste experimento foi verificar se ocorreria mudança estrutural no niobato de estanho, entretanto por ser um material pouco cristalino e pela quantidade de niobato ser inferior a 2 mg em cada eletrodo, este apresenta baixo sinal de difração, não sendo possível notar diferenças entre o eletrodo que foi carregado e descarregado 200 vezes e um eletrodo novo nunca usado.

Figura 53: Difratometria de Raios X de ânodos.

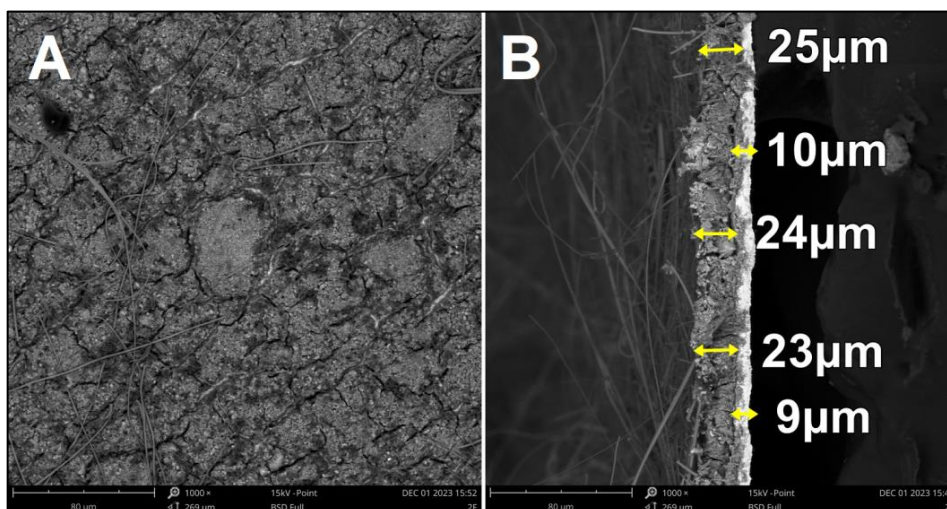


Fonte: O autor.

3.4.14 SEM de ânodos removidos de baterias

Após as medidas de Difratometria de Raios X, os ânodos foram cortados em pequenos pedaços analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura. Foi possível verificar a espessura dos filmes sobre a folha de cobre e também verificar a qualidade do filme na superfície, a quantidade de defeitos como rachaduras ou partículas estranhas. Também foi possível verificar a homogeneidade da mistura de Niobato de estanho, negro de fumo e PVDF. Na figura 54A é possível ver a superfície do filme, é possível ver uma grande homogeneidade na mistura com carbono, bem como, pequenas rachaduras na superfície devido a variações térmicas e mecânicas. Na figura 54B é possível ver a espessura do filme de niobato sobre o a folha de cobre (região mais clara à direita), tendo em torno de 23 μm de espessura. Também é possível ver fibras, estas são fios de fibra de vidro oriundos do separador das baterias.

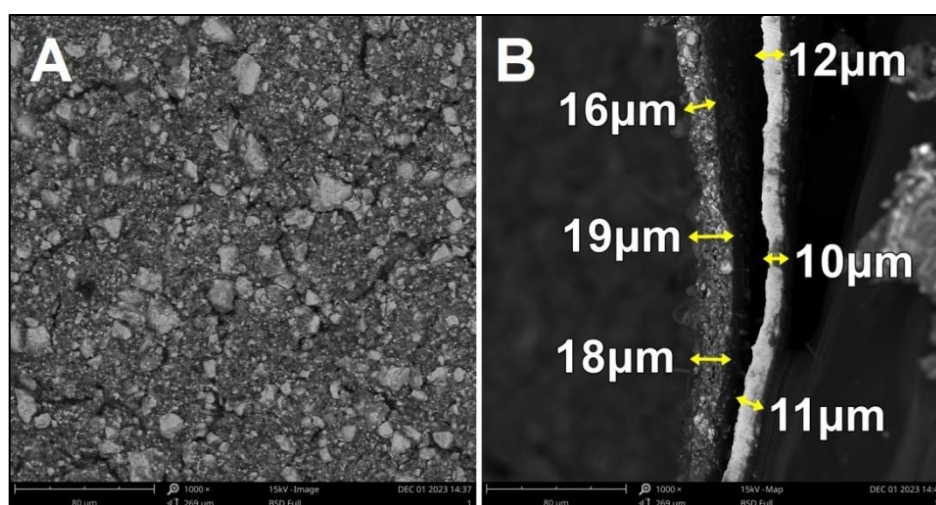
Figura 54: FEG-MEV ânodo revestido com $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 2.



Fonte: O autor.

Para o ânodo revestido com $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH11 é possível perceber uma superfície menos homogênea (Figura 55A) em que é possível ver manchas mais claras resultado do maior tamanho de partículas e da menor homogeneidade da mistura de $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, negro de fumo e PVDF. A vista lateral (Figura 55B) mostra a camada de material ativo soltando-se da folha de cobre (faixa mais clara a direita), entretanto esse desprendimento do filme foi resultado do esforço mecânico durante o corte e dilatação térmica durante a secagem da amostra em estufa. É possível ver que o filme possui menos espessura, aproximadamente 18µm.

Figura 55: FEG-MEV ânodo revestido com $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pH 11.



Fonte: O autor.

3.5 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 3

O niobato de estanho pode ser sintetizado com facilidade pelo método hidrotermal usando Nb_2O_5 como precursor de nióbio. A principal vantagem da síntese hidrotermal é obtenção de um produto na forma de pó muito fino e com alta área superficial, que é facilmente convertido em uma pasta de material ativo. As características do produto obtido são fortemente modificadas pelo pH da síntese, favorecendo a estrutura foordita em meio ácido e pirocloro em meio alcalino, entretanto ambos os materiais se apresentam como uma mistura das duas fases. Os resultados eletroquímicos mostraram que ambos os compostos apresentam baixa capacidade reversível para armazenamento de carga, sendo que os melhores resultados foram obtidos em meio de diglima. Ambos os materiais apresentam baixa estabilidade, pois ocorrem muitas variações da capacidade específica, ao longo dos ciclos de carga e descarga. As aplicações destes dois materiais em baterias de íons de sódio ainda são pouco exploradas, por isso esse trabalho foi de suma importância para avaliar a capacidade específica dos niobatos para a intercalação de íons de sódio.

CONCLUSÃO GERAL

A pesquisa de novos materiais para aplicações em baterias é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia provenientes de fontes intermitentes, bem como para veículos elétricos com menor custo. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de dois novos materiais para armazenamento de energia, sendo o primeiro o óxido de grafeno proveniente de esfoliação eletroquímica de grafite para aplicações em capacitores, o segundo é o niobato de estanho para aplicação em ânodos de baterias de sódio. O óxido de grafeno foi produzido facilmente pela esfoliação eletroquímica, entretanto foi necessário criar um método inovador para a precipitação deste, tornando possível a filtração com filtros de papel. O método de purificação do grafeno se mostrou eficiente e pode ser aplicado em grande escala. Como material ativo de capacitores, o óxido de grafeno apresentou capacidade de armazenamento de 11 F g^{-1} com densidade de corrente de 150 mA g^{-1} , em altas densidades de corrente este apresentou redução de capacidade específica devido a perdas como resistência ôhmica e menor cinética de transferência de carga. O Niobato de estanho é um material pouco conhecido e com poucos trabalhos relatando seu uso em baterias de lítio ou sódio, por isso o terceiro capítulo deste trabalho teve como objetivo sintetizar e testar este material como material ativo para eletrodos de baterias de sódio. O niobato de estanho foi sintetizado em meio ácido e básico, resultando em dois materiais com propriedades diferentes. Os resultados eletroquímicos mostram que os materiais apresentam baixa capacidade de armazenamento, quando utilizam a mistura de EC-DMC-FEC como solvente, apresentando um grande processo eletroquímico irreversível e uma queda muito acentuada na capacidade específica no decorrer da medida de carga e descarga. Quando em meio de diglima, ambos apresentaram capacidade superior a 50 mAh g^{-1} em densidade de corrente de 25 mA g^{-1} . Optou-se por não misturar o óxido de grafeno e o niobato de estanho, a fim de conhecer as propriedades de ambos separadamente e reduzir o número de variáveis, entretanto a junção de ambos os materiais pode ser explorada em trabalho futuro. Este trabalho visou contribuir com o imenso desafio de desenvolvimento de baterias de sódio, empregando materiais estratégicos e de grande importância econômica para o Brasil como o óxido grafeno e os derivados de nióbio, e dessa forma contribuir com um futuro mais sustentável.

REFERÊNCIAS

ABBAS, Q.; PAJAK, D.; FRĄCKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 132–138, 2014.

ABRAHAM, K. M. How Comparable Are Sodium-Ion Batteries to Lithium-Ion Counterparts? **ACS Energy Letters**, v. 5, n. 11, p. 3544–3547, 2020.

ANH, T. N. **Novel Designe consepts of efficient electrolytes and new organic materials for magnesium batteries**. 2020. Université Grenoble Alpes, 2020.

ANURAG, K.; KUMAR, S. R. Synthesis of graphene through electrochemical exfoliation technique in aqueous medium. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 2695–2699, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.684>>.

BALDUCCI, A.; SCHÜTTER, C. Carbon blacks as active materials for electrochemical double layer capacitors. **Carbon blacks as active materials for electrochemical double layer capacitors**, n. 37, p. 2–5, 2015.

BLEU, Y.; BOURQUARD, F.; LOIR, A. S.; BARNIER, V.; GARRELIE, F.; DONNET, C. Raman study of the substrate influence on graphene synthesis using a solid carbon source via rapid thermal annealing. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 50, n. 11, p. 1630–1641, 2019.

BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. International union of pure and applied chemistry inorganic chemistry division commission on high temperature and solid state chemistry* nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 9, p. 1893–1901, 1994.

BRASIL. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. p. 1–11, 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/inpi>>.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**. 3. ed. London: IWA Publishing, 2016.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, methods, and applications**. 2. ed. New York: Oxford University Press Inc., 1993. v. 44

BRUZIQUESI, C. G. O.; BALENA, J. G.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA, L. C. A. NÍOBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL. **Quim. Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 2019.

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

CHEN, J.; LI, C.; SHI, G. Graphene materials for electrochemical capacitors. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 8, p. 1244–1253, 2013.

COMPTON, G. R.; BANKS, E. C. **Understanding Voltammetry**. 2. ed. London: Imperial College Press, 2011.

CRUZ, L. P.; SAVARIAULT, J. M.; ROCHA, J.; JUMAS, J. C.; PEDROSA DE JESUS, J. D. Synthesis and characterization of tin niobates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 156, n. 2, p. 349–354, 2001.

CRUZ, L. P.; SAVARIAULT, J. M.; ROCHA, J. Pyrochlore-type tin niobate. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 57, n. 9, p. 1001–1003, 2001.

DE SILVA, T.; DAMERY, C.; ALKHALDI, R.; KARUNANITHY, R.; GALLABA, D. H.; PATIL, P. D.; WASALA, M.; SIVAKUMAR, P.; MIGONE, A.; TALAPATRA, S. Carbon Nanotube Based Robust and Flexible Solid-State Supercapacitor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 47, p. 56004–56013, 2021.

DELMAS, C. Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 17, p. 1–9, 2018.

DENG, B.; LIU, Z.; PENG, H. Toward Mass Production of CVD Graphene Films. **Advanced materials**, n. September 2018, 2019.

DONG, L.; YANG, W.; YANG, W.; LI, Y.; WU, W.; GUOXIU, W. Multivalent metal ion hybrid capacitors: a review with a focus on zinc-ion hybrid capacitors. **Material Chemistry A**, p. 1–3, 2013.

DU, X.; WANG, L.; ZHAO, W.; WANG, Y.; QI, T.; LI, C. M. Preparation of hierarchical porous carbon from waste printed circuit boards for high performance electric double-layer capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 323, p. 166–173, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.054>>.

DUBAL, D. P.; KIM, J. G.; KIM, Y.; HOLZE, R.; LOKHANDE, C. D.; KIM, W. B. Supercapacitors Based on Flexible Substrates: An Overview. **Energy Technology**, v. 2, n. 4, p. 325–341, 2014.

EDDAHECH, A.; BRIAT, O.; BERTRAND, N.; DELÉTAGE, J. Y.; VINASSA, J. M. Behavior and state-of-health monitoring of Li-ion batteries using impedance spectroscopy and recurrent neural networks. **International Journal of Electrical Power and Energy Systems**, v. 42, n. 1, p. 487–494, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijepes.2012.04.050>>.

ELANGO, G.; KUMARAN, S. M.; KUMAR, S. S.; MUTHURAJA, S.; ROOPAN, S. M. Green synthesis of SnO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 145, p. 176–180, 2015.

ELBASUNEY, S.; EL-SAYYAD, G. S.; YEHIA, M.; ABDEL AAL, S. K. Facile synthesis of RGO-Fe₂O₃ nanocomposite: A novel catalyzing agent for composite propellants. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 23, p. 20805–20815, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04593-z>>.

ELESSAWY, N. A.; EL NADY, J.; WAZEER, W.; KASHYOUT, A. B. Development of High-Performance Supercapacitor based on a Novel Controllable Green Synthesis for 3D Nitrogen Doped Graphene. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-37369-x>>.

ELLIS, B. L.; NAZAR, L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 16, n. 4, p. 168–177, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2012.04.002>>.

ENDO, M.; TAKEDA, T.; KIM, Y. J.; KOSHIBA, K.; ISHII, K. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC ' s); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activated Carbons High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC ' s); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Activat. **Carbon Science**, n. January 2001, 2014.

ERCIT, T. S.; CERNY, P. The crystal structure of Foordite. **Canadian Mineralogist**, v. 26, p. 899–903, 1988.

FAN, Q.; LEI, L.; SUN, Y. Facile synthesis of a 3D-porous LiNbO₃ nanocomposite as a novel electrode material for lithium ion batteries. **Nanoscale**, v. 6, n. 13, p. 7188–7192, 2014.

FAN, X.; CHANG, D. W.; CHEN, X.; BAEK, J. B.; DAI, L. Functionalized graphene nanoplatelets from ball milling for energy applications. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 11, p. 52–58, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2016.01.003>>.

FANG, C.; HUANG, Y.; ZHANG, W.; HAN, J.; DENG, Z.; CAO, Y.; YANG, H. Routes to High Energy Cathodes of Sodium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 5, 2016.

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

GHORBANI, M.; ABDIZADEH, H.; GOLOBOSTANFARD, M. R. Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method. **Procedia Materials Science**, v. 11, n. 2009, p. 326–330, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.104>>.

GIAMPAOLI, G.; LI, J.; HERMANN, R. P.; STALICK, J. K.; SUBRAMANIAN, M. A. Tuning color through sulfur and fluorine substitutions in the defect tin(II, IV) niobate pyrochlores. **Solid State Sciences**, v. 81, p. 32–42, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.001>>.

GRIFFITH, K. J.; WIADEREK, K. M.; CIBIN, G.; MARBELLA, L. E.; GREY, C. P. Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage. **Nature**, v. 559, n. 7715, p. 556–563, 2018a.

GRIFFITH, K. J.; WIADEREK, K. M.; CIBIN, G.; MARBELLA, L. E.; GREY, C. P. Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage. **Nature**, v. 559, n. 7715, p. 556–563, 2018b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-018-0347-0>>.

HARSA, M. W. **WATER TREATMENT: PRINCIPLES AND DESIGN**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2005.

HO, J.; JOW, T. R.; BOGGS, S. Historical introduction to capacitor technology. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 26, n. 1, p. 20–25, 2010.

HORST, D. J. Perspectives over the Brazilian iron-niobium production. **Open Access Journal of Science**, v. 2, n. 1, p. 2–4, 2018.

HU, W.; PENG, Y.; WEI, Y.; YANG, Y. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Degradation and Aging Research of Lithium-Ion Batteries. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 127, n. 9, p. 4465–4495, 2023.

HUANG, S.; WANG, C.; SUN, H.; WANG, X.; SU, Y. Steering Charge Kinetics of Tin Niobate Photocatalysts: Key Roles of Phase Structure and Electronic Structure. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, 2018.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

ISE, K.; MORIMOTO, S.; HARADA, Y.; TAKAMI, N. Large lithium storage in highly crystalline TiNb₂O₇ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as anodes for lithium-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 320, n. December 2017, p. 7–15, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.027>>.

JADHAV, V. V.; MANE, R. S.; SHINDE, P. V. **Electrochemical Supercapacitors: History, Types, Designing Processes, Operation Mechanisms, and Advantages and Disadvantages**. [s.l: s.n.]

JAIN, A.; ONG, S. P.; HAUTIER, G.; CHEN, W.; RICHARDS, W. D.; DACEK, S.; CHOLIA, S.; GUNTER, D.; SKINNER, D.; CEDER, G.; et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. **APL Materials**, v. 1, n. 1, 2013.

JEZOWSKI, P.; KOWALCZEWSKI, P. Ł. Starch as a green binder for the formulation of conducting glue in supercapacitors. **Polymers**, v. 11, n. 10, 2019.

JI, Q.; GAO, X.; ZHANG, Q.; JIN, L.; WANG, D.; XIA, Y.; YIN, S.; XIA, S.; HOHN, N.; ZUO, X.; et al. Dental Resin Monomer Enables Unique NbO₂ / Carbon Lithium-Ion Battery Negative Electrode with Exceptional Performance. **Advanced Functional Materials**, v. 1904961, p. 1–11, 2019.

JOSHI, P. S.; SUTRAVE, D. S. A Brief Study of Cyclic Voltammetry and Electrochemical Analysis. **International Journal of ChemTech Research**, v. 11, n. 9, p. 77–88, 2018.

KANG, L.-S.; CLEASBY, J. L. TEMPERATURE EFFECTS ON FLOCCULATION KINETICS USING. **J. of Environmental Engineering**, n. lii, p. 893–901, 1995.

KE, Q.; WANG, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. **Journal of Materiomics**, v. 2, n. 1, p. 37–54, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmat.2016.01.001>>.

KHALILI, D. Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide / KSCN in water. **New Journal of Chemistry**, p. 1–11, 2016.

KHAN, M. K.; RAZA, M.; SHAHBAZ, M.; FAROOQ, U.; AKRAM, M. U. Recent advancement in energy storage technologies and their applications. **Journal of Energy Storage**, v. 92, 2024.

KIM, J.; KANG, L. **Investigation of coagulation mechanism with Fe (III) salt using Jar tests and flocculation dynamics** *Environmental Engineering Research*, 1998.

KIM, J. W.; AUGUSTYN, V.; DUNN, B. The effect of crystallinity on the rapid pseudocapacitive response of Nb₂O₅. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 1, p. 141–148, 2012.

KIM, Y.; CHO, Y.; NOGALES, P. M.; JEONG, S. NbO₂ as a Noble Zero-Strain Material for Li-Ion Batteries: Electrochemical Redox Behavior in a Nonaqueous Solution. **Energies**, v. v, 2019.

KONG, X.; ZHANG, J.; HUANG, J.; LI, J.; QIN, Y.; ZHAO, T.; FENG, Q. Microwave assisted hydrothermal synthesis of tin niobates nanosheets with high cycle stability as lithium-ion battery anodes. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 3, p. 771–774, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2018.10.006>>.

KONG, X.; MA, D.; ZHANG, J.; GONG, Q.; WANG, Y.; FENG, Q. Synthesis of Sn₂Nb₂O₇-GO nanocomposite as an anode material with enhanced lithium storage performance. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 8, p. 3561–3570, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04220-1>>.

KULOVA, T. L.; SKUNDIN, A. M. Electrode/Electrolyte Interphases of Sodium-Ion Batteries. **Energies**, v. 15, n. 22, 2022.

KUMAR, N.; SALEHIYAN, R.; CHAUKE, V.; JOSEPH BOTLHOKO, O.; SETSHEDI, K.; SCRIBA, M.; MASUKUME, M.; SINHA RAY, S. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. **FlatChem**, v. 27, n. February, p. 100224, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100224>>.

LAKHNOT, A. S.; GUPTA, T.; SINGH, Y.; HUNDEKAR, P.; JAIN, R.; HAN, F.; KORATKAR, N. Aqueous lithium-ion batteries with niobium tungsten oxide anodes for superior volumetric and rate capability. **Energy Storage Materials**, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.012>>.

LEE, S. C.; JUNG, W. Y. Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices. **Energy Procedia**, v. 88, p. 526–530, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.06.073>>.

LI, L.; LU, N.; JIANG, D.; CHEN, Z.; ZHANG, W.; ZHENG, W.; ZHU, X.; WANG, G. A universal strategy to improve interfacial kinetics of solid supercapacitors used in high temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 586, n. xxxx, p. 110–119, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.075>>.

LIAN, Y.; YANG, N.; WANG, D.; ZHENG, Y.; BAN, C.; ZHAO, J.; ZHANG, H. Optimization Design and Application of Niobium-Based Materials in Electrochemical Energy Storage. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 1, n. 1, p. 1–33, 2020.

LIAO, J.; TAN, R.; KUANG, Z.; CUI, C.; WEI, Z.; DENG, X.; YAN, Z.; FENG, Y.; LI, F.; WANG, C.; et al. Controlling the morphology, size and phase of Nb₂O₅ crystals for high electrochemical performance. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, n. 12, p. 1785–1790, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2018.11.018>>.

LIM, E.; KIM, H.; JO, C.; CHUN, J.; KU, K.; KIM, S.; LEE, H. I.; NAM, I. S.; YOON, S.; KANG, K.; et al. Advanced hybrid supercapacitor based on a mesoporous niobium pentoxide/carbon as high-performance anode. **ACS Nano**, v. 8, n. 9, p. 8968–8978, 2014.

LIU, C.; LIU, L. Optimal Design of Li-Ion Batteries through Multi-Physics Modeling and Multi-Objective Optimization. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 11, p. E3254–E3264, 2017.

LIU, C.; NEALE, Z. G.; CAO, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. **Materials Today**, v. 19, n. 2, p. 109–123, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>>.

LIU, F.; WEI, L.; CHEN, Y. Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. **Carbon Energy**, n. September, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cey2.14>>.

LIU, G.; JIN, B.; BAO, K.; LIU, Y.; XIE, H.; HU, M.; ZHANG, R.; JIANG, Q. Facile fabrication of porous Ti₂Nb₁₀O₂₉ microspheres for high-rate lithium storage applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 36, p. 22965–22972, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.211>>.

LOU, S.; ZHAO, Y.; WANG, J.; YIN, G.; DU, C.; SUN, X. Ti-Based Oxide Anode Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage: Lithium/Sodium Ion Batteries and Hybrid Pseudocapacitors. **Small**, v. 15, n. 52, p. 1–44, 2019a.

LOU, X.; LI, R.; ZHU, X.; LUO, L.; CHEN, Y.; LIN, C.; LI, H.; ZHAO, X. S. New Anode Material for Lithium-Ion Batteries: Aluminum Niobate (AlNb₁₁O₂₉). **ACS Applied Materials and Interfaces**, p. 1–8, 2019b.

MALIK, F. H.; AYADI, W.; HUSSAIN, G. A.; HAIDER, Z. M.; ALKHATIB, F.; LEHTONEN, M. Evaluating Carbon Emissions: A Lifecycle Comparison Between Electric and Conventional Vehicles. **World Electric Vehicle Journal**, v. 16, n. 5, p. 287, 2025.

MANIMEKALA, T.; SIVASUBRAMANIAN, R.; DAR, M. A.; DHARMALINGAM, G. Crafting the architecture of biomass-derived activated carbon via electrochemical insights for supercapacitors: a review. **RSC Advances**, v. 15, n. 4, p. 2490–2522, 2025.

MANSOUR, A.; MOHAMED HEDI, C.; FAOUZI, B. Experimental Study of a Pack of Supercapacitors Used in Electric Vehicles. **Scientific World Journal**, v. 2017, 2017.

MUÑOZ, R.; GÓMEZ-ALEIXANDRE, C. Review of CVD synthesis of graphene. **Chemical Vapor Deposition**, v. 19, n. 10–12, p. 297–322, 2013.

NGUYEN, V. T.; LE, H. D.; NGUYEN, V. C.; NGO, T. T. T.; LE, D. Q.; NGUYEN, X. N.; PHAN, N. M. Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 3, p. 2–7, 2013.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>>.

NITTA, N.; YUSHIN, G. High-capacity anode materials for lithium-ion batteries: Choice of elements and structures for active particles. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 31, n. 3, p. 317–336, 2014.

NOURELDINE, D.; ANJUM, D. H.; TAKANABE, K. Flux-assisted synthesis of SnNb₂O₆ for tuning photocatalytic properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 22, p. 10762–10769, 2014.

OJHA, V.; KATO, K.; KABBANI, M. A.; BABU, G.; AJAYAN, P. M. Nb₂O₅/reduced Graphene Oxide Nanocomposite Anode for High Power Hybrid Supercapacitor Applications. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 3, p. 1098–1102, 2019.

PILAREK, B.; PELCZARSKA, A. J.; SZCZYGIEŁ, I. Characterization of niobium(v) oxide received from different sources. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 1, p. 77–83, 2017.

POKHAREL, J.; GURUNG, A.; BANIYA, A.; HE, W.; CHEN, K.; PATHAK, R.; LAMSAL, B. S.; GHIMIRE, N.; ZHOU, Y. MOF-derived hierarchical carbon network as an extremely-high-performance supercapacitor electrode. **Electrochimica Acta**, v. 394, p. 139058, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139058>>.

QU, Q. T.; SHI, Y.; TIAN, S.; CHEN, Y. H.; WU, Y. P.; HOLZE, R. A new cheap asymmetric aqueous supercapacitor: Activated carbon//NaMnO₂. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 2, p. 1222–1225, 2009.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: A comparative study of the growth process. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 2016.

RAGONE, D. V. Review of battery systems for electrically powered vehicles. **SAE Technical Papers**, 1968.

RUSSEL, J. B. **Química Geral - 2^aed.** 2^a ed. [s.l.] Pearson Universidades, 2000. v. 2

SAEED, M.; ALSHAMMARI, Y.; MAJEED, S. A. Chemical Vapour Deposition of. **Molecules**, 2020.

SAINI, S.; CHAND, P.; JOSHI, A. Biomass derived carbon for supercapacitor applications: Review. **Journal of Energy Storage**, v. 39, n. January, p. 102646, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102646>>.

SAMIZO, A.; KIKUCHI, N.; AIURA, Y.; NISHIO, K.; MIBU, K. Carrier Generation in p-Type Wide-Gap Oxide: SnNb₂O₆ Foordite. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 22, p. 8221–8225, 2018.

SAMSONENKO, M.; ZAKUTEVSKYY, O.; KHALAMEIDA, S.; CHARMAS, B.; SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, J. Influence of mechanochemical and microwave modification on ion-exchange properties of tin dioxide with respect to uranyl ions. **Adsorption**, v. 25, n. 3, p. 451–457, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10450-019-00036-2>>.

SAWICKI, M.; SHAW, L. L. Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries. **RSC Advances**, v. 5, n. 65, p. 53129–53154, 2015.

SHARMA, R.; CHADHA, N.; SAINI, P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 55, n. 9, p. 625–629, 2017.

SHARMA, S.; CHAND, P. Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. **Results in Chemistry**, v. 5, p. 100885, 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211715623001248>>.

SHEFTEL, E. N.; BANNYKH, O. A. Niobium--Base Alloys. **Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 12, p. 303–314, 1994.

SHIM, H.; LIM, E.; FLEISCHMANN, S.; QUADE, A.; TOLOSA, A.; PRESSER, V. Nanosized titanium niobium oxide/carbon electrodes for lithium-ion energy storage applications. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 3, n. 7, p. 1776–1789, 2019.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª edição norte-americana**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SLATER, M. D.; KIM, D.; LEE, E.; JOHNSON, C. S. Sodium-ion batteries. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 8, p. 947–958, 2013.

SONG, J.; XIAO, B.; LIN, Y.; XU, K.; LI, X. Interphases in Sodium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 17, p. 1–24, 2018.

SPACENET. **European Patent Office**. Disponível em: <<https://worldwide.espacenet.com/patent/>>.

SUREKHA, G.; KRISHNAIAH, K. V.; RAVI, N.; SUVARNA, R. P. FTIR , Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method FTIR , Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. **Journal of Physics: Conference Series**, n. 012012, p. 1495, 2020.

TENNO, A.; TENNO, R.; SUNTIO, T. Battery impedance and its relationship to battery characteristics. **INTELEC, International Telecommunications Energy Conference (Proceedings)**, n. February 2002, p. 176–183, 2002.

TIAN, R.; KING, P. J.; COELHO, J.; PARK, S. H.; HORVATH, D. V.; NICOLOSI, V.; O'DWYER, C.; COLEMAN, J. N. Using chronoamperometry to rapidly measure and quantitatively analyse rate-performance in battery electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 468, n. June, 2020.

TOLOSA, A.; FLEISCHMANN, S.; GROBELSEK, I.; QUADE, A.; LIM, E.; PRESSER, V. Binder-Free Hybrid Titanium–Niobium Oxide/Carbon Nanofiber Mats for Lithium-Ion Battery Electrodes. **ChemSusChem**, v. 11, n. 1, p. 159–170, 2018.

TOMY, M.; AMBIKA RAJAPPAN, A.; VM, V.; THANKAPPAN SURYABAI, X. Emergence of Novel 2D Materials for High-Performance Supercapacitor Electrode Applications: A Brief Review. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 24, p. 19881–19900, 2021.

TRIPATHI, P.; RAVI, C.; PATEL, P.; SHAZ, M. A.; SRIVASTAVA, O. N. Synthesis of High-Quality Graphene through Electrochemical Exfoliation of Graphite in Alkaline Electrolyte. **arXiv: Materials Science**, 2013.

VARZI, A.; BALDUCCI, A.; PASSERINI, S. Natural Cellulose: A Green Alternative Binder for High Voltage Electrochemical Double Layer Capacitors Containing Ionic Liquid-Based Electrolytes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 3, p. A368–A375, 2014.

VARZI, A.; PASSERINI, S. Enabling high areal capacitance in electrochemical double layer capacitors by means of the environmentally friendly starch binder. **Journal of Power Sources**, v. 300, p. 216–222, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.065>>.

WALL, M. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. **Thermo scientific**, p. 5, 2011.

WANG, Q.; WANG, F. C.; CHENG, X. W. Electrochemical performance of aluminum niobium oxide as anode for lithium-ion batteries. **Rare Metals**, v. 35, n. 3, p. 256–261, 2016.

WANG, X.; YOU, H.; LIU, F.; LI, M.; WAN, L.; LI, S.; LI, Q.; XU, Y.; TIAN, R.; YU, Z.; et al. Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD. **Chemical Vapor Deposition**, v. 15, n. 1–3, p. 53–56, 2009.

WANG, X.; WEI, X.; ZHU, J.; DAI, H.; ZHENG, Y.; XU, X.; CHEN, Q. A review of modeling, acquisition, and application of lithium-ion battery impedance for onboard battery management. **eTransportation**, v. 7, p. 100093, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.etrans.2020.100093>>.

WU, X.; LIU, Y.; YANG, H.; SHI, Z. Large-scale synthesis of high-quality graphene sheets by an improved alternating current arc-discharge method. **RSC Advances**, v. 6, n. 95, p. 93119–93124, 2016.

YABUUCHI, N.; KUBOTA, K.; DAHBI, M.; KOMABA, S. Research development on sodium-ion batteries. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 23, p. 11636–11682, 2014.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical Supercapacitors for energy storage and delivery**. London: CRC Press, 2013. v. 122

YU, H.; ZHANG, B.; BULIN, C.; LI, R.; XING, R. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. **Scientific Reports**, v. 6, n. October, p. 1–7, 2016.

YU, P.; LOWE, S. E.; SIMON, G. P.; ZHONG, Y. L. Current Opinion in Colloid & Interface Science Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 5–6, p. 329–338, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>>.

ZHAI, P.; QIN, J.; GUO, L.; ZHAO, N.; SHI, C.; LIU, E. Z.; HE, F.; MA, L.; LI, J.; HE, C. Smart hybridization of $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7/\text{SnO}_2@3\text{D}$ carbon nanocomposites with enhanced sodium storage performance through self-buffering effects. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 25, p. 13052–13061, 2017.

ZHOU, C.; ZHAO, Y.; BIAN, T.; SHANG, L.; YU, H.; WU, L. Z.; TUNG, C. H.; ZHANG, T. Bubble template synthesis of $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ hollow spheres for enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. **Chemical Communications**, v. 49, n. 84, p. 9872–9874, 2013.

ZHOU, C.; SHI, R.; SHANG, L.; WU, L. Z.; TUNG, C. H.; ZHANG, T. Two-step hydrothermal synthesis of $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ nanocrystals with enhanced visible-light-driven H_2 evolution activity. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 3, p. 395–400, 2018. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62963-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62963-2)>.

ZHU, Z.; TANG, S.; YUAN, J.; QIN, X.; DENG, Y.; QU, R.; HAARBERG, G. M. Effects of various binders on supercapacitor performances. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 10, p. 8270–8279, 2016.