UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

GABRIEL LUIZ RASCH

SÍNTESE VERDE DE UMA NOVA PEROVSKITA MISTA $Na_x(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$ E SUA APLICAÇÃO COMO ELETRODO DE BATERIAS AQUOSAS DE ÍONS DE SÓDIO

Porto Alegre – RS
Março de 2026

GABRIEL LUIZ RASCH

SÍNTESE VERDE DE UMA NOVA PEROVSKITA MISTA $Na_x(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$ E SUA APLICAÇÃO COMO ELETRODO DE BATERIAS AQUOSAS DE ÍONS DE SÓDIO

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

Orientadora: Prof.ª Drª Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores

Porto Alegre – RS

Março de 2026

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitora: Márcia Barbosa

Vice-Reitor: Pedro Costa

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Afonso Reguly

Vice-Diretor: Ricardo Augusto Cassel

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Rodrigo de Lemos Peroni

Vice-Coordenador: Annelise Kopp Alves

GABRIEL LUIZ RASCH

SÍNTESE VERDE DE UMA NOVA PEROVSKITA MISTA $Na_x(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$ E SUA APLICAÇÃO COMO ELETRODO DE BATERIAS AQUOSAS DE ÍONS DE SÓDIO

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Prof.ª Drª Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores

Aprovado em: 01/04/2026

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Weslei Ambros – UFRGS/DEMET

Prof. Dr. Joel da Silva Rodrigues – IFSul

Prof. Dr. Tobias Eduardo Schmitzhaus – IFMS

Prof. Dr. Fernando Gabriel Benitez Jara – UNA/Py

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade e infraestrutura disponibilizada.

À CAPES pelo suporte financeiro (88881.844968/2023-01).

Ao CNPq pelo suporte financeiro (313493/2023-5; 353405/2025-6; 350593/2024-8) projeto: 405948/2022-0.

À CBMM pelo fornecimento de oxalato amoniacal de nióbio para o desenvolvimento do estudo.

À Denver química pelo fornecimento da solução aquosa de PVAc, garantindo a sustentabilidade do eletrodo desenvolvido.

Aos professores Ricardo Faccio e Andrés Cuña Suárez da UDELAR, professores Dr. Antonio Marcos Helgueira de Andrade e Dr. Fabiano Bernardi da UFRGS, Prof. Dr. Roberto Hubbler e Dr. Leonardo Moreira dos Santos da PUCRS, pela apoio na realização de análises críticas ao estudo, bem como discussão dos resultados.

À profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti pela oportunidade do desenvolvimento do estudo, orientação e suporte.

Ao prof. Dr. Wladimir Hernandez Flores da UNIPAMPA pela coorientação.

Aos meus colegas do LAPEC pelo auxílio, suporte e aprendizado.

Ao meu noivo, Sérgio Honorina Silva por todo o apoio.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

2 OBJETIVOS 4

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 4

3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO 5

3.1 NANOESTRUTURAS 5

3.2 DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ESTOCAGEM DE ENERGIA 6

3.2.1 Classificação dos DEAEs e diagrama de Ragone 9

3.2.2 Baterias aquosas de íons de sódio (ASIBs) 10

3.3 MECANISMOS DE ESTOCAGEM ELETROQUÍMICA DE ENERGIA 12

3.3.1 Identificação do mecanismo de armazenamento de energia 15

3.4 NIÓBIO E SEUS NIOBATOS EM DEAES 20

3.4.1 Niobato de Sódio 22

3.5 TUNGSTÊNIO E COMPOSTOS EM DEAEs 24

3.5.1 Óxidos de Tungstênio e Aplicações 25

3.5.2 Bronzes de sódio-tungstênio Na_xWO_3 27

3.6 ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO E TUNGSTÊNIO 29

4 METODOLOGIA 32

4.1 SÍNTESE DA PEROVSKITA MISTA DE Nb E W (NWO) 32

4.1.1 Purificação do Oxalato Amoniacal de Nióbio (ANO) 32

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER 33

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG) 33

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) E REFINAMENTO RIETVELD 33

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM CANHÃO DE EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG) 34

4.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS) 34

4.6.1 Avaliação do mecanismo de ativação do NWO 35

4.7 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS) E POTENCIAL ZETA 35

4.8 ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA (UV-VIS DRS) 35

4.9 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS 36

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 39

6 CONCLUSÃO 60

7 TRABALHOS FUTUROS 61

8 REFERÊNCIAS 62

ANEXO 1 – COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO DE TESTE DE TAXA POR CDG DE OUTRA AMOSTRAS DE NWO E CONTROLE (SEM MATERIAL ATIVO) EM 1 M Na_2SO_4 73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de diferentes nanoestruturas por sua dimensionalidade..... 6
Figura 2 – Áreas características de diferentes dispositivos no diagrama de Ragone 9
Figura 3- Perfil de voltametria cíclica (VC) e carga e descarga galvanostática (CDG) de diferentes dispositivos electroquímicos: a) e d) EDLC (capacitor eletroquímico de dupla camada); b) e e)Pseudo capacitor e c) e f) bateria. 18
Figura 4 – Estágios da síntese do NWO, sendo (a) a resina após a secagem, (b) produto da carbonização da resina, (c) o material após a calcinação e (d) a dispersão do sólido em água Milli-Q®..... 39
Figura 5 – NWO seco após as lavagens 40
Figura 6 – TGA e DTG de uma amostra carbonizada da síntese de NWO realizada em atmosfera normal 41
Figura 7 – Espectro FTIR de absorção das amostras NbO carbonizada e calcinada..... 42
Figura 8 – Formação dimérica entre oxalato de nióbio e um grupo amida sendo R1 grupos oxalato e R2 qualquer cadeia orgânica 43
Figura 9 – Comparação do FTIR entre as amostras NWO-1 e 2 carbonizadas e NWO -3 e 4 calcinadas 44
Figura 10 – Comparação do espectro de FTIR entre a amostra NbO-carbonizada e NWO-1 carbonizada..... 44
Figura 11 – Comparação dos espectros de FTIR das amostras NWO-3 calcinada e NbO-2 calcinada..... 45
Figura 12 – (a) difratograma da amostra de NWO de 3 a 120° com um passo de 2Θ = 0,02° e taxa de varredura de 0,5°.min^{-1} e (b) resultado do ajuste entre o padrão simulado e experimental do refinamento Rietveld..... 46
Figura 13 – Micrografia das partículas de NWO em 50kx e 20 kV obtidas por MEV-FEG ... 48
Figura 14 - Histogramas dos (a) maiores e (b) menores diâmetros de Feret das partículas de NWO 48
Figura 15 – Dispersão da intensidade relativa por DLS na amostra de NWO em água 49
Figura 16 – XPS do NWO em (a) espectro de varredura geral, (b) alta resolução na região do Nb 3d e (c) alta resolução na região do W 4f..... 51
Figura 17 – Estrutura cristalina proposta para o NWO ($Na_{0,5}(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$) 52
Figura 18 – (a) Processo de ativação de um eletrodo de NWO em 1 M NaOH em 50 mV.s^{-1} com os ciclos 2, 5, 10 e 13 e (b) eletrodo de NWO antes e após a ativação..... 52

Figura 19 – Espectro de XPS da amostra de NWO sendo (a) visão em amplo espectro, (b) alta resolução na região do Na 1s e (c) alta resolução na região do W 4f e (d) alta resolução na região do Nb 3d 54
Figura 20 – Teste de taxa nas correntes de 200, 300, 400, 500, 1000 e 200 $mA.g^{-1}$ em 1 M Na_2SO_4 de 1 a -0,6 V vs. Ag/AgCl sat. 55
Figura 21 – Análise do processo de estocagem de cargas em 1 M Na_2SO_4 por (a) voltametria cíclicas nas taxas de 50, 20, 10, 5, 2, e 1 $mV.s^{-1}$, (b) contribuição difusiva na voltametria de 10$mV.s^{-1}$ e (c) contribuição difusiva e capacitiva nas taxas de 10, 5, 2 e 1 $mV.s^{-1}$ 57
Figura 22 – Retenção de capacidade do eletrodo em 200 ciclos em 1 M Na_2SO_4 em 500 $mA.g^{-1}$ 57
Figura 23 – Diagrama (a) Nyquist e (b) Bode do NWO em 1 M Na_2SO_4 58
Figura 24 – Espectro de absorção no UV-Vis do NWO 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais aplicados em baterias aquosas de íons de sódio 12
Tabela 2 - Desempenho de eletrodos contendo Nb2O5 em baterias de íons de sódio 22
Tabela 3 – Aplicações de niobatos em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia 24
Tabela 4 – Aplicação do WO_3 como material em DEAEs 27
Tabela 5 – Desempenho de óxidos mistos de Nb e W em dispositivos eletroquímicos de estocagem de energia 30
Tabela 6 – Parâmetros de rede e estatística do método de refinamento Rietveld 46
Tabela 7 – Parâmetros estatísticos da distribuição dos maiores e menores diâmetros de Feret do NWO por FEG-SEM 49
Tabela 8 – Tabela de valores comuns de picos de XPS do Na1s, Na2s e Na2p para compostos possivelmente presentes 54
Tabela 9 – Comparação de desempenho entre materiais distintos estudados para aplicação em BAIS 56

LISTA DE ABREVIATURAS

AB	*Acetylene Black* (Negro de acetileno)
ANO	Oxalato Amoniacal de Nióbio
ASIBs	*Aqueous Sodium-Ion Batteries* (Baterias aquosas de íons de sódio)
BAIS	Baterias Aquosas de Íons de Sódio
CB	*Carbon Black* (Negro de fumo)
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CDG	Carga e Descarga Galvanostática
CMC	Carboximetilcelulose
CNTs	*Carbon Nanotubes* (Nanotubos de carbono)
DEAEs	Dispositivos Eletroquímicos de Armazenamento de Energia
DEC	Carbonato de Dietila
DLS	*Dynamic Light Scattering* (Espalhamento dinâmico de luz)
DMC	Carbonato de Dimetila
DRX	Difração de Raios-X
EC	Carbonato de Etileno
EDLCs	*Electrochemical Double-Layer Capacitors* (Capacitores de dupla camada elétrica)
EIS	*Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Espectroscopia de impedância eletroquímica)
EMC	Carbonato de Etil-metila
FEC	Carbonato de Fluoroetileno
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)
FWHM	*Full Width at Half Maximum* (Largura máxima à meia altura)
GOF	*Goodness of fit* (Qualidade do ajuste)
KB	*Ketjenblack*
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LCO	Lítio Óxido de Cobalto (LiCoO2)
LFP	Lítio Fosfato de Ferro (LiFePO4)
LiAc	Acetato de Lítio
LIB	*Lithium-Ion Battery* (Baterias de íons de lítio)
MA	Material Ativo
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo
NaAC	Acetato de Sódio

NASICON	*Sodium Superionic Conductors*
NCA	Níquel Cobalto Alumínio
NMC	Níquel Manganês Cobalto
NMP	N-metil Pirrolidona
Nobs	Número de observações
Nvar	Número de Variáveis
NW / NR	*Nanowires* (Nanofios) / *Nanorods* (Nanobastões)
NWO	Perovskita mista de Nb e W sintetizada ($Na_x(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$)
PAA	Ácido Poliacrílico
PBA	*Prussian Blue Analogues* (Análogos de Azul da Prússia)
PTFE	Poli(Tetrafluoretileno)
PVAc	Poliacetato de Vinila
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SHE	*Standard Hydrogen Electrode* (Eletrodo Padrão de Hidrogênio)
UHV	*Ultra-High Vacuum* (Ultra alto vácuo)
UV-Vis DRS	Espectroscopia por Refletância Difusa no UV-Vis
VC	Voltametria Cíclica
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X
ZnAC	Acetato de Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do eletrodo	cm^2
b	Coeficiente da relação entre corrente e velocidade de varredura	—
C	Capacidade de armazenamento de carga	mAh.g−1
Cdc	Capacitância de dupla camada	F
D	Difusividade do íon	$cm^2.s^{-1}$
d	Distância da separação de cargas	m
Eb	Energia do bandgap	eV
F	Constante de Faraday (96.485 $C.mol^{-1}$)	$C.mol^{-1}$
h	Constante de Planck	J.s
I	Corrente elétrica medida	A ou mA
i	Densidade de corrente	$mA.g^{-1}$ ou $A.g^{-1}$
Ip	Corrente de pico	A
k1,k2	Coeficientes de contribuição capacitiva e difusiva	—
ld	Comprimento da difusão	m
M	Massa molar	$g.mol^{-1}$
ne	Número total de elétrons transportados	—
Q	Quantidade de carga elétrica	C (Coulomb)
R	Refletância mensurada	—
td	Tempo de descarga ou de difusão	s
v	Velocidade (taxa) de varredura	$V.s^{-1}$ ou $mV.s^{-1}$
V	Potencial elétrico ou diferença de potencial	V
xd	Fração de contribuição difusiva	—
ε0	Constante dielétrica do vácuo	$F.m^{-1}$
εe	Constante dielétrica do eletrólito	—
λ	Comprimento de onda	nm ou A˚
ν	Frequência da onda eletromagnética	Hz
2θ	Ângulo de difração de Bragg	graus (°)

RESUMO

Com o agravamento das mudanças climáticas, o armazenamento de energias renováveis tornou-se uma urgência global. Embora as baterias de íons de lítio dominem o mercado devido à sua cadeia produtiva consolidada, limitações de segurança e impactos socioambientais restringem sua aplicação em sistemas de larga escala. Nesse cenário, as baterias aquosas de íons de sódio (BAIS) surgem como uma alternativa promissora, utilizando um elemento significativamente mais abundante, acessível e solvente não combustível. Contudo, o desenvolvimento dessa tecnologia ainda enfrenta desafios: A necessidade de materiais de eletrodo capazes de acomodar o raio iônico do Na^+, que é 1,34 vezes maior que o do Li^+, além de exigir estabilidade em meio aquoso e processos de síntese de baixo impacto ambiental. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma nova perovskita mista, $Na_x(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$ (NWO), obtida através de uma rota de síntese verde baseada em colágeno. Análises de DRX com refinamento Rietveld confirmaram a eficácia do método, produzindo um material com pureza superior a 96%. Imagens de MEV-FEG revelaram uma morfologia nanoestruturada, com mais de 50% das estruturas apresentando ao menos uma dimensão inferior a 100 nm. A análise de XPS verificou a estabilidade dos estados de oxidação Nb^{5+} e W^{6+}, indicando a presença de vacâncias de sódio e permitindo propor a estequiometria $Na_{0,5}(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$.O material apresentou um band-gap de 3,04 eV, uma redução de 10,6% em relação ao $NaNbO_3$ puro. Em ensaios eletroquímicos (1 M Na_2SO_4), o eletrodo alcançou uma capacidade de descarga de 148,2 $mAh.g^{-1}$ a 0,2 $A.g^{-1}$. Foram identificados indícios fortes de um mecanismo pseudocapacitivo por intercalação, com contribuição difusional de 71,4%. A estabilidade cíclica foi demonstrada pela retenção de capacidade de 114% após 200 ciclos a 500 $mA.g^{-1}$. Os resultados indicam que o NWO é um candidato promissor para cátodos de BAIS, aliando sustentabilidade desde a concepção até a aplicação final.

Palavras-chave: Síntese verde; Perovskita mista; Nióbio; Tungstênio; Baterias aquosas de sódio.

ABSTRACT

With the intensification of climate change, storing energy from renewable sources has become a global urgency. Although lithium-ion batteries dominate the market due to their consolidated production chains, safety limitations and socio-environmental impacts restrict their application in large-scale systems. In this scenario, Aqueous Sodium-Ion Batteries (ASIBs) emerge as a promising alternative, utilizing a significantly more abundant and accessible element along with non-combustible solvents. However, the development of this technology still faces challenges: the need for electrode materials capable of accommodating the Na^+ ionic radius - which is 1.34 times larger than that of Li^+ - while requiring stability in aqueous media and low environmental-impact synthesis processes. This work presents the development of a novel mixed perovskite, $Na_x(Nb_{0.5}W_{0.5})O_3$ (NWO), obtained through a green synthesis route based on collagen. XRD analysis with Rietveld refinement confirmed the effectiveness of the method, producing a material with purity exceeding 96%. FEG-SEM imaging revealed a nanostructured morphology, with over 50% of the structures featuring at least one dimension below 100 nm. XPS analysis verified the stability of the Nb^{5+} and W^{6+} oxidation states, indicating the presence of sodium vacancies and allowing the proposal of the stoichiometry $Na_{0.5}(Nb_{0.5}W_{0.5})O_3$. The material exhibited a band-gap of 3.04 eV, a 10.6% reduction compared to pure $NaNbO_3$. In electrochemical assays (1 M Na_2SO_4), the electrode achieved a discharge capacity of 148.2 $mAh.g^{-1}$ at 0.2 $A.g^{-1}$. Strong evidence of a pseudocapacitive mechanism with a diffusional contribution of 71.4% was identified. Cycling stability was demonstrated by a capacity retention of 114% after 200 cycles at 500 $mA.g^{-1}$. These results indicate that NWO is a promising candidate for ASIB cathodes, combining sustainability from conception to final application.

Keywords: Green synthesis; Mixed perovskite; Niobium; Tungsten; Aqueous sodium batteries.

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes motores das mudanças climáticas é o aquecimento global. Fato causado pelo aumento da concentração de gases do efeito estufa desde a ascensão da revolução industrial (1,2). Por mais que as consequências em 2026 já sejam um fato cotidiano, o mundo ainda depende de fontes fósseis para o fornecimento de energia elétrica. Segundo a Agência Internacional de Energia (2023)(3), cerca de 60% da matriz elétrica global é de geração fóssil, sendo maior parte representada por usinas movidas a carvão. No entanto, quando avaliado, o Brasil se destaca por apresentar uma matriz altamente renovável, representando 88,2% de toda energia elétrica produzida (4), sendo um destaque mundial.

No entanto, ao tempo que a sustentabilidade seja um apelo às fontes renováveis, a sua viabilidade depende de um ponto crucial, a sua constância. Tanto solar, como eólica e hidráulica dependem de recursos que, ainda mais em um contexto de mudanças climáticas, são inconstantes (5,6). Uma das grandes formas cotadas para a resolução do problema é a utilização de sistemas de baterias para o armazenamento de excedente para momentos de baixa produção (7,8). Mas, por mais que a solução pareça ser trivial, a utilização de baterias de íons de lítio em sistemas de armazenamento em larga escala é um grande desafio.

De forma geral, as baterias de íons de lítio (LIB) são constituídas por eletrodos e um separador embebidos em um solvente orgânico contendo sais de lítio, como o $LiPF_6$. Embora a utilização desses sistemas seja comum e relativamente segura em aplicações portáteis, sua implementação em sistemas estacionários gera preocupações. O colapso térmico desses dispositivos, amplamente conhecido como "*Thermal Runaway*" (9,10,11), consiste em um ciclo de reações exotérmicas autossustentadas desencadeadas pelo estresse térmico do sistema. Tal fenômeno está intrinsecamente ligado à própria constituição do dispositivo, que pode acumular lítio metálico (altamente reativo) em um ambiente rico em combustível (o eletrólito orgânico) (9). Devido à alta densidade de células, um incêndio poderia gerar consequências em cadeia, sendo de difícil extinção e liberando gases extremamente tóxicos, como o fluoreto de hidrogênio (HF) (12).

Além dos aspectos de segurança, a viabilidade econômica permanece um desafio. Tais sistemas sofrem degradação constante, o que frequentemente exige o superdimensionamento do conjunto de células em projetos de longa duração (13,14,15). Em termos de sustentabilidade, os materiais constituintes demandariam uma cadeia de reciclagem que, atualmente, ainda é

incipiente (16,17,18). É motivado por esses fatores: segurança, toxicidade e sustentabilidade, que existe um esforço global pelo desenvolvimento de Dispositivos Eletroquímicos de Armazenamento de Energia (DEAEs) baseados em eletrólitos aquosos e íons de sódio (BAIS).

O sódio é mais de 1000 vezes mais abundante que o lítio, além de ter uma extração facilitada(8). No entanto, no aspecto eletroquímico, o íon demanda exigências mais complexas. Enquanto o raio iônico do Li^+ é de 76 pm o Na^+ apresenta 106pm. Com maior dimensão, o íon tende a apresentar maior resistência à difusão que o lítio em sistemas tradicionais (19,20). Tendo em vista tais pontos, novas classes de estruturas foram desenvolvidas e apresentam características promissoras. Atualmente, os principais candidatos para cátodos em BAIS são os fosfatos de vanádio tipo NASICON (V NASICON) (21,22), os análogos de azul da prússia (PBA) (23,24,25,26) e os óxidos de manganês (MnO) (27,28,29,30). Cada um com seus benefícios e problemáticas.

Por mais que os compostos de vanádio apresentem boas capacidades, estabilidade térmica e uma janela de potenciais grande, estes tendem a sofrer com o elevado valor do vanádio bem como possíveis efeitos tóxicos relacionados a compostos do metal (31). Outra classe que vem demonstrando desempenho elevado são os análogos de azul da prússia. Com síntese simples, estruturas de canais abertos, o grupo tende a apresentar bom desempenho na difusão do sódio, mesmo em densidades de corrente elevadas. No entanto, considerando sua rede tridimensional de ferrocianetos, esta tende a angariar moléculas de água estruturais que limitam a aplicação em muitos ciclos (32,33). Por fim, os óxidos de manganês também apresentam um bom desempenho em elevadas taxas além um dos custos mais baixos dentre outros membros do grupo. Mas por conta do efeito Jahn-Teller[1] estrutural e dissolução dos núcleos metálicos em meio aquoso, os MnOs apresentam uma baixa vida útil em ciclos (35,36). Mas um problema que permeia todos os sistemas aquosos é a sua capacidade limitada, dado o limite de estabilidade da água. Desta maneira, um dos grandes objetivos do campo de estudo é a obtenção de um material com estabilidade estrutural, acessível, baixa toxicidade e capacidade elevada.

Dentre os óxidos de metais de transição, o trióxido de tungstênio (WO_3) é um dos materiais que apresentam a maior capacidade em baterias de íons de lítio. Grande parte dos estudos dedicam tal desempenho devido à possibilidade do material realizar transições multieletrônicas (37). Além disso, dependendo da rota sintética, a estrutura cristalina tende a se organizar de forma a consolidar túneis que permitem a difusão de íons com relativa

[1] O efeito Jahn-Teller consiste em uma distorção cristalográfica espontânea em centros de metais de transição para minimizar a energia do sistema. (34)

facilidade(38). No entanto, o material sofre com efeitos estruturais que tendem a limitar o desempenho a 100 ciclos (39,40,41,42). Outra estrutura que apresentou propriedades interessantes em sistemas de íons de lítio são os óxidos de nióbio. Tais materiais são conhecidos por um mecanismo de estocagem de cargas chamado pseudocapacitância por intercalação (43,44). Em base, o material tem capacidade de realizar a intercalação de íons apresentando uma rápida transição eletrônica do núcleo metálico. Esse fato leva à estrutura ter uma elevada estabilidade. Em vista de tais propriedades, a união do tungstênio ao nióbio em um sistema único poderia gerar um grande candidato para aplicação em DEAEs. Considerando a possibilidade de desenvolver um material para cátodo, era de suma importância que o material em sua estrutura original contenha o íon intercalado e que este fosse passível de retirada com a aplicação de correntes anódicas. Dois materiais de nióbio e tungstênio com tais propriedades são o niobato de sódio ($NaNbO_3$) e o bronze de sódio-tungstênio ($NaWO_3$).

Tendo em vista o contexto ambiental atual, as características de materiais e as hipóteses levantadas, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma perovskita mista de nióbio e tungstênio para aplicação em eletrodos de baterias aquosas de íons de sódio, a partir de uma síntese verde.

2 OBJETIVOS

O presente estudo visa desenvolver, por meio de rota química sustentável, uma nova perovskita mista de nióbio e tungstênio ($Na_x(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$), para aplicação como eletrodo ativo em Dispositivos Eletroquímicos de Armazenamento de Energia (DEAEs) baseados em eletrólitos aquosos e íons de sódio.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter óxidos mistos nanoestruturados de Nb e W, com elevado grau de pureza, a partir de uma rota verde baseada em uma matriz de colágeno;
- Determinar a morfologia e a dimensionalidade do material;
- Validar o arranjo cristalino e a pureza de fases;
- Investigar a estequiometria e estados de oxidação superficiais;
- Avaliar propriedades óticas e eletrônicas do material;
- Avaliar o desempenho do novo material desenvolvido como um eletrodo para dispositivos eletroquímicos aquosos de armazenamento de energia à base de íons de sódio.

3 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

3.1 NANOESTRUTURAS

Uma nanoestrutura é qualquer objeto que apresente em ao menos de uma dimensão o tamanho igual ou inferior a 100 nm. No entanto, o conceito estático pode apresentar aplicabilidade limitada, uma vez que a síntese de materiais pode gerar uma distribuição de diversos diâmetros. Dessa forma, a Agência Europeia do Meio Ambiente (2022) (45) definiu que, em uma amostra dispersa, um material é considerado nanoestruturado se ao menos 50% da amostra, em quantidade, apresentar ao menos uma dimensão em escala nanométrica(≤100 nm).

Nanopartículas podem apresentar diferentes arranjos e morfologias que conferem distintas aplicações. De forma geral, estas são classificadas conforme o número de dimensões maiores que 100 nm (46,47) (Figura 1). O primeiro grupo são as estruturas 0D, ou seja, que apresentam todas as dimensões em escala nanométrica. Estas, em específico, chamadas de nanopartículas (46). De forma mais recente, tal arranjo é um dos mais comuns observados no cotidiano das pessoas, como em televisores Q-LED (pontos quânticos) (48,49) e protetores solares (TiO_2)(50).

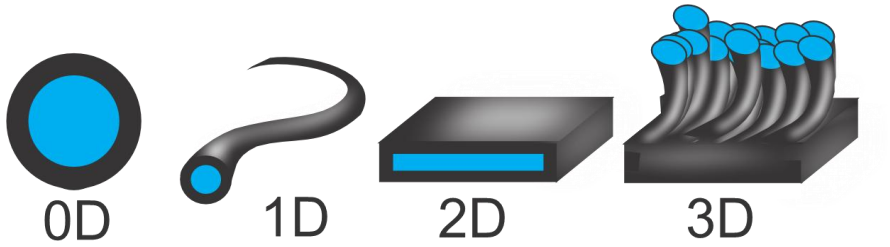
Estruturas 1d são aquelas que apresentam uma de suas dimensões superiores a 100 nm. Denominações comuns para tais morfologias são, os nanofios, nanofibras, nanobastões, e nanofitas (46). Deste grupo, o representante mais comum são os nanotubos de carbono (51,52). Já, nanoestruturas 2d, como a denominação indica, apresentam duas dimensões superiores a 100 nm. Desta maneira, a morfologia tende a se apresentar na forma de placas isoladas (53,54). Um bom exemplo do grupo é o próprio grafeno. Quanto ao arranjo 3d, este se diferencia dos demais. Neste caso, a dimensionalidade é baseada em uma estrutura macro (>100 nm) constituída pela união de outras nanoestruturas (0, 1 e 2d) (46).

Dentro do campo do desenvolvimento de materiais para aplicação em dispositivos de armazenamento eletroquímico de energia, a nanoengenharia vem desempenhando um papel de grande relevância. Um material que em um estado macro pode apresentar uma elevada resistência química, quando em nano-escala, pode se tornar extremamente reativo (55). Uma primeira aproximação da causa de tal comportamento é o aumento da área superficial. Num contexto de desenvolvimento de materiais para aplicação em capacitores de dupla camada eletroquímica, a área da interface eletrólito/eletrodo está diretamente ligada à quantidade de

energia que pode ser armazenada (56,57). Além disso, muitos estudos vêm demonstrando que em materiais que dependem da introdução e remoção de íons em seu arranjo cristalino, a redução de dimensões leva a um caminho de difusão menor. Por consequência, a velocidade com que os portadores de carga transitam no material se torna superior, além de reduzir o número de íons que se confinam no processo(58).

Por mais que já existam aplicações práticas e comerciais de tecnologias que usam nanomateriais, a síntese, caracterização e aplicação destas ainda é um campo aquecido no meio científico.

Figura 1 – Classificação de diferentes nanoestruturas por sua dimensionalidade



Fonte: O autor.

3.2 DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS DE ESTOCAGEM DE ENERGIA

Um dispositivo eletroquímico é todo aquele cujo princípio de funcionamento é baseado em reações químicas mediadas pela aplicação de eletricidade. Exemplos mais comuns no cotidiano são as baterias e pilhas, no entanto, o universo da eletroquímica engloba muito mais aplicações, desde sensores até eletro-conversão de substâncias. Na perspectiva do armazenamento de energia, a eletroquímica entra em contato direto com a engenharia de materiais. Propriedades como área superficial, condutividade iônica e eletrônica e estabilidade estrutural, são requisitos os quais devem ser avaliados.

Pilhas, ou também conhecidas como dispositivos primários, têm como principal característica sua vida útil unívoca, sem reutilização. O princípio deste sistema é a reação redox entre dois materiais com potenciais de oxidação e redução distintos(8). No entanto, para o correto funcionamento, dependem de determinados componentes cuja união é chamada de célula eletroquímica. Tal organização se dá pela junção de dois eletrodos em uma solução eletrolítica.

Por mais que exista uma configuração base, o design de dispositivos atuais pode se diferenciar. Nas pilhas, um dos sistemas mais comuns de serem encontrados nas gôndolas de mercados são as células do tipo AA, chamadas de pilhas alcalinas. O design de tais dispositivos é constituído por um invólucro externo de zinco atua como um ânodo e uma pasta de dióxido de manganês (cátodo) embebido em uma solução alcalina de KOH (eletrólito) (8). Além deste sistema, existem outros como de zinco-carbono e lítio, mas utilizadas em aplicações mais específicas como em relógios ou em circuitos internos de computadores. Para além do arranjo em bastões, existem outras configurações, como as células-moeda, usadas com base na necessidade de capacidade e espaço ocupado (59,8).

A principal característica dos dispositivos secundários é a possibilidade de serem recarregados após descarregados. Ou seja, com sua vida útil definida em ciclos. O exemplo mais clássico desta classe são as baterias. De forma recente, o desenvolvimento de dispositivos recarregáveis vem sendo um dos grandes motores da transição energética, possibilitando, até o momento, a viabilidade econômica do desenvolvimento de automóveis elétricos (60). O grupo das baterias é diverso. Cada segmento é definido com base no design, eletrólito e íons utilizados. A célula mais tradicional e uma das primeiras a ser desenvolvida são as baterias de chumbo-ácido, amplamente utilizadas em veículos e certos sistemas de armazenamento estacionário (como *no-breaks*) (61). Com a evolução tecnológica, a necessidade do desenvolvimento de dispositivos portáteis induziu a criação das baterias de Níquel-Cádmio. Eram muito mais compactas, entregavam uma boa quantidade de cargas e boa estabilidade térmica. No entanto, a presença de cádmio na composição era um grande problema. Por ser um metal altamente tóxico, levava a grandes desafios de segurança e disposição final dos dispositivos. Além disso, estas sofriam com um efeito memória, onde se o dispositivo fosse recarregado sem que toda a carga fosse consumida, a capacidade da bateria se deteriorava rapidamente. Por estes fatos, atualmente, a utilização de tal tecnologia é proibida ou tem o uso restrito em diversos países. Após, como alternativa, surgiram os sistemas de níquel metal hidreto (NiMH), que substituíam o cádmio e conferiam uma maior segurança (62).

A última revolução do campo que obteve aplicação em escala global foram as células de lítio. Tal descoberta vem de uma nova percepção do mecanismo de estocagem de cargas. Ao invés da célula depender de um mecanismo de oxidação e redeposição de um metal, foi observada a capacidade de certos materiais serem suscetíveis à formação de ligas ou intercalarem íons de forma reversível[2] (63,64). Exemplos de materiais com tais capacidades

[2] Processo de inserção e remoção de íons de íons de forma reversível em uma estrutura cristalina.

são o $LiCoO_2$ (Lítio óxido de cobalto, LCO), $LiFePO_4$ (Lítio fosfato de ferro, LFP), níquel cobalto alumínio (NCA) e níquel manganês cobalto (NMC) (64,65). Cada um dos sistemas tem sua especificidade. Enquanto alguns apresentam uma capacidade superior, outros demonstram maior estabilidade.

Além dos sistemas de alta densidade de energia, existem os dispositivos eletroquímicos de armazenamento de carga de alta potência, os supercapacitores. Diferentemente das baterias, estes tendem a apresentar uma baixa capacidade energética, mas entregam esta energia de maneira rápida (66). Características que são necessárias aos materiais de eletrodos desta classe devem conter uma das seguintes características: alta área superficial, reações redox rápidas na superfície e rápida difusão iônica na estrutura (67). Dentro do primeiro critério, se destacam os carvões ativados (68). Considerados um dos materiais com maior área superficial do mercado, permitem um elevado armazenamento eletroestático em maior parte da superfície. Outros materiais conhecidos por reações redox rápidas é o óxido de rutênio (RuO_2), que quando com uma elevada área superficial consegue entregar uma elevada capacitância (Farads por grama, $F.g^{-1}$) (67). Por fim, na classe de materiais de intercalação rápida se destaca o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (67).

Por mais que existam diversas tecnologias consolidadas, o universo do armazenamento de energia carece de melhorias de sustentabilidade e segurança. No caso das baterias primárias, estas apresentam um uso limitado e devem ser descartadas de forma extremamente controlada para evitar impactos deletérios ao meio ambiente (8). Sistemas secundários já apresentam a vantagem de uma vida útil maior, mas dependem de materiais associados a relevantes problemas socioambientais e de segurança. Como o eletrólito de tais sistemas tende a ser orgânico e ter a presença de um metal extremamente reativo ao ar (Lítio), incêndios gerados são de difícil controle (69). Por fim, os supercapacitores têm a vantagem de utilizar em muitos casos o carvão ativado, no entanto, em muitas formas, utiliza eletrólitos ácidos ou contendo lítio para o máximo desempenho, sendo um entrave de segurança e sustentabilidade.

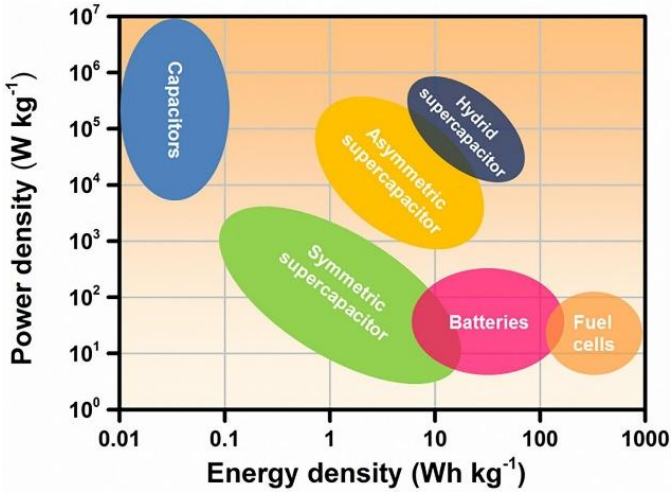
Desta maneira, o campo do armazenamento eletroquímico de energia é um campo extremamente ativo no campo científico. O primeiro grande objetivo tem relação com a sustentabilidade de tais sistemas. As tecnologias atuais, para apresentar uma eficiência elevada e uma boa vida útil, ainda dependem da utilização do lítio como íon principal. Logo, um dos campos de pesquisa é o desenvolvimento de materiais que usem como portador de carga íons cuja extração apresenta um menor impacto ambiental e sejam mais disponíveis, como o sódio e o potássio. Além dos íons, outra busca é pela utilização de eletrólitos em base aquosa. Tal fato

é relevante pois a presença da água limita a possibilidade de o sistema entrar em combustão, levando a problemas de segurança muito menores.

3.2.1 Classificação dos DEAEs e diagrama de Ragone

Nos DEAEs, a diferenciação das classes pode ser definida pela quantidade de energia e potência desenvolvida por unidade de massa de um determinado sistema. Desta maneira D.V. Ragone em 1968 (70) publicou um artigo em que revisava as tecnologias existentes em baterias para aplicações em carros, gerando pela primeira vez um diagrama que relacionava a energia específica ($Wh.kg^{-1}$), no eixo x, com a potência específica ($W.kg^{-1}$), no eixo y. Na Figura 2 é possível verificar o diagrama de Ragone onde existem áreas que representam valores comuns para dispositivos distintos. Dentre os dispositivos com maior densidade de energia estão as células combustíveis, seguidas pelas baterias. Já, no quesito potência, os capacitores e supercapacitores dominam. É interessante notar que existe uma tendência geral nestes dispositivos que é uma relação inversa entre potência e capacidade. Além dos extremos, o comportamento intermediário tem relação com sistemas chamados híbridos (71), comumente relacionados pela associação entre materiais de supercapacitores com de baterias em uma mesma célula. No entanto, tal comportamento não é restrito à combinação de materiais distintos, pois certas estruturas podem apresentar comportamento híbrido.

Figura 2 – Áreas características de diferentes dispositivos no diagrama de Ragone



Reproduzido de Progress in Materials Science, Vol. 130, Xudong Liu et al., Tungsten oxide-based nanomaterials for supercapacitors: Mechanism, fabrication, characterization, multifunctionality, and electrochemical performance, Página 100978, Copyright (2022), com permissão da Elsevier.

Fonte: Liu et al. (2022) (72).

3.2.2 Baterias aquosas de íons de sódio (ASIBs)

Uma bateria aquosa de íons de sódio, do inglês *aqueous sodium-ion battery* (ASIBs), é um dispositivo secundário que utiliza o Na^+ como principal portador de carga e água como solvente do eletrólito. Diferentemente das baterias de íons de lítio (LIBs), ainda não é uma tecnologia consolidada e ainda carece de desenvolvimento.

A maturidade das LIBs está diretamente relacionada a maior facilidade que o íon tem de se inserir em uma variedade de materiais. Enquanto o Li^+ apresenta um raio iônico de 76 pm o Na^+ tem de 106 pm (19). Como a difusividade de um íon é inversamente proporcional ao tamanho dele, a intercalação do íon já se torna naturalmente dificultosa. Além disso, materiais utilizados para íons de lítio não são diretamente intercambiáveis para íons de sódio. Tal fato se deve ao tamanho dos sítios de acomodação que podem ser menores, com o Na^+ dependendo de uma adaptação estrutural suficiente para o seu tamanho maior (19).

Outro ponto relevante no aspecto do desenvolvimento de tais dispositivos é o próprio eletrólito. Em LIBs é muito comum a utilização de solventes orgânicos como carbonato de etileno (EC), dietil carbonato (DEC), dimetil carbonato DMC e afins (64). Dessa forma, como o eletrólito tende a ter uma janela de estabilidade em uma faixa maior de potenciais, muitos materiais conseguem atingir os potenciais necessários para intercalação ou deintercalação do íon. Já, em sistemas aquosos, a janela de potencial é extremamente limitada. Enquanto em meios orgânicos uma célula pode facilmente chegar a mais de 4 V, em água este é limitado termodinamicamente a 1,23 V (73). Tal fato de deve ao processo de decomposição do próprio solvente em O_2 e H_2, reações parasitas que degradam a eficiência global sistema. Desta maneira, novas classes de materiais foram desenvolvidas de forma a contornar estes problemas, fosfatos de vanádio tipo NASICONs (*Sodium superionic conductors*), os análogos de azul da prússia (PBAs) e os óxidos de manganês (MnOs).

Dentre os grupos, o mais estudado são os fosfatos de vanádio com estrutura tipo NASICON. Como o próprio nome indica, tal classe apresenta uma estrutura com túneis suficientemente grande para a difusão do sódio. Por exemplo, no estudo de Zikri et al. (2025) (21), foi desenvolvida uma estrutura em que foram adicionados titânio e manganês $Na_3VMn_{0,5}Ti_{0,5}(PO_4)_3$. Um dos principais objetivos do estudo era a substituição do vanádio por elementos de menor toxicidade, além da concepção da estrutura através de *machine learning*. Outro exemplo de estrutura foi a desenvolvida por Jian et al. (2025) (22), onde parte do vanádio foi substituída por Cr resultando na estequiometria $Na_3V_{1,3}Cr_{0,7}(PO_4)_3$. Segundo o estudo, a

presença do cromo de menor raio iônio atuou positivamente na estabilidade estrutural do material, levando à uma retenção de 74,8% da capacidade inicial após 5000 ciclos a 5 $A.g^{-1}$.

Já os análogos de azul da prússia são estruturas inorgânicas de estequiometria usual $A_xM[M'(CN)_6]_y.nH_2O$. No sítio A normalmente são encontrados cátions como Na^+, Li^+ e K^+. No M, comumente é associado ao Fe, mas podendo ser uma junção com outros metais de transição. O interesse na estrutura vem da formação de arranjos tridimensionais que geram túneis passíveis da permeação de íons como o sódio além de sítios redox dos núcleos metálicos (74). Tendo em vista tais características, Ye et al. (2025) (23) se aprofundaram no estudo de PBAs a base de manganês. Segundo os autores, por mais que tais estruturas possam demonstrar uma grande capacidade, elas sofrem do efeito Jahn-Teller, perdendo seus núcleos metálicos por dissolução. Desta forma, o estudo se voltou a formação de uma estrutura do tipo *core-shell* pela cobertura do material com hexacianoferrato de níquel. Como resultado, foi observada uma retenção de 97,6% da capacidade inicial em 1 $A.g^{-1}$ após 200 ciclos. Por mais que tendem a apresentar desempenhos satisfatórios, um dos grandes defeitos dessa classe de materiais é a incorporação de água estrutural, levando a inativação de seus sítios ativos.

Por fim, outra classe promissora são os óxidos de manganês e suas variações. Em comparação com os outros grupos, este se destaca pelo desempenho em altas correntes. Como exemplo pode ser citado o estudo de Boichuk et al. (2025) (27), onde foi desenvolvida uma estrutura de estequiometria $NaMnO_2$. No trabalho foram avaliados diferentes eletrólitos aquosos de íons de sódio. No caso do sulfato de sódio (Na_2SO_4) a amostra apresentou uma capacidade de 102 $mAh.g^{-1}$ em 1 $A.g^{-1}$, uma densidade de corrente elevada dado o desempenho. Já no caso de Rakočević et al. (2025) (28), nanobastões de $Na_{0,54}MnO_2$ foram obtidos. Neste estudo foi utilizado $NaNO_3$ saturado como eletrólito e demonstrando também capacidades elevadas dada a corrente utilizada (72,6 $mAh.g^{-1}$ em 1 $A.g^{-1}$). Por mais que apresentem facilidade na estocagem de cargas, estes sistemas tendem a sofrer com uma forte dissolução dos íons metálicos no meio, levando a uma vida útil inferior. Na Tabela 1 estão dispostos estudos recentes envolvendo as classes discutidas.

Tabela 1 – Materiais aplicados em baterias aquosas de íons de sódio

Material	Classe	Eletrólito	Capacidade ($mAh.g^{-1}$)	Corrente ($A.g^{-1}$)	Ciclos/Ret(%)	Ano	Ref.
$Na_3VMn_{0.5}Ti_{0.5}(PO_4)_3$	V NASICON	2M NaAc + 1 M ZnAC	59,6, 55,9, 51,1, 48,7, 45,8, 38,1, 23,4, 17,4 e 11.5	0,02, 0,04, 0,1, 0,14, 0,2, 0,4, 1, 1,4 e 2	400/70,6%	2025	(21)
$NaMnO_2$	MnOs	1 M Na_2SO_4	102, 94, 90, 90, 83 e 80	1, 2, 3, 4 e 5	100/96%	2025	(27)
$Na_3V_{1,3}Cr_{0,7}(PO_4)_3$@C ($NV_{1,3}Cr_{0,7}P$)	V NASICON	1 M Na_2SO_4	61, 59, 58, 56, 55, 52, 48	0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 e 10	5000/74,8%	2025	(22)
$Na_{0,54}MnO_2$	MnOs	Sat. $NaNO_3$	72,6, 66,8 e 57,5	1, 2 e 5	-	2025	(28)
MnPBA@NiHCF	PBAs	1 M NaCl	70,8, 65,5, 60,9, 54,9, 51,1, 49,6, 47,6 e 45,2	0,5, 1, 2, 5, 8, 10, 12 e 15	20000/95,3%	2025	(23)
$Na_{1,88}Mn[Fe(CN)_6]_{0,97}$	PBAs	17,0 M $NaClO_4$ + 0,33 M $Na_4Fe(CN)_6$	180, 112, 72 e 49	0,1, 0,2, 0,5 e 1	800/62%	2025	(24)
$Na_{0,71}\,MnO_2{\cdot}0,15H_2O$	MnOs	1 M Na_2SO_4	176	0,2	60000/90,5%	2025	(29)
Ni@FeHCF-X	PBAs	1 M Na_2SO_4	75, 56, 42, 36 e 32	0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5	200/42,16%	2024	(25)
$Na_{0,16}Ba_{0,08}Mn_{0,92}O_2{\cdot}0,5H_2O$	MnOs	17,0 M $NaClO_4$	117,2, 99,9, 92,4, 85,5, 77,8, 65,3 e 53,1	0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 e 10	10000/102%	2024	(30)
$Na_{1,36}Ni_{0,4}Fe_{0,15}Co_{0,15}Mn_{0,15}Cu_{0,15}[Fe(CN)_6]$	PBAs	17,0 M $NaClO_4$	118,6, 109,8, 103,2, 87,4, 72,6, 57,7 e 46,3	0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 e 5	1800/81,2%	2024	(26)

PBA – Análogos de azul da prússia; MnOs – Óxidos de manganês; V NASICON – Condutores sólidos de íons de sódio a base de fosfato de vanádio

Fonte: O autor.

3.3 MECANISMOS DE ESTOCAGEM ELETROQUÍMICA DE ENERGIA

Tanto baterias como supercapacitores são dispositivos de armazenamentos de energia que utilizam como princípio de funcionamento reações e interações eletroquímicas. No entanto, enquanto as baterias garantem o fornecimento contínuo de carga por um extenso período de tempo, os supercapacitores são uma fonte de cargas rápida, entregando uma elevada potência, mas por períodos menores (75). Tal diferença se deve ao fato do mecanismo de transferência de cargas em seus eletrodos serem distintos, propriedade que é intrínseca ao material e a morfologia aplicada (76). Desta forma, a compreensão dos diferentes processos de estocagem de energia em sistemas eletroquímicos é essencial para a engenharia de novos materiais.

Em eletrodos de sistemas eletroquímicos, o mecanismo com o qual os íons vão interagir com o material podem ser divididos em dois grandes grupos, não faradaicos ou faradaicos (76). No primeiro, a interação do íon no eletrólito não leva a reações redox sobre a superfície do eletrodo, ou seja, não existe uma transferência de elétrons que possibilite a redução ou oxidação de uma espécie eletroativa. Portanto, a estocagem de energia ocorre pelo rearranjo de íons na interface entre o material e o eletrólito, formando o que é chamado de dupla camada elétrica, uma interação puramente eletrostática. Por isso, materiais em que tal processo rege o armazenamento de eletricidade são chamados de capacitores eletroquímicos de dupla camada, em inglês, EDLCs (75). Como a interação de cargas nesses eletrodos são inerentemente superficiais, materiais com elevadas áreas específicas tendem a demonstrar tal comportamento. Bons exemplos são estruturas carbonáceas como carvões ativados (8,77), nanotubos de carbono (78,79,80) e grafeno (81,82).

Em contrapartida, processos faradaicos são aqueles em que ocorre a transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e o eletrólito, fazendo com que a carga consumida seja proporcional aos produtos reduzidos ou oxidados. Neste caso, a transferência de cargas deixa de ser somente superficial, mas também pode apresentar características difusivas. Desta maneira, fazendo com que surjam dois subgrupos, as baterias e os pseudocapacitores(76). Baterias são sistemas amplamente utilizados para a estocagem de energia em dispositivos móveis. Isso se deve ao fato de demonstraram elevada densidade energética com tempos de descarga que vão de minutos até horas. Esta propriedade tem relação à forma com que os íons interagem com o eletrodo, se tratando de um processo em 3 dimensões que leva à modificações estruturais e químicas do material. Nestes materiais, a intercalação de íons é limitada pela difusividade das espécies eletroativas no sólido, fazendo com que seja um processo lento. Dadas as grandes mudanças que ocorrem no mecanismo, tais sistemas tendem a apresentar uma baixa vida útil, sofrendo com reações irreversíveis nos ciclos de carga e descarga. Exemplo de material que apresenta a característica de bateria é o $LiCoO_2$ (76,83).

Semelhantemente aos EDLCs, pseudocapacitores também tem a característica de estocagem de cargas de forma bidimensional. No entanto, pelo fato de ocorrer a intercalação de íons bem como processos redox no material, este acaba por não ter uma interação puramente eletrostática, sendo uma junção entre processos não faradaicos e faradaicos. Devido a tal propriedade, os materiais do grupo tendem a demonstrar capacitâncias muitas vezes maiores que os regidos por dupla camada eletroquímica (67). Além disso, comparado às baterias, a transferência de carga é rápida e regida por processos altamente reversíveis. Dada a diversidade

de interações que ocorre nesses sistemas, existem formas distintas nas quais a pseudocapacitância pode se manifestar por adsorção, reações redox e intercalação (75,67).

No primeiro caso, a polarização da superfície de um material induz a formação de uma monocamada de átomos por adsorção, sendo um processo em que ocorre transferência de cargas, diferentemente de EDLCs. Outra particularidade é a observação somente em potenciais abaixo do necessário para a redução da espécie eletroquimicamente ativa em massa, além da limitação à extensão superficial do eletrodo. Tal processo é comumente observado quando metais como platina, ouro e chumbo são aplicados em sistemas eletroquímicos contendo H^+ (67). No caso da pseudocapacitância por reações redox, o armazenamento de cargas ocorre pela mudança do estado de oxidação do material do eletrodo, sendo comumente observada nas aplicações de óxidos metálicos como RuO_2 (84,85) e MnO_2 (86,87). Além disso, é limitada a posições na superfície ou próximas dela. No último caso, os processos de intercalação podem ser semelhantes aos observados em baterias, no entanto, com a diferença de que não ocorrem mudanças estruturais como mudança de fases cristalinas, expansão ou contração do material ativo, além da intercalação de íons ser rápida e com elevada reversibilidade. Um material que classicamente reproduz tal comportamento é o Nb_2O_5, que permite a alocação de íons como Li^+ e Na^+ em seus interstícios, atuando como uma solução sólida (67,88).

Com o avanço no desenvolvimento da nanoengenharia o conceito de pseudocapacitância deixou de ser algo inerente ao material, mas também ligado à sua morfologia. Materiais com características de baterias têm sua velocidade de transferência de cargas limitada pela difusividade dos íons na estrutura cristalina. No entanto, quando as dimensões da partícula atingem níveis nanométricos, as distâncias disponíveis para a completa carga são muito pequenas, gerando uma elevada velocidade de carga e descarga, particularidade de sistemas capacitivos. Desta maneira, quando ld, comprimento da difusão, é muito menor que a raiz quadrada do produto entre a difusividade do íon (D) e o tempo de difusão (td) (Equação (1)), o material que em grandes tamanhos desempenha como uma bateria, demonstra propriedades pseudocapacitivas, sendo chamado de pseudocapacitor extrínseco. Já, quando a pseudocapacitância é independente das dimensões do material, este é chamado de pseudocapacitor intrínseco (67).

$$l \ll \sqrt{D.t_d} \tag{1}$$

3.3.1 Identificação do mecanismo de armazenamento de energia

Por mais que através do amparo teórico e observação das estruturas do material seja possível ter uma perspectiva de qual será o mecanismo de armazenamento de cargas, a complexidade de um sistema real pode induzir interações que não são necessariamente triviais. Desta maneira, técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica (VC) e carga e descarga galvanostática (CDG), fornecem informações cruciais do comportamento da interação do eletrólito com o material de estudo (8,67).

Na voltametria cíclica, parâmetros como sentido e velocidade de varredura, além da janela de potencial explorada dependerão do tipo sistema em que o material será empregado. Como em VCs são simulados processos de carga e descarga de um material variando a tensão, a posição no qual o eletrodo atuará, positivo ou negativo, ditará qual o sentido inicial da varredura. Assumindo que inicialmente ocorre a carga da célula eletroquímica, a polaridade da fonte de tensão externa e a posição do eletrodo estarão pareados, fazendo com que o eletrodo negativo atue como cátodo e o positivo como ânodo, logo, o estudo de eletrodos na posição negativa da célula devem iniciar com varreduras no sentido catódico e para a posição positiva, anódica. A velocidade de varredura adotada está relacionada ao mecanismo de armazenamento de cargas a ser avaliado. Em supercapacitores os processos de transferência de cargas devem ser rápidos, já que demandam uma elevada potência elétrica. Logo, altas velocidades de varredura simulam com melhor exatidão tais demandas. Já, quando o processo é dominado por processos difusivos, como em baterias, tempos maiores de transferência de cargas são requisitados, levando a necessidade de baixas velocidades de varredura (8). Quanto à janela de potenciais, esta dependerá tanto da posição do eletrodo de trabalho (negativo ou positivo), janela de estabilidade do solvente e potenciais de reações redox do material como do eletrólito. Em eletrólitos em meios aquosos este se torna um parâmetro crítico, já que em condições ideais, a janela de estabilidade é estreita, 1,23 V, fazendo com que sejam necessárias adequações para mitigar a competição da reação de desprendimento de gases em detrimento da estocagem de cargas (89).

Como resultado da voltametria cíclica são obtidos gráficos contendo o potencial em relação à algum eletrodo de referência com Ag/AgCl, SHE, Hg/HgO, etc. nas abscissas e a corrente nas ordenadas, normalmente expressa em $A.g^{-1}$ de material ativo ou $A.cm^{-2}$ de área superficial do eletrodo. Dependendo da forma que for desenvolvida no voltamograma, é possível inferir o tipo de mecanismo que domina a dinâmica de cargas no material. Além disso,

através da Equação (2), onde Q é a quantidade de carga, v a velocidade de varredura, i a corrente medida e V a diferença de potencial, é possível obter a carga consumida como liberada nos processos de carga e descarga, respectivamente(8). No entanto, a estimativa da capacidade de armazenamento de cargas normalmente é realizada por ensaios de CDG, já que simula de forma mais fidedigna aplicações reais dos dispositivos eletroquímicos(90).

$$Q = \frac{1}{v}\int I(V)dV \qquad (2)$$

O ensaio de carga e descarga galvanostático é caracterizado pela aplicação constante de uma corrente, ao qual é registrado o potencial em relação à referência com o passar do tempo (91). O dimensionamento da corrente aplicada é relacionado com a quantidade de material ativo no eletrodo, a capacidade teórica estimada do material e o tipo de aplicação. De forma geral, para que um resultado de CDG seja comparável com outros estudos, a corrente aplicada é proporcional à massa de material ativo no eletrodo, sendo normalmente exposta na forma de $mA.g^{-1}$. Mas, em outros estudos também é possível encontrar na forma de "xC", que indiretamente indica que para tal ensaio foi utilizada uma corrente suficiente para carregar uma fração "x" da capacidade teórica de um material em uma hora (92). A segunda forma de demonstração é conveniente quando as propriedades de capacidade de cargas são bem definidas, entretanto, na perspectiva do desenvolvimento de novos materiais, dificulta a comparação com sistemas inéditos. Por fim, em aplicações em que elevadas potências são necessárias, como em supercapacitores, a avaliação do sistema em correntes elevadas tende a simular de maneira fiel a capacidade que o material demonstra em aplicações reais. Enquanto para baterias, são mais propícias as medidas em correntes menores, dado o controle difusivo do mecanismo de estocagem de energia.

O método de CDG é amplamente utilizado, dada a facilidade na obtenção dos dados, já que pela simples multiplicação do tempo até o atingimento de determinado potencial pela corrente aplicada é possível obter a quantidade de cargas armazenada ou capacidade do material. Com o fim de possibilitar a comparação da capacidade com outros sistemas, normalmente a capacidade é normalizada pela massa de material ativo, em $mAh.g^{-1}$ (8).

Através dos perfis obtidos pelo ensaio de carga e descarga galvanostática e voltametria cíclica é possível determinar o tipo de mecanismo que rege a transferência de cargas (93). Na

Figura 3 estão exemplificadas as diferentes formas nas quais a capacitância por dupla camada, a pseudocapacitância e baterias se apresentam em VCs e CDG.

No primeiro caso, Figura 3 (a), está demonstrado o VC de um EDLC (capacitor eletroquímico de dupla camada) ideal, onde é notório o formato retangular que a aplicação dinâmica de potenciais gera em tais dispositivos. Além disso, a curva de carga e descarga na Figura 3 (d) evidencia um formato linear, indicando que a variação da diferença de potencial é constante com o tempo quando uma corrente constante é aplicada. De forma geral a capacitância de um sistema pode ser descrita pela Equação (3) (75,67), onde C_{dc} é a capacitância de dupla camada, V a diferença de de potencial, Q a carga armazenada, ε_e a constante dielétrica do eletrólito, ε_0 constante dielétrica do vácuo, l a distância da separação de cargas e A a área do eletrodo.

$$C_{dc} = \frac{Q}{V} = \frac{\varepsilon_0 . \varepsilon_e . A}{d} \tag{3}$$

Desta maneira, considerando que as propriedades como ε_e, ε_0, d e A são constantes, C_{dc} é constante. Ao diferenciar a equação para um sistema potenciodinâmico a Equação ((3) pode ser reescrita na forma da Equação (4).

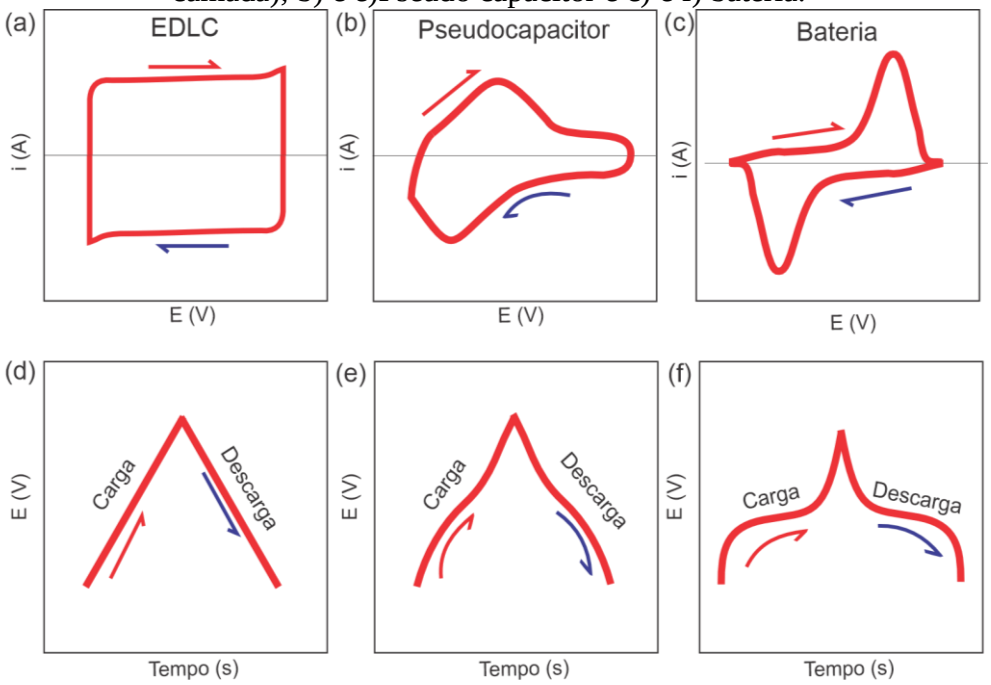
$$\frac{dQ}{dt} = C_{dc} . \frac{\mathrm{dV}}{\mathrm{dt}} \tag{4}$$

No entanto, a variação da carga com o tempo é a corrente medida no sistema (I), e a variação da diferença de potencial a velocidade de varredura (v), como demonstrado na Equação (5).

$$I = \mathrm{C_{dc}} . v \tag{5}$$

Como na voltametria cíclica a velocidade de varredura é constante, era de se esperar que a corrente resultante seria constante como apresentado na Figura 3 (a) além de uma tendência linear na CDG, dado que a corrente é constante.

Figura 3- Perfil de voltametria cíclica (VC) e carga e descarga galvanostática (CDG) de diferentes dispositivos electroquímicos: a) e d) EDLC (capacitor eletroquímico de dupla camada); b) e e)Pseudo capacitor e c) e f) bateria.



Fonte: O autor.

No entanto, em materiais pseudocapacitivos, diferentes formatos de VC são observados, já que processos de intercalação e transferências de cargas ocorrem. Na Figura 3 (b) estão apresentados cada um deles. No primeiro, em que somente processos redox de superfície ocorrem, o formato da curva se assemelha muito ao de EDLCs. No entanto, com pequenos picos relacionados aos processos faradaicos. Tal comportamento também se traduz na CDG na Figura 3(e), com um uma curva quasi-linear. Em processos em que somente a intercalação de íons e reações redox ocorrem, são observados degraus e picos com baixa diferença entre os potenciais das correntes de pico. Além disso, no GCD destes materiais, existe a formação de um pequeno platô, devendo-se ao fato que a intercalação de íons e reações redox ocorrem em potenciais definidos, tornando-se ainda mais definido em baterias, onde estes são os processos dominantes como na Figura 3 (f). Na voltametria cíclica típica de baterias, como na Figura 3 (c), os picos das reações redox são mais definidos e espaçados, indicando a parcela de irreversibilidade de tais sistemas (67).

Um dos artifícios amplamente utilizados para distinguir se determinado pico ou degrau de determinado VC é limitado por processos difusivos ou capacitivos, é a relação do logaritmo da corrente de pico com o logaritmo da velocidade de varredura. Segundo Kim et al. (8), a corrente de pico de uma voltametria cíclica está relacionada com a velocidade de varredura pela

Equação (6), onde b é um coeficiente que varia de 1, em processos governados por fenômenos de superfície, a 0,5, em processos limitados pela difusão (67,8,90).

$$I_p = \mathrm{a}.\,\mathrm{v}^{\mathrm{b}} \tag{6}$$

Outra maneira de determinar os mecanismos de estocagem de energia através da voltametria cíclica depende de recursos computacionais para fazer uma análise em cada um dos potenciais da varredura. Tal método é conhecido por método de Dunn (8,94). De forma geral, é considerado uma análise quantitativa da contribuição capacitiva e faradaica do sistema, possibilitando identificar potenciais onde cada uma das contribuições é mais proeminente. A técnica se baseia na premissa de que a corrente total do sistema é definida pela soma das contribuições de correntes capacitivas e redox. Ou seja, considerando a Equação (6), ao invés de buscar o coeficiente b pela regressão linear das correntes de pico, busca-se quantificar dois coeficientes de proporcionalidade, a e b, dos termos de extremidade para b, 0,5 e 1. Desta maneira gerando a Equação (7), sendo av o termo capacitivo e $bv^{0,5}$ o faradaico. A fim de facilitar a análise, ao dividir toda a equação por $v^{0,5}$ esta se torna linearizada (Equação (8)) possibilitando que ao realizar varreduras em taxas distintas, seja possível determinar os coeficientes a e b por regressão linear em cada um dos potenciais (8,94).

$$i(v) = av + bv^{0,5} \tag{7}$$

$$\frac{i(v)}{v^{0,5}} = av^{0,5} + b \tag{8}$$

Uma ferramenta complementar para a determinação do mecanismo de estocagem de energia é a espectroscopia por impedância eletroquímica (94). Para tal técnica, é aplicada uma corrente alternada com a frequência sendo variada com o tempo. Tal espectro pode ser definido por três regiões distintas. Em frequências inferiores a 10 mHz são observados processos de difusão em estado sólido, sendo interessante para determinação da difusidade de íons em materiais intercalantes. Já em frequências médias, entre 10 mHz e 1kHz, são observados processos relativos a fenômenos de interface como a formação da dupla-camada eletroquímica

ou reações redox superficiais. Por fim, em frequências superiores a 1kHz são observadas as resistências do sistema. Através do circuito equivalente obtido na análise é possível inferir qual os processos relacionados com a estocagem de cargas. Por exemplo, sistemas em que são limitados pela difusão iônica, o circuito equivalente é de um resistor e capacitor (RC). A resistência nesse caso é relacionada ao processo faradaico e o capacitor a dupla camada eletroquímica (94).

3.4 NIÓBIO E SEUS NIOBATOS EM DEAES

O nióbio (Nb) é um metal de transição de número atômico 41 e do grupo 5. Sua descoberta ocorreu em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett. Inicialmente foi chamado de columbium, dado que era extraído de um minério chamado columbita. No entanto, apenas um ano após a descoberta, o tântalo foi descoberto pelo sueco Anders Gustaf Ekeberg, material que em muitas características físico-químicas era igual ao outro metal recém descoberto. Inclusive, era extraído das mesmas fontes. Tal fato levou o químico William Hyde Wollaston a questionar a real distinção entre os dois metais em 1809, concluindo erroneamente que ambos eram o mesmo elemento tântalo. Este erro perdurou por 30 anos até que Heinrich Rose, em 1844, descobriu que, realmente, se tratavam de elementos distintos e dando um novo nome de nióbio, dado que na mitologia grega *Níobe* era o nome da filha de *Tantalus*(95).

Em sua forma pura, se trata de um metal de cor cinza, elevado ponto de fusão (2477ºC)(95), densidade relativamente baixa (8,57g.cm^{-3}), dúctil e com propriedades supercondutoras (8). A fonte principal do elemento advém do minério Pirocloro, uma mistura de óxidos de nióbio, cálcio, flúor, sódio, terras raras e material radioativo (como urânio e tório em baixas concentrações) (96,97). No entanto, também existe o Coltan, uma mistura de columbita-tantalita, mas com menor porcentagem de mercado (96).

O Brasil é conhecido como o maior produtor mundial de nióbio, correspondendo de 90 a 95% da produção mundial, seguido pelo Canadá, com menor participação. No entanto, a maior viabilidade econômica se encontra junto aos brasileiros. Enquanto no país norte-americano a extração é realizada de forma subterrânea, as lavras brasileiras são realizadas a céu aberto, contando com uma concentrações elevadas e fácil acesso. Na cidade de Araxá em Minas Gerais é que se concentra o principal polo produtivo do metal no país, sendo a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) a principal empresa produtora. Um fato relevante a se citar é que a produção nacional não é baseada somente na extração e exportação do mineral,

mas sim pela produção de produtos elaborados como o nióbio metálico, ligas de ferro-nióbio, pentóxido de nióbio e afins (98).

De forma recente, com a popularização dos automóveis elétricos o nióbio vem chamando a atenção da indústria de fabricação de baterias. Em 2024, a CBMM e parceria com a britânica Echion Technologies inaugurou a primeira fábrica dedicada à produção de ânodos para baterias de íons de lítio à base de nióbio. A capacidade de produção anual é de 2000 toneladas de XNO, um óxido misto de nióbio e titânio. No entanto, vale ressaltar que a aplicação do material é voltada para aplicações que demandem elevada potência e rápido processo de carga. Dado tal fato, a indicação é para sistemas como em frotas de caminhões, ônibus e maquinário pesado em indústrias. Com parceria já firmada junto a Volkswagen, já foi produzido um protótipo de um ônibus cujo tempo de carga era de somente 10 min (99).

O nióbio já é um antigo conhecido nos processos de estocagem de energia, cujo óxido é um dos principais materiais em que o mecanismo de estocagem é a pseudocapacitância por intercalação. A forma mais usual de ser encontrada em artigos é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que dado seus polimorfismos, pode apresentar diferentes propriedades no armazenamento de cargas (100). Uma das principais propriedades que se busca otimizar no material é a sua condutividade iônica e eletrônica. Portanto, muitas pesquisas visam tanto a miniaturização das dimensões para escala nano, como associação com materiais condutivos ou engenharia de defeitos eletrônicos.

No estudo de Zhang et al. (2025) (8) a estratégia utilizada foi a formação de um compósito entre Nb_2O_5 amorfo com carbono. Segundo os autores, a camada carbonácea atuou como um adjuvante de condutividade ao material, possibilitando uma capacidade de 179,7 $mAh.g^{-1}$ em 200 $mA.g^{-1}$ enquanto o óxido sozinho apresentou somente 48.6$mAh.g^{-1}$ nas mesmas condições. A sinergia com estruturas definidas de carbono também já foi avaliada. Zhang et al. (2021) (101) estudaram como a interação entre nanopartículas de pentóxido de nióbio ortorrômbico e óxido reduzido de grafeno. Como resultado os eletrodo demonstraram uma capacidade de 197 $mAh.g^{-1}$ em 200 $mA.g^{-1}$ após 200 ciclos, uma retenção de 92,3%. O mesmo teste foi realizado com o pentóxido de nióbio puro, cujo desempenho foi inferior, uma capacidade de 119 $mAh.g^{-1}$ após 200 ciclos em 200 $mA.g^{-1}$. Ou seja, a presença de um modificador de superfície e condutor é papel chave para a manutenção da estabilidade do material. Além disso, outro ponto relevante é a elevada capacidade (76 $mAh.g^{-1}$) em altas taxas (10 $A.g^{-1}$), sendo um indicador que a heterojunção do óxido com carbono atua na velocidade com que os íons realizam a intercalação e deintercalação no material. Por mais que sejam

desempenhos elevados, estes e a maioria dos estudos utilizam sódio em meio orgânico, sendo uma grande vantagem o aumento da janela de potenciais úteis no material. Na Tabela 2 estão expostos um resumo de estudos recentes voltados à aplicação de óxidos binários de nióbio em DEAEs de íons de sódio.

Tabela 2 - Desempenho de eletrodos contendo Nb2O5 em baterias de íons de sódio

Material	Síntese	Eletrodo	Eletrólito	Capacidade em 200mA.g^{-1}	Ano	Ref.
Nb_2O_5/C	Solvotermal	MA/Super Fine/PVDF em NMP, 70:20:10 massa%	1 M $NaClO_4$ em EC/DEC (1:1, vol%) + 5% FEC	179,7mAh.g^{-1}	2025	(8)
T-Nb2O5@C	Calcinação do precursor de nióbio com nanofolhas de carbono	MA/AB/PVDF em NMP, 70:20:10 massa%	1 M $NaClO_4$ em EC/DMC (1:1, vol%)	120mAh.g^{-1}	2024	(102)
T-Nb_2O_5	Calcinação do Precursor	MA/AB/PVDF em NMP, 70:20:10 massa%	1 M $NaClO_4$ em EC/DMC (1:1, vol%)	~50mAh.g^{-1}	2024	(102)
TT-Nb_2O_5/ g-CNT	Solvotermal 180°C 12h	MA/C65-CB/PVDF em NMP, 70:20:10 massa%	1 M $NaPF_6$ em EC/DEC (1:1, vol%)	148mAh.g^{-1}	2022	(103)
T-Nb2O5-C-rGO/rGO fibras	Solvotermal 180°C 24h → Hidrotermal	Somente material ativo (MA)	1 M $NaClO_4$ em EC/DEC/DMC (1:1:1, vol%)	~200mAh.g^{-1}	2022	(104)
T-Nb_2O_5-rGO	Hidrotermal microemulsão 180°C 12h	MA/Super-P/PAA em NMP, 80:10:10 massa%	1 M $NaClO_4$ em EC/DEC (1:1, vol%) + 2% FEC	197mAh.g^{-1}	2021	(101)

MA – Material Ativo; AB – Acetileno Black; CB – Carbono Black; g-CNT – Suportando em nanotubos de carbono; rGO – Suportado em grafeno; PAA – Ácido poliacrílico; EC – Carbonato de Etileno; DMC – Carbonato de dimetila; DEC – Carbonato de dietila; FEC – Carbonato de fluoroetileno.

Fonte: O autor.

3.4.1 Niobato de Sódio

O niobato de sódio é um material conhecido por apresentar sua organização estrutural na forma de uma perovskita ABO_3, sendo A o sódio (Na) e B o nióbio (Nb) (8). O material já é conhecido desde os anos 1940, época em que estudos que buscavam estruturas alternativas ao $BaTiO_3$ que apresentassem ferroeletricidade e piezoeletricidade. Inicialmente os niobatos se demonstraram como materiais ferroelétricos promissores. No entanto, descobriu-se que sua estrutura cristalina apresenta uma sequência de evolução das fases cristalinas muito mais

complexa que outras perovskitas, com múltiplas transições e comportamento antiferroelétrico na temperatura ambiente.

A medida que a compreensão do material foi sendo ampliada, novas aplicações foram sendo desenvolvidas. A antiferroeletricidade, caracterizada pela organização dos dipolos elétricos das unidades estruturais adjacentes em direções opostas (105), possibilitou que diversos estudos aplicassem o material em capacitores de alta densidade. No estudo de Rehman et al. (2025) (106) se buscou aprimorar o desempenho do niobato de sódio em sistemas de armazenamento de energia. Para tal, os autores optaram pela engenharia de nanodomínios no material, evidenciando se tratar de uma forma eficiente para a ampliação da capacitância final do sistema.

Além de aplicações no armazenamento de energia, o material é um semicondutor com bandgap de 3,4eV (8). Desta forma, podendo ser utilizado em processos fotocatalíticos. No trabalho de Fernandes et al. (2025) (107) nanobastões de $NaNbO_3$ dopados diferentes quantidades de zinco apresentaram bons desempenhos. Dentre as principais características evidenciadas foi que a adição de 0,02mmol de Zn reduziu o band-gap do material para 2,95 eV, levando a degradação de rodamina b em 100% dentro de 45min.

Por mais que o $NaNbO_3$ apresente diversas aplicações, no campo do armazenamento eletroquímico de energia a sua utilização é limitada. No estudo de Yang et al. (2026) (108) o niobato de sódio foi sintetizado através da eletroreação de um fio de nióbio em meio contendo sódio. O material foi aplicado como ânodo em um sistema convencional de íons de lítio e demonstrou elevada capacidade, 230,2 $mAh.g^{-1}$ em 1 $A.g^{-1}$, mantendo tal estabilidade em mais de 1000 ciclos. Foi constatado que este desempenho é um grande avanço em comparação com os tradicionais ânodos de grafite, uma vez que tendem a sofrer degradação estrutural ao passar dos ciclos. Outro estudo avaliou diferentes morfologias do material, na forma de nanofios ou cubos. Du et al. (2022) (8) chegaram à conclusão de que os cubos tendiam a apresentar maior comportamento pseudocapacitivo e melhor difusividade do lítio na estrutura. Tal fato foi corroborado pelos desempenhos eletroquímicos. Enquanto os nanofios apresentaram 64,8 $mAh.g^{-1}$, os cubos entregaram 124,7 $mAh.g^{-1}$ em 1 $A.g^{-1}$. No entanto, grande parte dos estudos são focados em sistemas utilizando lítio em eletrólitos orgânicos. Sendo raro os estudos que utilizam eletrólitos aquosos.

Um destes raros estudos é o de Santos et al. (2022) (8). Nele, uma forma hidratada do material foi formada ($Na_2Nb_2O_6.H_2O$) na morfologia de nanofios autossuportados. Através de voltametrias cíclicas se observou um perfil capacitivo tanto em meio ácido como em sulfato de

sódio, mas sem quantificar qualquer capacitância ou capacidade. Já num estudo posterior, o material com uma modificação do íon central por um hidrônio (H_3O^+) se mostrou promissor. Santos et al. (2025) demonstraram uma possível aplicação do niobato protônico ($(H_3O)_2Nb_2O_6.H_2O$) em meio aquoso ácido (1 M H_2SO_4). Nos testes de GCD foi evidenciada uma capacitância de 119,8 $mF.cm^{-2}$ em 1 $mA.cm^{-2}$.

Como observado, existe uma carência de estudos que visem a aplicação do material em sistemas aquosos e com íons de sódio. Na Tabela 3 é possível verificar exemplos de estudos recentes na aplicação do $NaNbO_3$ em DEAEs.

Tabela 3 – Aplicações de niobatos em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia

Material	Eletrólito	Capacidade ($mAh.g^{-1}$)	Corrente ($mA.g^{-1}$)	Ano	Ref
$NaNbO_3$ NW	1 M $LiPF_6$ EC:DEC:DMC 1:1:1 v%	151	100	2026	(108)
$(H_3O)_2Nb_2O_6.H_2O$ NW	1 M H_2SO_4	119,8 $mF.cm^{-2}$	1 $mA.cm^{-2}$	2025	(109)
$NaNbO_3$ Cubos	1 M $LiPF_6$ EC:DEC:DMC 1:1:1 v%	161,8	100	2022	(8)
$NaNbO_3$ Cubos	1 M $LiPF_6$ EC:DEC:DMC 1:1:1 v%	130	100	2019	(8)

EC – Carbonato de Etileno; DMC – Carbonato de dimetila; DEC – Carbonato de dietila; NW – Nano fios.

Fonte: O autor.

3.5 TUNGSTÊNIO E COMPOSTOS EM DEAEs

O tungstênio (W) é um metal de transição do grupo 6 e número atômico 74. Dentre os metais é o que apresenta o maior ponto de fusão conhecido, 3422ºC. Além disso, na forma metálica, apresenta densidade semelhante à do ouro, 19,3 $g.cm^{-3}$. O elemento foi descoberto em 1783 pelos d'Elhuyar, ao isolar o elemento de um mineral chamado volframita, sendo por isso o seu símbolo “W” na tabela periódica. Além disso, o W é considerado um dos metais com maior dureza, além de apresentar uma das maiores resistências à tração dentre os metais de transição (110).

Dentre as formas mais exploradas do metal, a principal é na forma de carboneto de tungstênio (WC). Considerado um dos materiais com maior dureza conhecida, apresenta um

valor de 8,5 a 9 na escala Mohs, podendo ser polido somente por carboneto de silício, nitreto de boro cúbico ou diamante. Dada tal propriedade, é amplamente utilizado em brocas de perfuração de petróleo e gás, ferramentas de corte e usinagem de para metais além de outras ferramentas para a mineração e construção civil (111). Outra grande forma de utilização do material se deve a sua inércia química, resistência mecânica e térmica, as ligas de alta performance. Também conhecidas como superligas, são utilizadas em turbinas e em motores de foguete (112). Além disso, dada a elevada densidade, é utilizado em projéteis perfurantes de blindagens. Por fim, também era utilizado como filamento nas antigas lâmpadas incandescentes, mas ainda permanecem sendo componente essencial em tubos de raios-x (113).

O principal produtor mundial do W é a China, representando cerca de 80% de toda a produção mundial, além de deter cerca de 50% das reservas conhecidas. Outros países como Vietnã, Rússia, Coreia do Norte e Bolívia também apresentam certa produção, no entanto, em uma escala muito menor. Pela perspectiva brasileira, o país detém cerca de 1% das reservas mundiais, sendo o polo principal a região de Seridó que abrange os estados de Rio Grande do Norte e Paraíba, com principal extração o minério de sheelita. Outras regiões como em Santa Catarina, Rio Grande do Sul, São Paulo e Rondônia também apresentam reservas, mas sem processos produtivos estabelecidos. No entanto, o país não apresenta uma cadeia produtiva capaz de beneficiar o metal, sendo exportador de minério e importador de produtos acabados (114).

3.5.1 Óxidos de Tungstênio e Aplicações

A forma mais comum de se observar um óxido de tungstênio em aplicações em energia é em seu trióxido (WO_3), com variações relacionadas a subestequiometria de oxigênios. O óxido é polimórfico, ou seja, pode apresentar uma grama de arranjos cristalinos dependendo das condições de síntese, pressão e temperatura. O material é organizado, idealmente, em uma rede de octaedros de WO_6 de vértices compartilhados, com diferentes sistemas cristalinos originados da rotação e deformação dessas estruturas (115). Considerando somente as transformações dependentes da temperatura a partir de 18ºC, existem três fases principais. A primeira é a monoclínica ($\gamma - WO_3$), é a fase mais comum e termodinamicamente estável em temperatura ambiente. Ela existe na faixa de temperatura de 17 a 330ºC e frequentemente descrita pelo grupo espacial $P2_1/n$. Ao aquecer o material acima de 330°C ele adquire o arranjo ortorrômbico, sendo chamado de $\beta - WO_3$. Por fim, acima de 740ºC se rearranja na forma

tetragonal ($\alpha - WO_3$) (116) até seu ponto de fusão em 1472°C (117). É importante salientar que o material sublima em temperaturas acima de 750ºC (118).

Dentre as aplicações mais estudadas do material é no desenvolvimento de dispositivos eletrocrômicos e sensores. No trabalho de Gonçalves et al. (2026) (119) foram avaliados diferentes agentes complexantes na síntese do óxido, ácido cítrico e oxálico. O objetivo era avaliar como diferentes ácidos orgânicos com diferentes químicas de coordenação atuavam na estruturação do óxido par aplicação eletrocrômica. Como resultado, enquanto o ácido cítrico promoveu a formação de nano bastões, o oxálico formou placas. No quesito estabilidade, as placas se demonstraram mais estáveis, com retenção de cargas de 72,8% após 50 ciclos e os bastões 56,4%. Já no estudo de Sonia et al. (2026) (120) o objetivo era utilizar o WO_3 como material ativo em sensores de acetona. Para tal, os autores utilizaram do processo de spray pirolise em diferentes temperaturas. Como resultado, foi observado que a síntese realizada a 400ºC formava uma rede filamentosa que permitia uma melhor permeação de gases, assim permitindo a produção de um dispositivo com uma faixa de detecção de 1 a 200 ppm de acetona no ar.

Sob a perspectiva de aplicação no armazenamento eletroquímico de energia, o trióxido de tungstênio foi extensivamente avaliado. Grande parte das publicações se voltam ao estudo de novas estequiometrias bem como morfologias para o aprimoramento da estabilidade e desempenho do material. No estudo de Jiang et al. (2018) (39) se buscou a síntese de uma forma hidratada do óxido suportada em folhas de grafeno. Segundo os autores a união dos materiais distintos seria a melhora da condutividade eletrônica, já que o óxido apresenta características isolantes. Além disso, as folhas auxiliariam na estabilidade do material durante a expansão e contração da rede cristalina pela inserção do lítio. Outro ponto relevante enfatizado pelos autores era a possibilidade de aumentar a área eletroquimicamente ativa. Como resultado, foi observada uma elevada capacidade, em torno de 600 $mAh.g^{-1}$ em 50 $mA.g^{-1}$. No entanto por mais que o material apresentasse um armazenamento impressionante, ele não mantinha sua estabilidade estrutural, apresentando uma retenção de somente 68% em 50 ciclos.

Este problema, a manutenção da capacidade do material ao longo de mais de 100 ciclos se apresenta como uma dificuldade antiga. Em 2012, no estudo de Yin et al. (2012) (40) já era observado um comportamento similar. O eletrodo entregava uma capacidade muito elevada, 410 $mAh.g^{-1}$ em 200 $mA.g^{-1}$, mas retinha um valor de 83,9% da capacidade original em apenas 60 ciclos. Mesmo em estudos atuais, como o de Zhang et al. (2023) (42), ainda apresentam a perda de retenção em uma quantidade muito baixa de ciclos. Desta forma, sendo evidente que

o trióxido de tungstênio, por que apresente uma quantidade relevante de sítios redox para armazenar energia, apresenta uma instabilidade estrutural que impossibilita sua aplicação prática em baterias de íons de lítio. Um estudo que se diferenciou foi o de Gupta et al. (2024). Ao invés de utilizar um eletrólito orgânico e íons de lítio, o meio era aquoso e baseado em zinco. Segundo os autores, o Zn foi uma boa escolha por conta de seu baixo raio iônico, além de ser abundante. Como resultado foi observada uma capacidade de 91 $mAh.g^{-1}$ em 100 $mA.g^{-1}$, com uma retenção de 92% mesmo após 3000 ciclos. Na Tabela 4 é possível verificar de forma resumida exemplos de sistemas eletroquímicos de armazenamento de energia baseados em WO_3.

Tabela 4 – Aplicação do WO_3 como material em DEAEs

Material	Eletrodo	Eletrólito	Capacidade $mAh.g^{-1}$	Corrente $A.g^{-1}$	Retenção	Ano	Ref.
$WO_3.0.33H_2O$	MA:Nafion	1 M $ZnCl_2$	91	0,1	92% 3000ciclos	2024	(121)
h-WO_3 NR	70:20:10 MA:AB:PVDF	1 M $LiPF_6$ em EC:DEC 1:1	513, 325, 201, 144, 88 e 436	0,2 , 0,5, 1, 2, 5 e 0,2	60 ciclos	2023	(42)
h-Li_xWO_3	60:30:10 MA:CB:PTFE	5M $LiNO_3$	19,72, 18,05, 15,27, 11,67, 6,94 e 4,17	2, 5, 10, 20, 50 e 100$mV.s^{-1}$	~90% 1000ciclos	2023	(122)
h-WO_3 NR	70:20:10 MA:SuperP:PVDF	1 M $LiPF_6$ em DMC:EC:EMC 1:1:1	~400, ~275,~175, ~130 e ~300	0,05, 0,1, 0,2, 0,4 e 0,05	93% 130 ciclos	2018	(41)
$WO_3.0.33H_2O$/rGO	80:10:10 MA:SuperP:PVDF	1 M $LiPF_6$ em EC:DEC 1:1	~600, ~530, ~450, ~300 e ~600	0,05, 0,1, 0,15, 0,2 e 0,05	68% 50 ciclos	2018	(39)
WO_3 SF	90:10 MA:CMC	1 M $LiPF_6$ em EC:DMC:DEC 1:1:1 vol%	410 e 14,28	0,2 e 5	83,9% 60 ciclos	2013	(40)

EC – Carbonato de Etileno; DMC – Carbonato de dimetila; DEC – Carbonato de dietila; NR – Nanobastões; SF – Flocos de neve; rGO – Óxido de grafeno reduzido.

Fonte: O autor.

3.5.2 Bronzes de sódio-tungstênio Na_xWO_3

Os bronzes de sódio-tungstênio são materiais intrigantes desde sua descoberta. Caracterizados pela estequiometria Na_xWO_3, são conhecidos pela formação de compostos com estequiometria diversificadas. O nome bronze advém não de uma união de cobre com estanho,

mas sim por sua coloração amarelo metálica observada pela primeira vez no século XIX. Sua trajetória histórica iniciou em 1824, com sua descoberta pelo químico alemão Friedrich Wöhler, que ao passar gás hidrogênio sobre uma mistura aquecida de tungstato de sódio (Na_2WO_4) e WO_3 revelou a formação de cristais amarelo dourados (123). Por mais que fosse um óxido, apresentavam propriedades semelhantes às dos metais, sendo um divisor de água na época, dado que óxidos em geral eram vistos como isolantes e opacos.

Foi no século XX que a maior parte das propriedades distintas do material foram exploradas. Neste período foi observado que o material poderia apresentar características distintas de acordo com a porcentagem de sódio estrutural, migrando de um condutor para um isolante, ou apresentando uma grande gama de colorações. Fundamentalmente o material é caracterizado pela junção de octaedros de WO_6 de vértices compartilhados, assim como o WO_3. A simetria da rede cristalina é sensivelmente dependente da quantidade de sódio na estrutura. À medida que x de Na_xWO_3 aumenta, uma série de transições de fase ocorrem a fim de acomodar a crescente densidade de cargas (8).

Com a crescente necessidade de alternativas ao lítio em DEAEs, o material ganhou relevância. Tal fato se deve à sua estrutura em túneis permitiria com relativa facilidade a inserção e retirada de íons de sódio. Jiang et al. (2023) (8) estudou o impacto da migração do sódio intra-estrutura em bronzes de tungstênio pela aplicação de uma diferença de potencial. O estudo evidenciou que de fato, os canais existentes no material auxiliam na difusão do sódio. No entanto, a mudança de concentração dos íons induz à relevantes estresses estruturais, que poderiam limitar a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Um fato relevante é a escassez de estudos quanto à aplicação do material.

Um dos poucos estudos que utilizaram um bronze de sódio-tungstênio foi o de Yang, Tao e Gong (2019) (8). Para tal, os autores se utilizaram de uma rota hidrotermal para a deposição de bronzes de estequiometria $Na_{0,11}WO_3$ em uma espuma de níquel. Um dos pontos relevantes do estudo foi a aplicação do material em meio aquoso, uma solução 2M KOH. Em questão de desempenho, foi relatada uma capacidade máxima de 4,13 $mAh.cm^{-3}$ em 0,5 $mA.cm^{-2}$ com uma retenção de 87,5% após 10.000 ciclos em 50 $mA.cm^{-2}$. No entanto, considerando a classe do material, ainda é um baixo desempenho.

De forma geral é evidente que existe uma carência no mundo científico quanto a aplicação desta classe de material. Uma das grandes hipóteses é a falta de estabilidade, como demonstrado por Jiang et al. (2023). No entanto, cessando tal carência, a estrutura do material

é convidativa para o desenvolvimento de um novo grupo de materiais em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia.

3.6 ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO E TUNGSTÊNIO

Tanto o nióbio como o tungstênio são vizinhos na tabela periódica e apresentam propriedades convidativas à formação de soluções sólidas. Considerando as regras de Hume-Rothery (124), os íons devem apresentar raios iônicos inferiores a 15%, mesma estrutura cristalina, eletronegatividade e valência semelhantes. No primeiro quesito, o Nb^{5+} apresenta um raio de 64 pm, enquanto o W^{6+} tem 60 pm (125). Segundo Eng et al. (2003) (126) a eletronegatividade do W^{6+} é superior à do Nb^{5+}. No entanto as valências se assemelham. Muitos estudos provaram a possibilidade de gerar estruturas de óxidos estáveis entre os metais e, inclusive, testar em DEAEs.

Uma das grandes peculiaridades dessa família de cerâmicas mistas é a sua capacidade de formar estruturas de Wadsley-Roth. Tais arranjos cristalinos são constituídos por octaedros de sítios metálicos MO_6, os quais se unem por seus vértices e formam blocos. No entanto, ao invés de compartilhar somente os vértices com outros blocos, eles deslizam entre si, assim formando sistemas de cisalhamento ao compartilhar suas arestas. Tal organização leva a formação de túneis entre as unidades, o que num contexto de aplicação em baterias, é de grande importância. Uma vez que o arranjo cristalino mantém caminhos abertos para o transporte iônico, a eficiência bem como a velocidade dos íons é aprimorada, possibilitando, inclusive, a criação de baterias com sistema de carregamento rápido (127).

Dentro do campo de estudo, estruturas mistas de Nb e W tem como principal aplicação ânodos de baterias de íons de lítio. No trabalho de Griffith & Grey (2020) (8) foi estudado um óxido de estequiometria $Nb_{18}W_8O_{69}$ como material ativo para ânodos de baterias de íons de sódio de carregamento ultrarrápido. Os autores destacam que o principal atrativo do material é ele ser constituído por um dos maiores blocos de cisalhamento conhecidos, criando assim canais de facilitam um transporte iônico extremamente eficiente. Como desempenho, os autores relataram uma capacidade máxima de 265 $mAh.g^{-1}$ em 80,55 $mA.g^{-1}$, mas revelando um dos maiores problemas do óxido misto, a sua estabilidade, com uma retenção de apenas 57,7% após 400 ciclos. Outro ponto relevante foi que os autores demonstraram que a difusão tinha eficiência tamanha que estratégias como o dimensionamento em escalas nanométricas não eram necessárias.

Outro estudo, de Huang et al. (2021) (8), demonstrou a utilização da estequiometria $Nb_{14}W_3O_{44}$ em tamanho micro. Segundo os autores, o material é obtido em uma faixa de temperatura extremamente estreita (1050ºC), mas que garante os canais abertos para a difusão eficiente de íons. Além disso, ao invés de aplicar diretamente como um ânodo de bateria, demonstrou que a difusão iônica é suficientemente alta para a aplicação em dispositivos híbridos. Quando avaliadas as capacidades, o material apresentou 225 $mAh.g^{-1}$ em 0,04 $A.g^{-1}$. No entanto, mesmo em taxas elevadas, ele entregou uma elevada capacidade (137 $mAh.g^{-1}$ em 6 $A.g^{-1}$).

No entanto as aplicações não se limitaram somente aos sistemas em eletrólitos orgânicos, mas também em aquosos do tipo *water-in-salt,* ou de forma literal, sal-em-água. Como neste sistema existe uma quantidade superior de sal em comparação com o solvente, a água acaba por ter atividade reduzida e, consequentemente, uma maior janela de estabilidade. No caso de Chen et al. (2023) uma solução 13M de acetato de lítio foi utilizada. O material testado foi $Nb_{18}W_{16}O_{93}$ suportado em nanotubos de carbono ocos. Como maior capacidade, foi obtido um valor de cerca de 90 $mAh.g^{-1}$ (convertido de 249,6 $F.g^{-1}$) em 0,5 $A.g^{-1}$ para o material associado com o carbono, sendo em torno de 53 $mAh.g^{-1}$ para o material sozinho.

Por mais que existam diversos artigos de aplicação dos óxidos mistos de nióbio e tungstênio em DEAEs, não foram observadas qualquer aplicação de um material da classe como cátodo. Além disso, não foram observadas aplicações em sistemas de íons de sódio, sendo incerta a sua aplicação em baterias ou supercapacitores de íons de sódio. Na Tabela 5 é possível observar estudos recentes de aplicação dos óxidos mistos de nióbio e tungstênio em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia.

Tabela 5 – Desempenho de óxidos mistos de Nb e W em dispositivos eletroquímicos de estocagem de energia

Material	Eletrodo	Eletrólito	Capacidade ($mAh.g^{-1}$)	Corrente ($A.g^{-1}$)	Ciclos	Ano	Ref.
$Nb_{14}W_3O_{44}$	80:10:10 MA:KB: PVDF	1 M $LiPF_6$ EC:DMC:EMC 1:1 v:v	256,5, 236,10, 220,1, 194,2, 177,3, 154,9, 127,3, 108,4, 98,7	0,089, 0,178, 0,356, 0,890, 1,78, 3,56, 8,9, 14,24, 17,80	78% 20000	2025	(128)
$Nb_4W_7O_{31}$	70:20:10 MA:SuperP: PVDF	1 M $LiPF_6$ EC:DMC:EMC 1:1 v:v	235, 196, 171, 144 e 144	0,137, 0,274, 0,548, 1,370 e 2,740	97,7% 100 ciclos	2024	(129)
$Nb_{18}W_{16}O_{93}$/C	80:10:10 MA:CB: PVDF	13M LiAC	~90	0,5	-	2023	(8)
$Nb_{14}W_3O_{44}$	80:10:10 MA:CNTs: PVDF	1 M $LiPF_6$ EC:DMC:EMC 1:1:1 v:v:v	223, 205, 196, 185, 169, 157, 144 e 137	0,04, 0,1, 0,2, 0,4, 1, 2, 4, e 6	74,2% 1000	2021	(8)

Material	Eletrodo	Eletrólito	Capacidade ($mAh.g^{-1}$)	Corrente ($A.g^{-1}$)	Ciclos	Ano	Ref.
Nb18W8O69	80:10:10 MA:SuperP: PVDF	1 M LiPF6 EC:DMC 1:1 v:v	265	0,08055	57,7% em 400 ciclos	2020	(8)

MA – Material ativo; KB - Ketjen black; PVDF – Poli(fluoreto de vinilideno); CB – Carbon Black; CNTs – Nanotubos de carbono; EC – Carbonato de Etileno; DMC – Di-metil carbonato; EMC – Etil-metil carbonato.

Fonte: O autor.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DA PEROVSKITA MISTA DE Nb E W (NWO)

A síntese consiste na dispersão de precursores metálicos em uma solução aquosa de colágeno. Esta é seca, carbonizada e calcinada. Inicialmente 4,4152 g de colágeno hidrolisado é adicionado em 35 ml de água Milli-Q®. Esta solução é mantida sob agitação magnética por 1 h em 45 ºC em banho de água. De forma simultânea, 1 g de oxalato amoniacal de nióbio purificado ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].nH_2O$, CBMM) e 0,7661 g de $Na_2WO_4.2H_2O$ (Reagen) são dissolvidos em 35 ml de água Milli-Q® sob agitação magnética por 1 h. Após, a solução de precursores é adicionada à solução de colágeno gota a gota e sob agitação constante. Em seguida à adição completa, a mistura resultante é mantida sob agitação magnética e 45ºC por 20 min. A solução é transferida para um cadinho de cerâmica de 150 ml e seca em uma estufa à 80 ºC por 48 h. A resina resultante é então carbonizada a 250ºC por 3h em um forno mufla e atmosfera normal à uma taxa de aquecimento de 5 $ºC.min^{-1}$. O cadinho é removido e moído com o auxílio de um pistilo e transferido à um forno em temperatura ambiente para a calcinação em 700 ºC por 3h numa taxa de aquecimento de 5 $ºC.min^{-1}$ em atmosfera normal. Então o material é lavado com 30 ml de água Milli-Q® e sonicado em um sonicador de ponteira numa potência de 850 W por 10 min. A solução é centrifugada e o sobrenadante descartado. O processo é repetido por três vezes. Ao fim o material é seco em uma estufa a 80 ºC por 24 h. Como resultado, são obtidas finas lâminas de um material branco espelhado.

4.1.1 Purificação do Oxalato Amoniacal de Nióbio (ANO)

O material fornecido pela CBMM continha uma quantidade significativa de Nb_2O_5 como impureza (21%). Tendo em vista tal fato, foi realizado um processo de recristalização do complexo orgânico. Inicialmente, o ANO foi dissolvido em água ultrapura tipo 1 (Milli-Q®) até a saturação da solução (~325 $g.L^{-1}$) em 40ºC e sobre agitação magnética. Após, o sólido foi decantado, o sobrenadante reservado em tubos tipo Falcon® e centrifugado a 4000 rpm por 20 min. O sobrenadante foi transferido para um béquer, que foi coberto com Parafilm e deixado em um refrigerador por 48h. O material cristalizado foi lavado 3 vezes com 10 $ml.g^{-1}$ de etanol absoluto e deixado secar em uma estufa por 24 h em 60ºC. A remoção de insolúveis foi

constatada por testes de dissolução sem a formação de soluções opacas. Além disso, a fim de determinar a qualidade do reagente final, este foi calcinado a 700ºC por 3 h a 5ºC.min^{-1} e a quantidade de nióbio aferida por gravimetria. O reagente final utilizado no estudo apresentou um teor de 2,6 mmol de Nb por 1 g de ANO purificado.

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A fim de avaliar os fenômenos químicos da síntese, realizou-se um estudo comparativo entre o sistema contendo apenas o precursor de nióbio e o sistema bimetálico (Nb e W). O sistema monometálico de Nb foi sintetizado pela mesma metodologia que o NWO. Para isso, amostras da etapa de carbonização e os materiais finais foram preparados em pastilhas de KBr e analisados em um espectrômetro FT-IR Vertex 70V (Bruker), equipado com detector RT-DLaTGS em modo de transmitância. A aquisição dos dados foi gerenciada pelo software OPUS (Bruker) na região de 400 a 4000 cm^{-1}, utilizando 500 scans e resolução de 4 cm^{-1}, sendo a conversão dos resultados de transmitância para absorbância realizada pelo próprio software.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TA *instruments*, modelo SDT Q600. Para tal, o material na etapa de carbonização dos precursores de NWO foi aquecido da temperatura ambiente até 500ºC, com uma taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}. Após, foi mantida uma isoterma por 40min. Na sequência, a amostra foi submetida à uma rampa de 5ºC.min^{-1} até 800ºC. Por fim, aplicou-se uma taxa de 10ºC.min^{-1} até atingir 1000ºC.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) E REFINAMENTO RIETVELD

Para a determinação do arranjo cristalino e a quantificação de fases, realizaram-se análises de difração de raios X (DRX) seguidas de refinamento Rietveld. Antes da análise a amostra foi peneirada em uma peneira 325 mesh. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Rigaku Miniflex 600-C, operando em geometria Bragg-Brentano θ-2θ com radiação Cu Kα (λ = 1,5419 Å, 40 kV e 15 mA) e detector D/tex Ultra2 1D. A varredura foi

realizada no intervalo 2theta de 3° a 120°, com passo de 0,02° e velocidade de 0,5°.min^{-1}. O refinamento dos parâmetros estruturais e microestruturais foi conduzido no software GSAS-II (130,131).

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM CANHÃO DE EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

As amostras foram produzidas pela produção de uma dispersão de 1 mg de material em 40 ml de água Milli-Q®. O sistema foi então sonicado em um dispersor por ultrassom de ponteira Ultronique QR850 na potência de 170W por 10 min. Após, uma gota de solução foi posta sobre uma placa de petri e um porta amostra para microscopia eletrônica (*stub*) contendo uma fita carbono foi aproximado. Após a deposição de material, o *stub* com o material foi deixado secar em um refrigerador durante a noite. Para aquisição de imagens foi utilizado um MEV-FEG ZEISS EVO LS-10 com tensão de 20 kV. Para a medição da distribuição dos tamanhos de partículas foi utilizada a técnica da medida dos maiores e menores diâmetros de Feret (132) através do software ImageJ 1.54gb (133).

4.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas com o objetivo de investigar os componentes químicos presentes na superfície das amostras. Para os ensaios, uma fina camada de pó foi dispersa sobre uma fita de cobre (amostra NWO) ou posicionada diretamente em um suporte de molibdênio (eletrodo NWO), sendo então exposta a condições de ultra-alto vácuo (UHV) dentro da câmara de análise. Durante as medições, a pressão base manteve-se em torno de 10^{-9} mbar. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando uma fonte de raios-X de Al Kα (1486,6 eV) e abrangendo as regiões eletrônicas de *Long Scan*, Nb 3d, W 4f, Na 1s, O 1s e C 1s. O analisador de elétrons (Omicron Sphera) operou com energias de passagem (*pass energy*) de 50 eV e 10 eV, utilizando passos de energia de 1,0 eV e 0,1 eV, respectivamente. O tempo de aquisição foi de 0,2 s/ponto para o levantamento geral (*long scan*) e 2 s/ponto para as varreduras de alta resolução.

Eventuais efeitos de carga foram corrigidos tomando como referência o carbono adventício em 284,5 eV. O processamento e ajuste dos espectros foram feitos no software

XPSPeak 4.1, utilizando um background do tipo Shirley e funções simétricas de soma Gaussiana-Lorentziana (com 18% de contribuição Lorentziana). Essa proporção foi determinada a partir do espectro Au 4f de uma folha de ouro padrão. Para garantir a consistência da análise entre as diferentes amostras, os valores de energia de ligação relativa e FWHM de cada componente foram mantidos fixos.

4.6.1 Avaliação do mecanismo de ativação do NWO

O mesmo procedimento de análise por XPS foi aplicado aos eletrodos compostos por material ativo, Vulcan XR72 e PVDF (proporção mássica de 80:10:10). Tal formulação foi utilizada a fim de evitar a sobreposição de oxigênios provenientes do polímero ao do material. As superfícies foram analisadas antes e após a realização de 13 ciclos de voltametria cíclica a 50 $mV.s^{-1}$ em solução de NaOH 1,0 M. Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em uma janela de potencial de +0,6 a -1,1 V (vs. Hg/HgO), utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N (Metrohm).

4.7 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ (DLS) E POTENCIAL ZETA

Para a determinação da distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos das partículas sintetizadas, foi realizado o ensaio de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Para tal, o material foi disperso em água e sonicado em um ultrassom de ponteira Ultronique QR850 numa potência de 170 W por 10 min. A medida foi realizada em 25ºC com tempo de equilíbrio de 30 s em um Litesizer DLS 500 (Anton Paar) com ângulo de incidência do laser de 90º. O potencial zeta foi medido pelo mesmo equipamento e dispersão. Para tal foi utilizada uma cubeta ômega (Anton Paar) em 25ºC com tempo de equilíbrio de 30 s. O potencial foi obtido considerando a aproximação de Smoluchowski e o fator de Henry de 1,5.

4.8 ESPECTROSCOPIA POR REFLETÂNCIA DIFUSA (UV-VIS DRS)

Análise de espectroscopia por refletância difusa (UV-Vis DRS) foi realizada como objetivo de identificar se a inserção do átomo de tungstênio na rede do niobato de sódio resulta na redução do band-gap no material. Para tal, foi utilizado o equipamento Cary 5000(Agilent)

num intervalo de comprimentos de onda de 800 a 200 nm. Os dados foram tratados utilizando o método de Tauc (134), em que foi considerado como material com transição eletrônica de característica indireta. Inicialmente o valor de $F(R)$ para cada ponto foi obtido pela Equação (9) , onde R é a refletância mensurada. Em seguida pela Equação (10), onde h é a constante de Planck, ν a frequência da onda eletromagnética e E_b , a energia do bandgap pode ser obtida pela regressão linear da reta formada, obtendo o valor de energia em que $(F(R).h\nu)^{\frac{1}{2}} = 0$.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{9}$$

$$(F(R).h\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_b) \tag{10}$$

4.9 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o objetivo de determinar o desempenho do NWO bem como características gerais do eletrodo.

Para tal, os eletrodos foram fabricados a partir de um *slurry* contendo uma proporção 60:20:20 de NWO, Vulcan XR72(Cabot) e poliacetato de vinila (PVAc, Denver) em n-metil pirrolidona (NMP, Sigma-Aldrich). A mistura foi realizada pela adição de 0,2 g de NWO, 0,067 g de Vulcan e 1,32 g de NMP em um tubo de ensaio. O sistema foi agitado a 2000 rpm por 30 min com uma haste de alto cisalhamento. Transcorrido o tempo, foi adicionado 0,095 g de uma solução de PVAc 70% em etanol e posto sob agitação por mais 1 h em 2000 rpm. A mistura foi depositada sobre uma folha de grafite de 1,5x3 cm pelo método de *tape-casting*. Para tal, foi utilizada uma espessura de filme de 300 µm. Os eletrodos foram incialmente secos sobre uma chapa aquecida a 100ºC e posteriormente transferidos para uma estufa a 100ºC pela noite. Após secos, os eletrodos foram prensados com uma prensa hidráulica numa pressão de 10 MPa por 10 min. A massa de material depositado foi aferida e após isolada uma área circular de 0,5cm^2 com fita 3M 470®. Para todos os ensaios foi utilizado um potenciostato µStat-i 400 (Metrohm e Dropsens).

Inicialmente, foi realizada uma espectroscopia por impedância eletroquímica de 100 kHz a 0,01 Hz e tempo de circuito aberto de 10 min em 1 M Na_2SO_4 em uma célula de 3 eletrodos em que foi utilizado um eletrodo de referência Ag/AgCl saturado e como contra

eletrodo uma barra de grafita. Em seguida, foi realizado o processo de ativação em 1 M NaOH com 13 ciclos de voltametria cíclica a 50 $mV.s^{-1}$ de 0,55 a -1,1 V vs. Hg/HgO e platina como contraeletrodo. Após a ativação, o eletrodo foi lavado com água Milli-Q® e posto em uma célula de três eletrodos com 1 M Na_2SO_4, eletrodo de referência Ag/AgCl saturado e contraeletrodo de grafite. Todos os testes seguintes foram feitos neste mesmo sistema. Assim foi realizado o seguindo EIS nas mesmas condições do primeiro. Após, para equilibrar o eletrodo ao novo meio, foram realizadas 5 cargas e descargas galvanostáticas (CDG) em 500 $mA.g^{-1}$ de 1,2 a -0,9 V vs. Ag/AgCl. O Próximo passo foi a realização do teste de taxa com 6 ciclos de CDGs nas correntes de 200, 300, 400, 500 e 1000 $mA.g^{-1}$ em uma janela de potencial de 1 a -0,6 V vs. Ag/AgCl. Os dois primeiros ciclos de cada velocidade foram desconsiderados por se tratarem de ciclos de estabilização em cada taxa. A capacidade de descarga do material foi obtida pela Equação (11), onde i é a densidade de corrente aplicada em $mA.g^{-1}$ e t_d o tempo de descarga em segundos. A eficiência do ciclo foi calculada pela razão entre o tempo de descarga sobre o tempo de carga.

$$C(mAh.g^{-1}) = \frac{i.t_d}{3{,}6} \tag{11}$$

Após, foram obtidas as voltametrias cíclicas do material em 50, 20, 10, 5, 2 e 1 $mV.s^{-1}$. Para cada uma das velocidades foram feitos 3 ciclos, sendo utilizado somente o 3º ciclo pois os dois primeiros eram relacionados ao processo de estabilização do eletrodo. Para a determinação da contribuição capacitiva e difusional do sistema, foi utilizado o método de Dunn. A Equação (12) indica que a corrente em determinado ponto é igual a soma das contribuições capacitivas ($i_c = k1.v$) e difusivas ($i_d = k2.v^{0,5}$), sendo v a taxa de varredura. Desta forma, ao plotar $y = \frac{i}{v^{0,5}}$ e $x = k1.v^{0,5}$ obtidos nas velocidades de varredura de 10, 5, 2 e 1 $mV.s^{-1}$ e realizar a regressão linear para cada potencial, foi possível obter k1 como coeficiente angular e k2 como o coeficiente linear (Equação (13)). Após, para cada potencial e velocidade de varredura, foi determinada a contribuição difusiva (x_d) pela Equação (14) para cada potencial. Após, ao integrar a área da voltametria original e a com somente as correntes difusionais (Equação (15))), foi possível determinar a contribuição difusional de toda a curva para cada uma das velocidades de varredura.

$$i = k1.v + k2v^{0,5} \tag{12}$$

$$\frac{i}{v^{0,5}} = k1.v^{0,5} + k2 \quad (13)$$

$$x_d = \frac{|i_d|}{|i_c| + |i_d|} \quad (14)$$

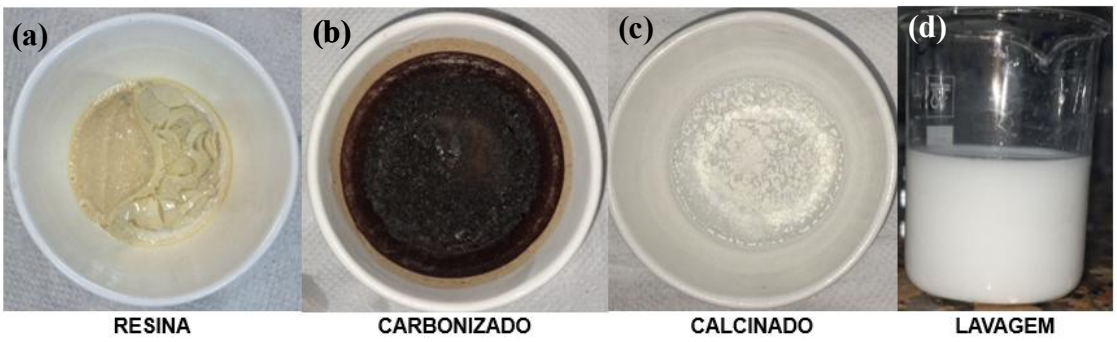
$$Q = \int |i| dt \quad (15)$$

Em seguida, foi realizado um novo EIS para verificar o estado do eletrodo após os testes passados, e assim, iniciado o ensaio de ciclagem do eletrodo em 200 ciclos de CDGs. Para tal, foi utilizada a densidade de corrente de 500 $mA.g^{-1}$. Ao fim, foi realizado um novo EIS com o objetivo de identificar as modificações no eletrodo após a ciclagem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De forma geral, o processo de síntese da perovskita mista de Nb e W foi conduzida por um método de dispersão em colágeno, carbonização, calcinação e lavagem. Um fato relevante do processo de síntese é a não formação de produtos insolúveis na dispersão em colágeno. Um dos grandes desafios da formação de óxidos mistos de nióbio em meio aquoso é justamente a presença do íon oxalato. Tal ânion tende a ter uma grande afinidade com compostos metálicos, de forma a gerar, em quase todos os casos, produtos insolúveis. Numa perspectiva de síntese de um material que, a princípio, deve ser homogêneo. Depender da difusão em estado sólido no caso da formação de precipitados, poderia ser um grande problema. Desta maneira, buscou-se por estruturas metálicas aniônicas, como por exemplo, o ânion tungstato (WO_4^{2-}), já que a carga negativa do oxalato teria menor tendência a interagir com compostos de mesma carga. Desta maneira, foi possível obter uma solução homogênea de ambos metais em uma matriz de colágeno, que seca, se torna uma resina rígida e homogênea (Figura 4 (a)).

Figura 4 – Estágios da síntese do NWO, sendo (a) a resina após a secagem, (b) produto da carbonização da resina, (c) o material após a calcinação e (d) a dispersão do sólido em água Milli-Q®

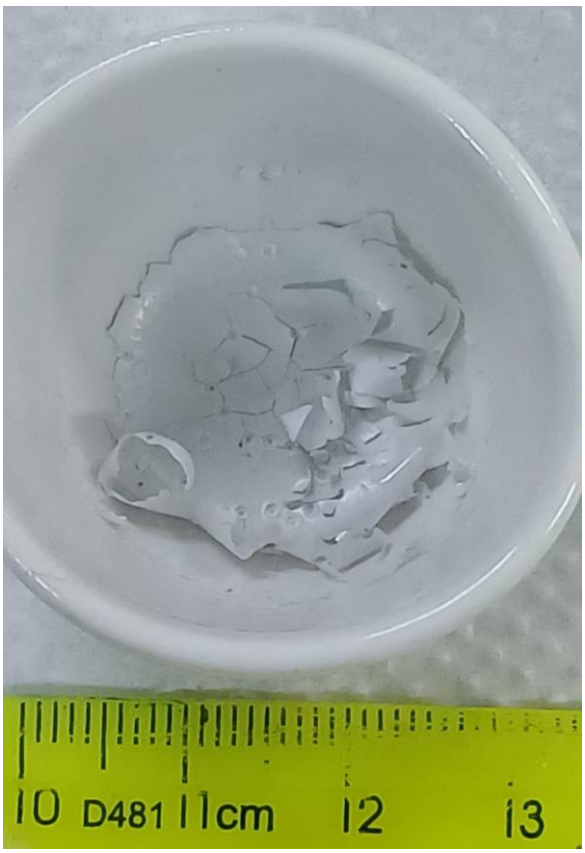


Fonte: O autor.

Além disso, outro ponto relevante da síntese é a formação da estrutura carbonácea. Dado que o colágeno apresenta uma diversidade de estruturas oxigenadas e nitrogenadas, a degradação térmica do composto tende a formar uma matriz extremamente porosa. Como uma espécie de espuma de carbono, só que no presente caso, contendo precursores das partículas do material (Figura 4 (b)). No entanto, é na calcinação que o material é de fato consolidado, pela queima do carbono de forma a manter a matriz cerâmica de um óxido branco (Figura 4 (c)). Esse material foi então lavado. Algo observado durante o processo de lavagem foi a facilidade que o material apresentava em sua dispersão. Na Figura 4 (d) é possível observar a

homogeneidade com que a solução era formada. Após a secagem, o material se organiza na forma de pequenas escamas brancas finas com relativa reflexão de luz (Figura 5).

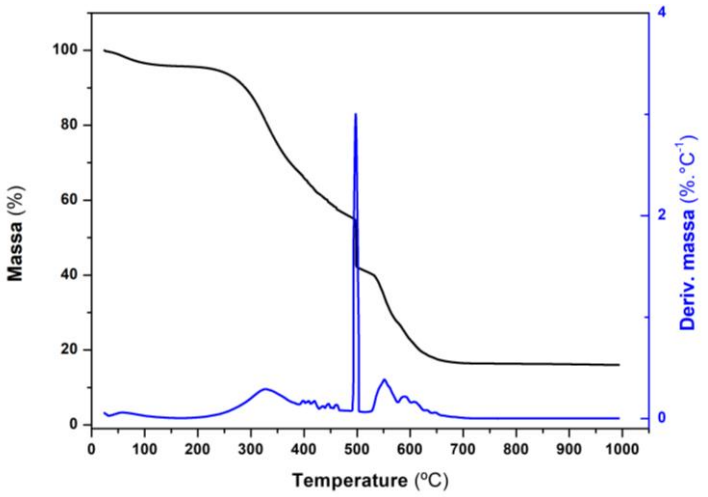
Figura 5 – NWO seco após as lavagens



Fonte: O autor.

Outro ponto que foi avaliado foi a evolução térmica do sistema carbonizado até a calcinação. O objetivo foi detectar o tempo necessário para a liberação completa dos resquícios carbonáceos, além de verificar se ocorria a perda de massa do material calcinado, uma vez que o trióxido de tungstênio tem a capacidade de sublimar em temperaturas elevadas. Através da Figura 6 foi possível verificar que em um primeiro momento ocorre uma pequena perda de massa em temperaturas perto de 100ºC, uma provável evaporação de água absorvida pelo sistema. No entanto, a grande diferença ocorreu após 250ºC, onde a provável decomposição da matriz carbonácea foi iniciada, suspendendo somente em temperaturas próximas a 700ºC. No entanto, devido a presença de um platô isotérmico de 40 min em 500ºC, o ponto em que não se observou mais variações significativas de massa pode estar levemente deslocado.

Figura 6 – TGA e DTG de uma amostra carbonizada da síntese de NWO realizada em atmosfera normal

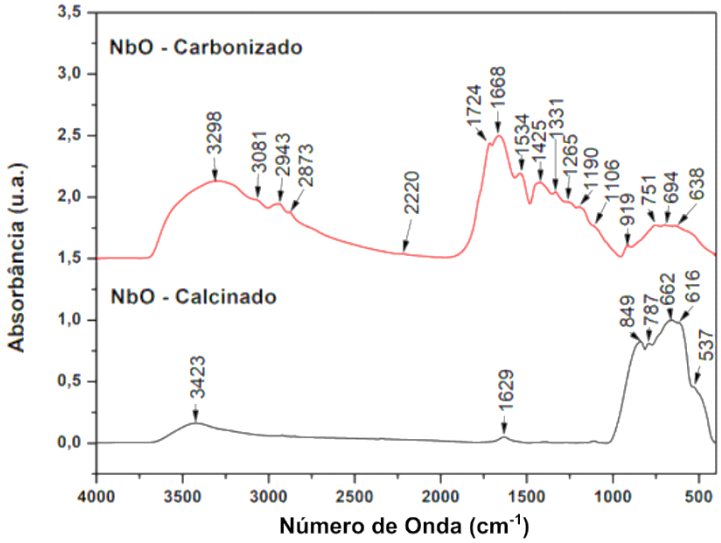


Fonte: O autor.

Mesmo com tais aspectos da síntese, ainda não era claro como que os precursores metálicos se organizavam dentro da matriz proteica. Dada a grande presença de grupos funcionais no colágeno, uma das maiores hipóteses era a formação de uma rede de complexos, o que permitiria uma relativa organização dos íons metálicos na espuma de carbono intermediária. Tendo em vista tal ponto, foram realizados ensaios comparativos das estruturas carbonáceas tanto de sínteses contendo somente o precursor de nióbio como de ambos metais (Nb e W) utilizando FTIR.

Uma das maneiras mais amplamente disponíveis para caracterização de materiais é a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (135), permitindo a identificação de módulos vibracionais específicos de determinados grupos funcionais ou ligações químicas. Dentro de tal perspectiva, foram realizadas caracterizações tanto de um pentóxido produzido por dispersão em colágeno como do óxido misto de nióbio e tungstênio produzidos pela mesma rota. Na Figura 7 estão demonstrados os espectros do pentóxido de nióbio após o processo de carbonização e após a calcinação final. Comparando ambos é notável a diferença, principalmente, em números de onda superiores a 1000 cm^{-1}, em sua maioria, relacionados a grupos orgânicos. Desta forma, é possível inferir que o tratamento térmico de calcinação à 700ºC por 3 h é efetivo na retirada da maior parte dos compostos orgânicos presentes, deixando somente uma fração inorgânica do óxido de interesse. Além disso, evidenciou que, mesmo após a carbonização a 250ºC, a matriz carbonácea conserva grande parte das ligações do colágeno, não ocorrendo uma mineralização total do material.

Figura 7 – Espectro FTIR de absorção das amostras NbO carbonizada e calcinada

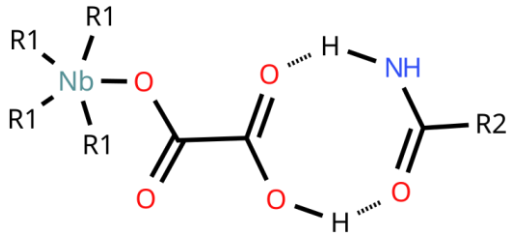


Fonte: O autor.

Dentro de uma perspectiva mais específica, na análise da amostra carbonizada, o pico largo observado em 3298 cm^{-1} tem relação com as vibrações do grupo N-H. No trabalho de Muyonga et al. (2004) (136) foram analisados diferentes espectros de FTIR de diferentes gelatinas obtidas por ossos e escamas de peixes jovens e adultos, além de diferentes temperaturas de extração. Neste estudo, em grande parte, as ligações N-H apresentavam o centro do pico em torno de 3400 cm^{-1}, no entanto, segundo Kemp (1991) (91) o acoplamento das ligações N-H com ligações C=O levam a banda de absorção para números de onda menores. Considerando que o precursor de nióbio é o oxalato amoniacal de nióbio, a observação de tal comportamento sugere uma interação forte da cadeia de proteína com o precursor na matriz carbonácea. Outro ponto relevante é que, segundo o mesmo autor, a junção da banda relativa ao grupo N-H associada com picos relativos ao grupo CH_2 (3081, 2943 e 2873 cm^{-1}) indica a formação de uma ligação dimérica, intermolecular, do grupo amida com um ácido carboxílico (Figura 8). Reiterando a formação de uma rede entre o complexo de nióbio e as cadeias de colágeno. Outro pico, pouco intenso e posicionado em 2220 cm^{-1}, é relacionado a formação do grupo nitrila (C≡N). Quando dominante, apresenta um pico intenso na região de 2300 a 2200 cm^{-1} (137), mas dada a baixa intensidade é provável a formação de traços no sistema. Em 1724 e 1668 cm^{-1} é possível verificar a presença de dois picos associados a diferentes carbonilas, sendo o primeiro associado à carbonila do oxalato e a segunda do grupo amida (137,138). O pico em 1534 cm^{-1} é associado ao estiramento NH acoplado à flexão da ligação C-N, em 1425 cm^{-1} ocorre a vibração da flexão CH_2 e em 1331 cm^{-1} relacionado à vibração CH_2 *wagging* da prolina em amidas II (136). Em 1265 cm^{-1} é observado um ombro na posição de um pico que é

normalmente associado à vibração C-O da ligação C-OH de ácidos carboxílicos (139). Já os picos observados abaixo de 1000 cm^{-1} estando relacionados a vibrações internas da estrutura do colágeno (136) ou de interações do Nb com oxigênio (140). Quanto ao espectro do calcinado, foram observados picos relacionados à presença de água estrutural no material (3423 e 1629 cm^{-1}) (141). Abaixo de 1000 cm^{-1} picos relacionados a vibrações estruturais do pentóxido de nióbio são observadas. Em 849 cm^{-1} é observado um pico do estiramento das ligações Nb-O-Nb (140), Nb_3O em 537 cm^{-1} e Nb-O-Nb *bridging* entre 750-580 cm^{-1}.

Figura 8 – Formação dimérica entre oxalato de nióbio e um grupo amida sendo R1 grupos oxalato e R2 qualquer cadeia orgânica



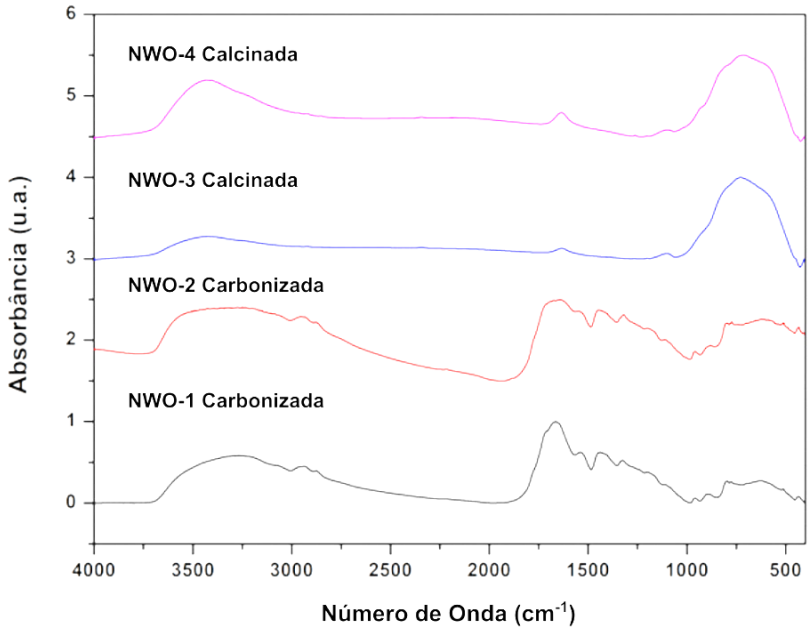
Fonte: O autor.

Foram também avaliadas as diferenças entre os óxidos mistos de nióbio e tungstênio (NWO) antes e após da calcinação. Na Figura 9 é possível verificar que as amostras carbonizadas apresentaram praticamente o mesmo espectro que a amostra NbO carbonizada em números de onda superiores a 1000 cm^{-1}. Assim como para as amostras NbO, as amostras NWO também apresentaram uma grande diferença entre antes e após a calcinação, evidenciando a remoção de todos os compostos orgânicos da matriz. Maior parte da diferença se situou na região *finger-print* dada a adição do precursor tungstato de sódio (Figura 10), dobrando o número de picos perceptíveis, além de uma maior definição no intervalo de 912 a 748 cm^{-1}.

No entanto, a maior diferença se situa no perfil vibracional entre o óxido puro de nióbio e o óxido misto de nióbio e tungstênio. No trabalho de Delgado et al. (2020) (166), foram utilizados como precursores metatungstato de amônio e oxalato de nióbio em diferentes proporções atômicas dos metais para uma síntese hidrotermal. Algo que ficou muito evidente foi a modificação do perfil dos espectros de FTIR da amostra à medida que tungstênio era incorporado na estrutura do óxido de nióbio, o material deixava de apresentar diversos picos, convergindo em somente um em torno de 800 cm-1. Desta maneira, considerando o que o mesmo ocorreu para a amostra NWO-3, é possível inferir que de fato o tungstênio foi incorporado à estrutura de nióbio. No entanto, um comportamento similar seria observado se

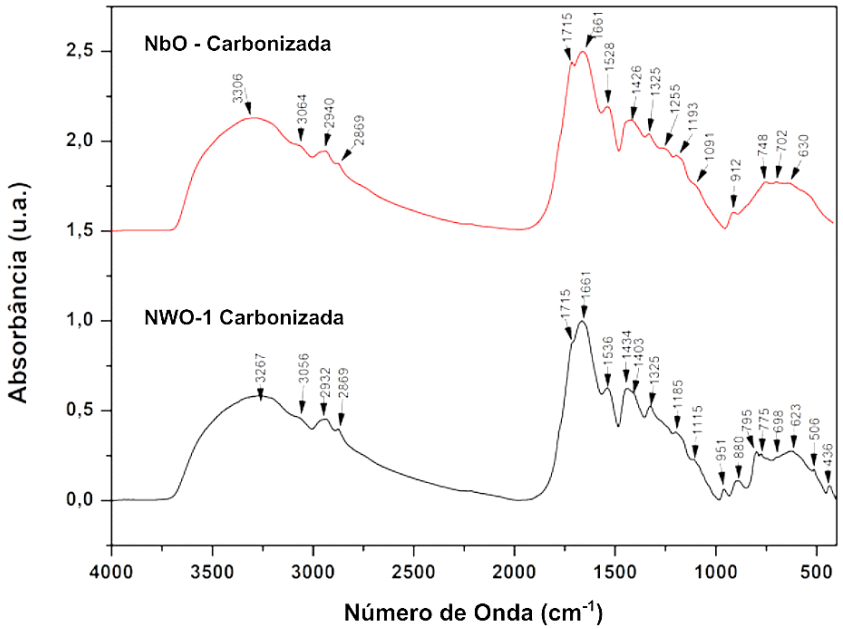
uma heterojunção entre os materiais ocorresse. Tendo em vista tal ponto foi realizada a análise de difração de raios-x do NWO calcinado.

Figura 9 – Comparação do FTIR entre as amostras NWO-1 e 2 carbonizadas e NWO -3 e 4 calcinadas



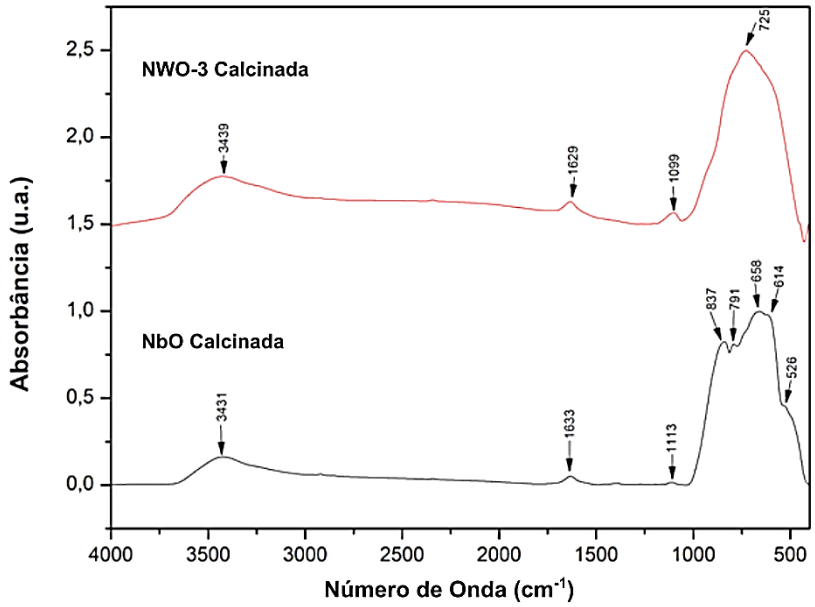
Fonte: O autor.

Figura 10 – Comparação do espectro de FTIR entre a amostra NbO-carbonizada e NWO-1 carbonizada



Fonte: O autor.

Figura 11 – Comparação dos espectros de FTIR das amostras NWO-3 calcinada e NbO-2 calcinada

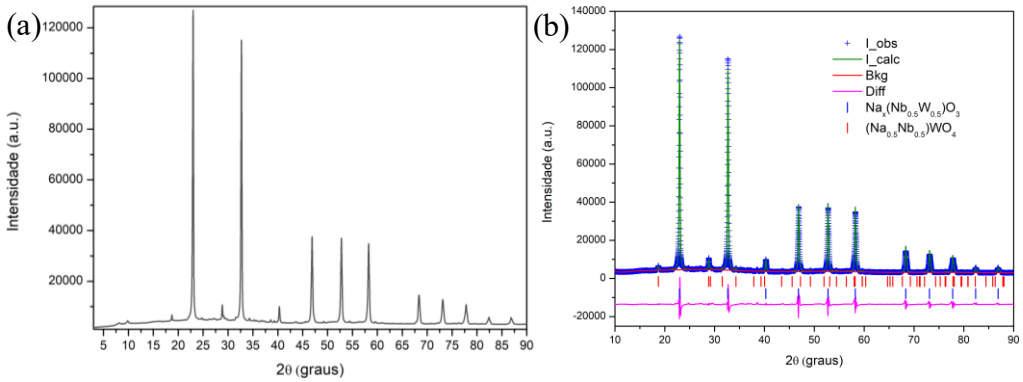


Fonte: O autor.

A base de funcionamento de uma análise de DRX é a interferência de radiações de raios-x com os planos cristalinos em determinado material. Como o meio continha uma elevada quantidade de sódio dada a presença do tungstato de sódio, tinha-se como hipótese a formação do niobato de sódio ou bronzes de sódio-tungstênio. Se uma estrutura heterogênea entre os materiais fosse formada, ambos picos dos materiais distintos seriam detectados. Já, em uma estrutura mista, novos picos, distintos das estruturas originais tendem a ser formados. No caso do niobato de sódio ($NaNbO_3$) seriam esperados dois picos característicos em 2θ iguais a 22,88º e 32,42º (142). Já os bronzes de sódio-tungstênio apresentam um padrão de difração semelhante, mas com picos ligeiramente deslocados, em 23,3º e 28,2º (143). Ao observar o difratograma obtido para do NWO (Figura 12 (a)) é possível verificar um padrão muito similar ao niobato de sódio com picos em 22,99º e 32,69º, no entanto, com intensidades distintas. O segundo pico no material original tende a ser mais intenso que o primeiro, mas no presente caso foi observado o inverso. Neste caso é importante salientar que a intensidade de um pico de difração tem dependência com o fator de espalhamento dos átomos, aumentando a intensidade do pico quanto maior o número atômico do elemento (144). Além disso, não foi observado o pico em 28,2º do composto de tungstênio. Tais fatos sugeriam a formação de um composto estruturalmente parecido com o niobato de sódio, mas com sítios metálicos substituídos por um metal de maior número atômico, neste caso, o tungstênio.

A fim de comprovar a substituição do Nb no niobato por W, foi realizado o refinamento Rietveld do padrão de difração obtido. O resultado pode ser observado na Figura 12 (b). Neste caso, foram identificadas duas fases a primeira e majoritária $Na_x(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$ com participação de 96,65(8)% e a minoritária, $(Na_{0.5}Nb_{0.5})WO_4$ 3,35(8)%. Além disso, a estrutura majoritária apresentou um parâmetro de rede a de 3,88210(6)Å de arranjo cúbico simples (grupo $Pm\bar{3}m$). O resumo de todos os parâmetros da simulação estão dispostos na Tabela 6. Um fator relevante também foi a obtenção de valores de tamanho de cristalito superiores a 100 nm (145). Como tais valores foram obtidos pela equação Scherrer os valores podem não ser totalmente precisos. No entanto possibilita a conclusão de que a síntese produz domínios cristalinos de tamanhos superiores a 100 nm. Desta forma, sugerindo que não foram formadas nanoestruturas 0d, mas, possivelmente, morfologias quasi-nanométricas.

Figura 12 – (a) difratograma da amostra de NWO de 3 a 120° com um passo de 2Θ = 0,02° e taxa de varredura de 0,5°.min^{-1} e (b) resultado do ajuste entre o padrão simulado e experimental do refinamento Rietveld



Fonte: O autor

Tabela 6 – Parâmetros de rede e estatística do método de refinamento Rietveld

Parâmetro	**$Na_x(Nb_{0.5}W_{0.5})O_3$**	**$(Na_{0.5}Nb_{0.5})WO_4$**
a (Å)	3,88210(6)	5,2376(15)
b (Å)	-	-
c (Å)	-	11,3593(27)
Grupo espacial	$Pm\bar{3}m$	$I4_1/a$
Fração mássica (%)	96,65(8)	3,35(8)
Tamanho de cristalito (nm)	162(2)	190(20)
Fator-R do perfil obtido (%)	7,404	
GOF	5,37	

Parâmetro	
Nobs	8001
Nvar	28

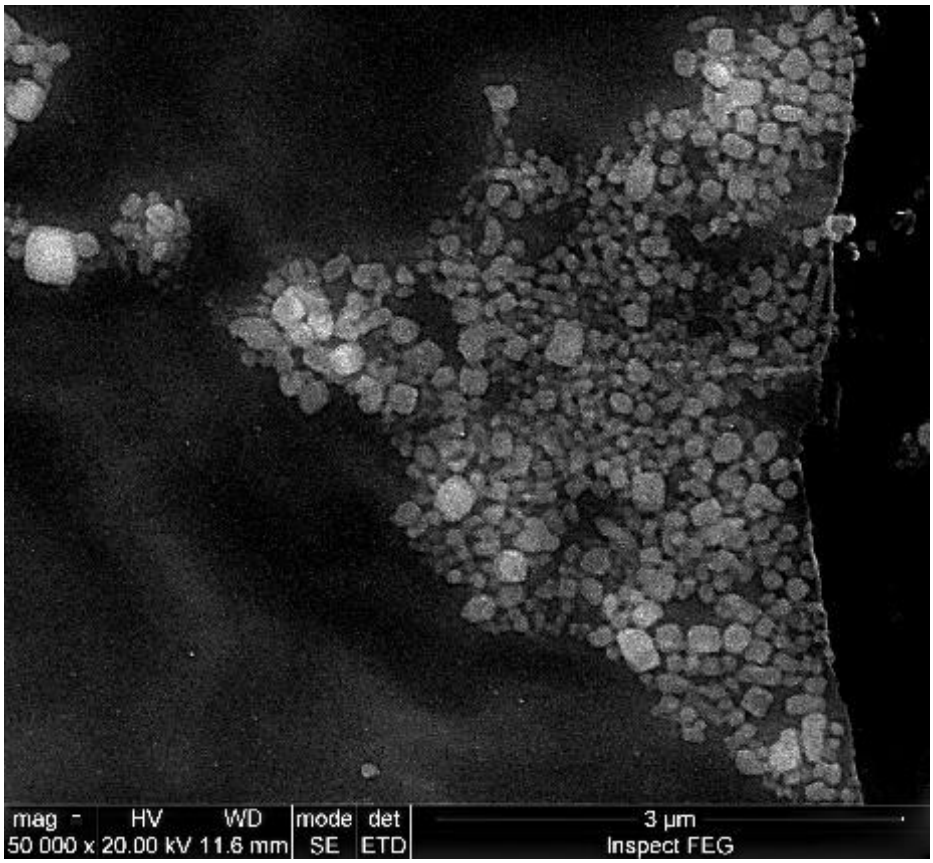
Fonte: O autor.

Com o exposto, foi possível verificar que o método desenvolvido tem capacidade de produzir materiais cristalinos de elevada pureza (prox. 97%). No entanto, foi inconclusivo quanto ao real tamanho das partículas. Tendo em vista a necessidade do conhecimento da morfologia das partículas, foi realizada a análise de MEV-FEG do material.

A Figura 13 expõe a imagem direta da morfologia das partículas sintetizadas. Se tratam de paralelepípedos arredondados. Desta maneira, indicando que as matrizes de colágeno não modificam a tendência natural das partículas apresentaram o formato de seu arranjo cristalino. Para se ter o conhecimento real da distribuição de tamanhos do material, foi realizada uma análise aferindo os maiores e menores diâmetros de Feret. Tal técnica consiste na medida direta das maiores e menores distâncias entre duas retas paralelas que tangenciem cada uma das partículas. Os histogramas das medidas estão dispostos nas Figura 14 (a) e (b) e a análise estatística das medidas na Tabela 7.

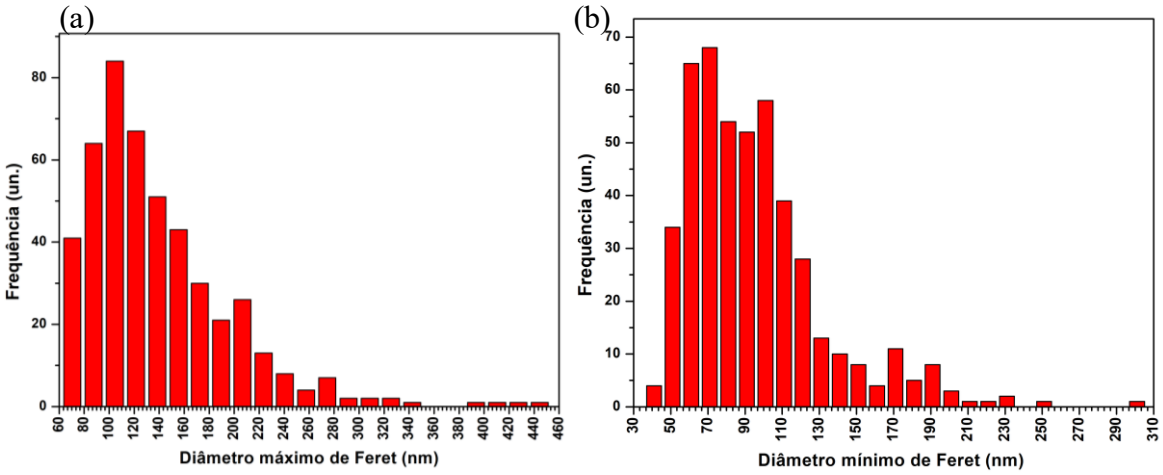
Num total, foram observadas e analisadas 470 partículas, em que a média dos maiores diâmetros foi de 138,97nm e dos menores diâmetros, 95,03 nm. Quanto às medianas, 50% das partículas apresentam um maior diâmetro de 124,49 nm e menor, 87,56 nm. Segundo a Agência Europeia do Meio Ambiente (2022) (45) todo e qualquer material que apresente mais de 50% das unidades com ao menos uma de suas dimensões inferiores a 100 nm é considerado um nanomaterial. Desta maneira, considerando que a mediana se situa em valor inferior a 100 nm, o NWO pode ser considerado uma nanoestrutura. No entanto, como não foram avaliadas todas as dimensões, não é possível afirmar quanto a sua dimensionalidade. Quanto a dispersão dos valores, foi observado um desvio padrão percentual em relação à média para as maiores partículas de 41% e para as menores de 39%. Tais valores refletem que por mais que a síntese dê frutos a nanoestruturas, ela não é seletiva em relação à distribuição dos tamanhos.

Figura 13 – Micrografia das partículas de NWO em 50kx e 20 kV obtidas por MEV-FEG



Fonte: O autor.

Figura 14 - Histogramas dos (a) maiores e (b) menores diâmetros de Feret das partículas de NWO



Fonte: O autor.

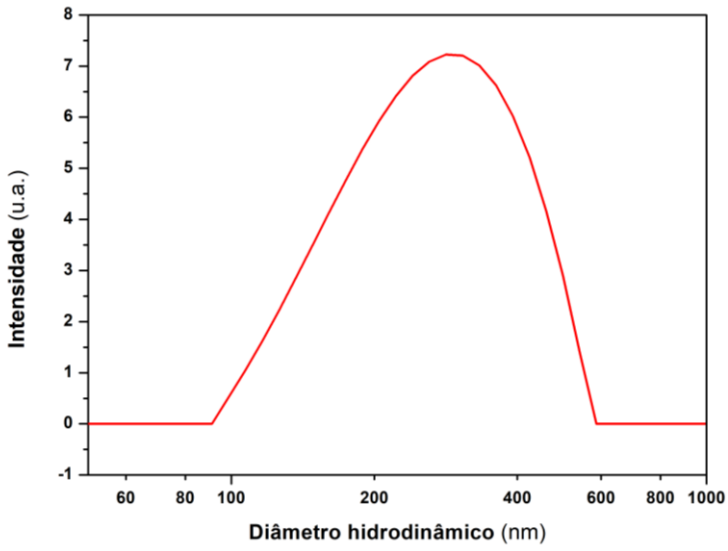
Tabela 7 – Parâmetros estatísticos da distribuição dos maiores e menores diâmetros de Feret do NWO por FEG-SEM

Parâmetros	**Menor diâmetro de Feret**	**Maior diâmetro de Feret**
Quantidade amostral(un.)	470	
Média(nm)	95,03	138,97
Mediana(nm)	87,56	124,49
Máximo(nm)	304,01	441,14
Mínimo(nm)	36,32	62,65
Desvio padrão(nm)	37,39	57,97

Fonte: O autor.

Além de parâmetros diretos, também foi aferido o comportamento do material em água. Para tal, a análise por DLS e potencial zeta foram conduzidos. O gráfico de dispersão pode ser observado na Figura 15. Como resultado, foi obtida uma média de 268 nm para o diâmetro hidrodinâmico do material, com uma polidispersividade de 16,6%. Além disso, foi aferido o potencial zeta das partículas, resultando num valor de -50 mV, indicando ser uma dispersão estável(146).

Figura 15 – Dispersão da intensidade relativa por DLS na amostra de NWO em água



Fonte: O autor.

Por mais que as técnicas anteriores demonstrassem qual a estrutura e a morfologia do material, ainda não era clara a sua real estequiometria. De forma geral, os bronzes de sódio-

tungstênio na forma cúbica apresentam o tungstênio em seu estado de oxidação W^{5+}. No entanto, considerando que o principal objetivo do novo material era sua aplicação como material ativo em eletrodos de baterias aquosas de íons de sódio, o estado de oxidação 6+ seria de maior interesse.

Para a mensuração da capacidade teórica de um material, é feito um cálculo sobre a quantidade de carga que este tem de capacidade de reter cargas em sua estrutura. Segundo a Equação (16) (147), a capacidade de um material é igual ao produto do número total de elétrons transportados (n_e) multiplicado pela constante de Faraday (F, C.mol^{-1}) e dividido pelo produto de uma contante de unidade de medida (3,6, C.mAh^{-1}) com a massa molar do material ($\overline{M}$, g.mol^{-1}). Assumindo a estequiometria geral do material como $Na_{0,5}(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$, sua massa molar seria 197,87 g.mol^{-1}. Se o processo de armazenamento de cargas fosse realizado somente pela migração de sódios na estrutura, seria um total de 1 Mol de Na^+, resultando na expressão na Equação (17) e um valor de 135 mAh.g^{-1}. No entanto, se fossem adicionadas reações redox relacionadas aos seus núcleo metálicos, uma quantidade maior de carga pode ser armazenada. Considerando que o Nb reduz de 5+ até 4+ e W até 4+, uma estequiometria com W^{5+} entregaria um total de 2 portadores de cargas. Já, com o estado de oxidação +6, seriam observados 2,5 portadores de carga, um aumento de 25%.

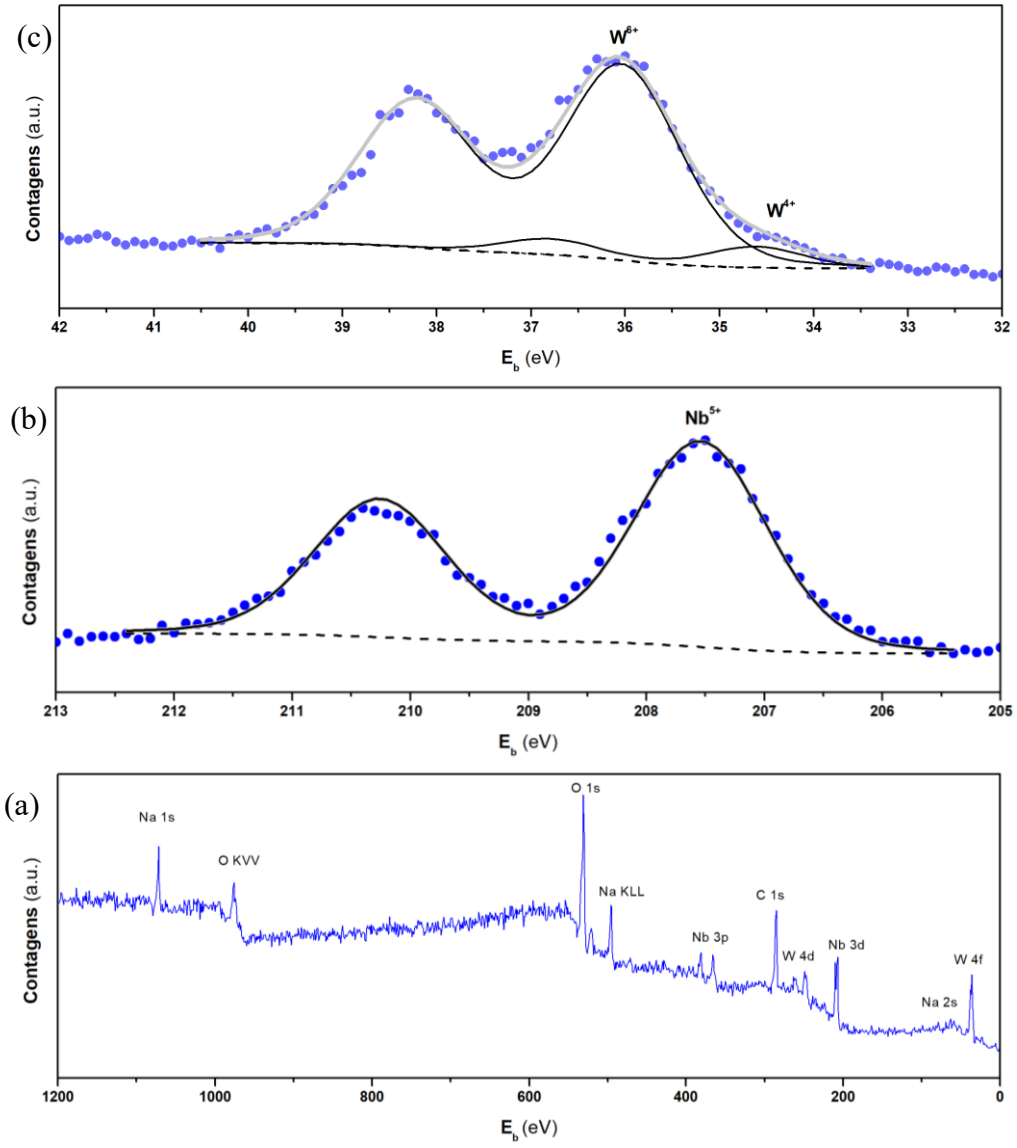
$$\mathrm{C(mAh}.g^{-1}) = \frac{n_e F}{3{,}6.\overline{M}} \tag{16}$$

$$C = \frac{(1e_{Na^+}).96485}{3.6\,.\,(197{,}87)} \tag{17}$$

Para investigar tais características, procedeu-se à análise de XPS do material. O espectro de varredura geral (Long Scan) da amostra NWO em pó é apresentado na Figura 16, onde se observa a presença exclusiva de Nb, W, O, Na e C, confirmando a pureza química do sistema. Na região do Nb 3d (Figura 16 (b)), identificou-se um único componente de Nb^{5+} em 207,5 eV, valor coerente com os octaedros de NbO_6. Já a região do W 4f (Figura 16 (c)) exibe um componente principal em 36,1 eV, atribuído ao estado de oxidação W^{6+}(92%), além de uma pequena contribuição de W^{4+}(8%) de prováveis defeitos de superfície pontuais. Esses resultados indicam que, embora o arranjo cristalino induza geometrias semelhantes às do $NaWO_3$ (onde se esperaria W^{5+}), o metal permanece estável em sua forma mais oxidada. Dessa forma, infere-

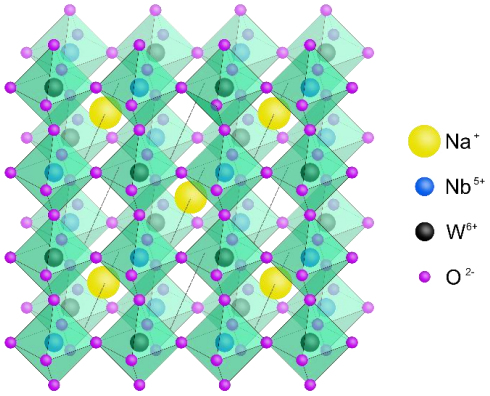
se que a introdução de um novo grau de valência ao sistema, sem a alteração do estado de oxidação do nióbio, resulte na formação de vacâncias de sódio na rede. Tal evidência sugere que a estequiometria final do material se aproxime de $Na_{0,5}(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$. Relacionando os dados de difração com o perfil iônico determinado, foi possível propor que o material apresente o arranjo cristalino detalhado na Figura 17.

Figura 16 – XPS do NWO em (a) espectro de varredura geral, (b) alta resolução na região do Nb 3d e (c) alta resolução na região do W 4f



Fonte: O autor.

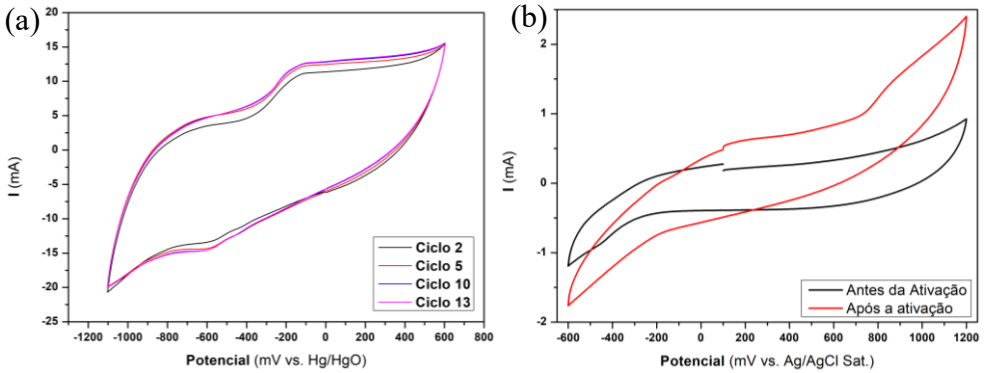
Figura 17 – Estrutura cristalina proposta para o NWO ($Na_{0,5}(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$)



Fonte: O autor.

Em estudos preliminares de aplicação do material como um eletrodo para bateria de íons de sódio aquosas, verificou-se que o desempenho geral do sistema tendia a ser aprimorado após a ciclagem do material em 1 M NaOH. Na Figura 18 estão dispostos os ciclos 2, 5, 10 e 13 em 50 $mV.s^{-1}$. Levando em consideração que a área de um voltamograma é proporcional a quantidade de carga envolvida no processo, com o passar dos ciclos, foi observado um aumento substancial na carga total armazenada, tanto em sentido anódico como catódico. Comparando o eletrodo em 1 M Na2SO4 + 0,8 mM SDS antes e após a ativação (Figura 18 (b)), é verificada uma grande variação no perfil das voltametrias, além do atingimento de correntes superiores. Tendo em vista tal ponto, o processo foi denominado como ativação e se tornou procedimento padrão para os testes eletroquímicos. No entanto, a fim de determinar o processo que rege a ativação do material, foram realizadas análises de XPS do eletrodo antes e após a ativação.

Figura 18 – (a) Processo de ativação de um eletrodo de NWO em 1 M NaOH em 50 $mV.s^{-1}$ com os ciclos 2, 5, 10 e 13 e (b) eletrodo de NWO antes e após a ativação



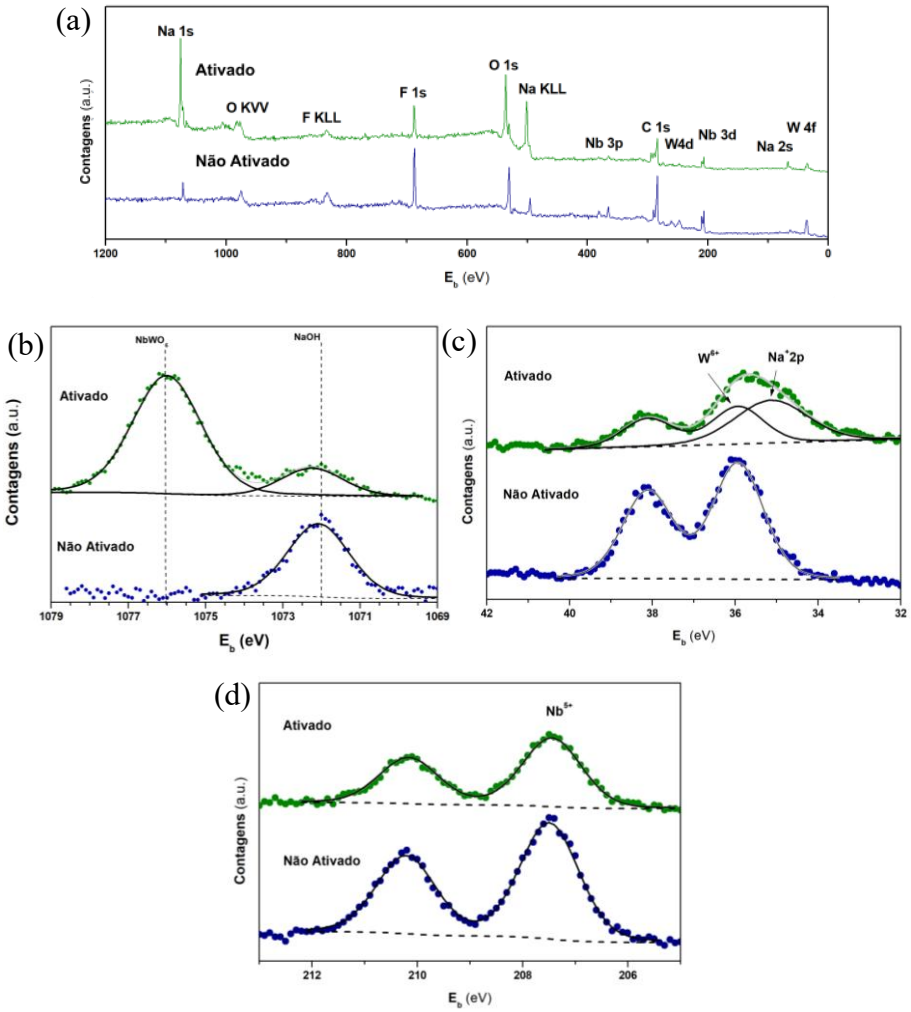
Fonte: O autor.

Na Figura 19(a) estão dispostos o espectro de XPS do eletrodo antes (azul) e após (verde) a ativação. De forma ampla, é possível verificar que, diferentemente da amostra pura em pó, foram detectados picos relacionados a presença de flúor e carbono. Tal fato se deve ao aglomerante utilizado nos eletrodos (PVDF) e o aditivo condutor (Vulcan). Além disso, foi observado um grande deslocamento da energia de ligação associado ao Na 1s (Figura 19 (b)). Antes da ativação o material apresentava um pico único em 1.072 eV, comumente associado à ligação Na-O (148), no entanto, com a ativação outro pico proeminente foi verificado em 1.076 eV. Em um estudo voltado para a aplicação de titanatos de sódio foi verificado que a formação de espécies de sódio mais oxidadas (Na_2O_2) estava ligado ao deslocamento das energias de ligação do Na para valores maiores (148). Sob a hipótese da ativação do material estar associada a um processo de pré-sodiação, foram analisadas os picos relacionados aos estados de oxidação do Nb(Figura 19(d)) e W(Figura 19(c)) antes e após a ciclagem. Em sistemas usuais de armazenamento de carga, a intercalação de cátions na estrutura de um material está associada à redução dos sítios metálicos.

Mas no NWO, mesmo após diversos ciclos, não foram observadas qualquer redução. Tal fato indica que, se ocorre qualquer forma de inserção iônica, ela pode não está associada à transferência eletrônica (redox), mas possivelmente, pseudocapacitiva por intercalação. Outra hipótese pode ser a reoxidação dos centros metálicos por se tratar de um método *ex-situ*, sendo necessária uma avaliação *in-situ* para a definição do mecanismo real. Outro ponto relevante, observado na (c), é o aparecimento de um pico relacionado ao Na 2p em 35,1 eV. Comparando os valores obtidos para Na1s, Na2s e Na2p com valores usuais de outros compostos passíveis de serem formados (Tabela 8), não foi encontrada qualquer correspondência.

Assumindo que o sódio estaria intercalado em uma vacância associada a uma carga positiva excedente, uma contrapartida de carga negativa deveria estar presente para o balanceamento energético. Por este ângulo, o oxigênio, única estrutura aniônica do sistema deveria apresentar um deslocamento energético de magnitude similar. Ao observar energias relacionadas ao O1s, a amostra ativada apresentou o mesmo pico em 530 eV, mas a prevalência de outro pico intenso em 536 eV. Dado o exposto, é robusta a evidência de que o processo de ativação do eletrodo é mediada pela inserção do sódio nas vacâncias do sistema, além de que o processo de estocagem de cargas ocorre por pseudocapacitância de intercalação.

Figura 19 – Espectro de XPS da amostra de NWO sendo (a) visão em amplo espectro, (b) alta resolução na região do Na 1s e (c) alta resolução na região do W 4f e (d) alta resolução na região do Nb 3d



Fonte: O autor.

Tabela 8 – Tabela de valores comuns de picos de XPS do Na1s, Na2s e Na2p para compostos possivelmente presentes

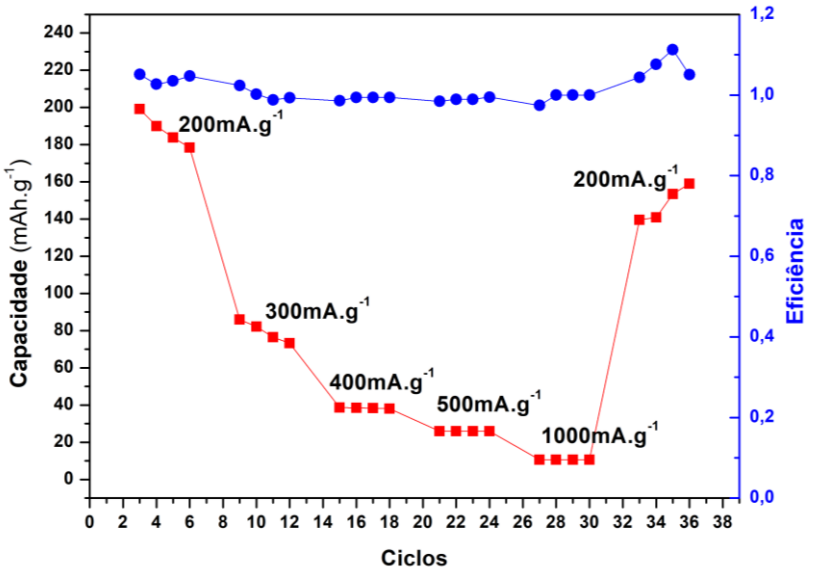
Composto	Na1s (eV)	Na2s (eV)	Na2p (eV)	Ref.
NaOH	1072.59	64.21	31.39	(8)
Na_2WO_4	1072.00	63.00	-	(149)
$NaNbO_3$	-	62.70	-	(149)
Na_2O	1072.50	64.20	31.30	(150)

Fonte: O autor.

Tendo em vista que o processo de ativação do eletrodo é mediado pela pré-intercalação de íons de sódio, foram realizados os testes de desempenho a fim de determinar a real

capacidade de o material atuar em BAIS. Para tal objetivo, o primeiro ponto avaliada a resposta do sistema em diferentes densidades de corrente em uma célula de 3 eletrodos em 1 M Na_2SO_4. Na Figura 20 está demonstrado o resultado do ensaio. As capacidades médias foram de 187,8, 79,4, 38,4, 26, 10,6 e 148,2 $mAh.g^{-1}$ em 200, 300, 400, 500, 1000 e 200 $mA.g^{-1}$. Um dos pontos mais relevantes revelados foi a dificuldade que o material tem em reter o desempenho em taxas um pouco mais elevadas que a inicial, chegando a uma retenção de apenas 5,6% na maior corrente. Um dos grandes fatores que pode estar relacionado à essa inércia é o mecanismo dominante no processo de transferência de cargas. No entanto, um ponto de destaque é a elevada capacidade, mesmo que menor, ao fim do teste. Se comparado com outros sistemas aquosos de íons de sódio em 0,2 $A.g^{-1}$(Tabela 9), a perovskita mista se situa na fronteira do desempenho. No entanto, é importante salientar que ainda existe uma grande dispersão dos valores de desempenho devido a carências na confecção dos eletrodos. Considerando 3 amostras, o desvio padrão em 300 $mA.g^{-1}$ fica em 84 $mAh.g^{-1}$ e uma média de 168 $mAh.g^{-1}$. No ANEXO 1 é possível verificar o teste de taxa comparativa entre todas as amostras avaliadas em comparação à uma amostra controle constituída por somente PVAC e Vulcan, sem a presença do material ativo.

Figura 20 – Teste de taxa nas correntes de 200, 300, 400, 500, 1000 e 200 $mA.g^{-1}$ em 1 M Na_2SO_4 de 1 a -0,6 V vs. Ag/AgCl sat.



Fonte: O autor.

Tabela 9 – Comparação de desempenho entre materiais distintos estudados para aplicação em BAIS

Material	Capacidade ($mAh.g^{-1}$)	Corrente ($A.g^{-1}$)	Ref.
$Na_x(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$	148,2	0,2	Este Trabalho
$Na_3VMn_{0.5}Ti_{0.5}(PO_4)_3$	45,8	0,2	(21)
$Na_3V_{1,3}Cr_{0,7}(PO_4)_3$@C ($NV_{1,3}Cr_{0,7}P$)	59	0,2	(22)
MnPBA@NiHCF	70,8	0,5	(23)
$Na_{1,88}Mn[Fe(CN)_6]_{0,97}$	112	0,2	(24)
$Na_{0,71\ M}nO_2{\cdot}0,15H_2O$	176	0,2	(29)
Ni@FeHCF-X	56	0,2	(25)
$Na_{0,16}Ba_{0,08}Mn_{0,92}O_2{\cdot}0,5H_2O$	99,9	0,2	(30)
$Na_{1,36}Ni_{0,4}Fe_{0,15}Co_{0,15}Mn_{0,15}Cu_{0,15}[Fe(CN)_6]$	109,8	0,2	(26)

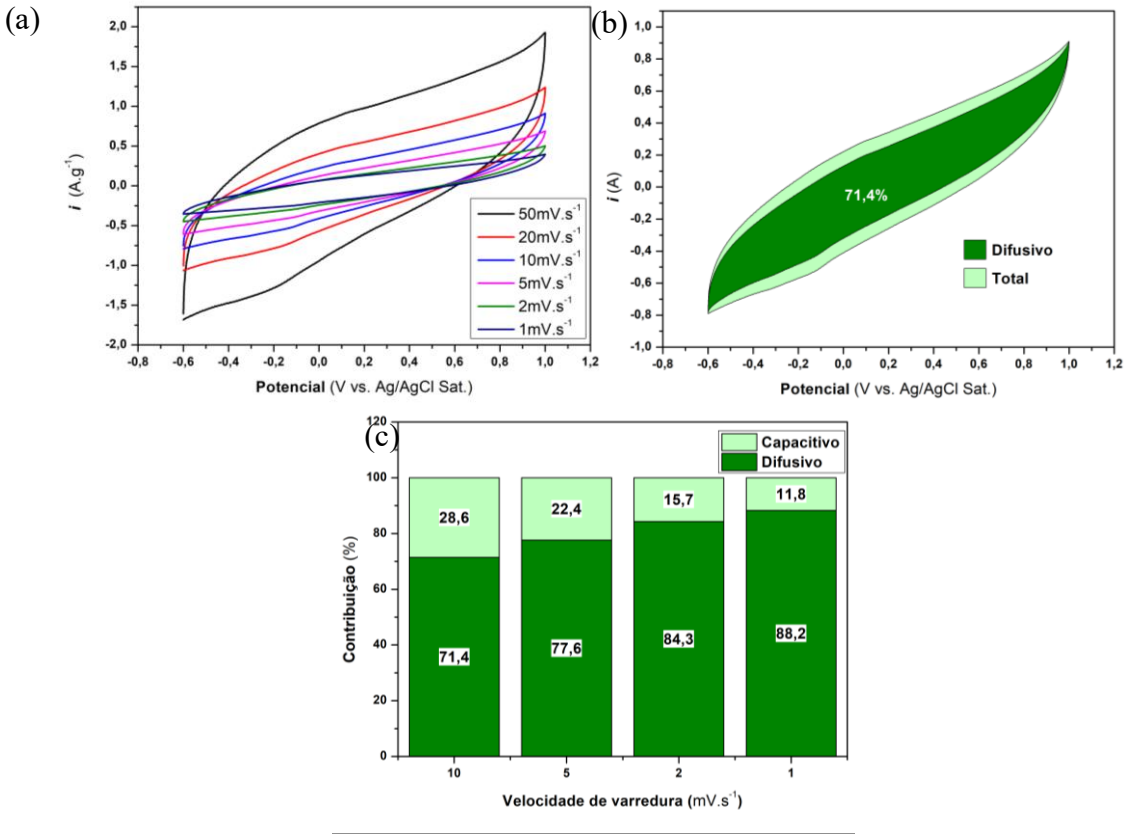
Fonte: O autor.

Considerando que o material apresentou uma baixa cinética na transferência de cargas, uma das principais hipóteses geradas é que o mecanismo dominante no sistema é a difusão dos íons. Com o fim de esclarecer tal ponto, foram realizadas voltametria cíclicas em diferentes velocidades de varredura, 50, 20, 10, 5, 2 e 1 $mV.s^{-1}$ e aplicado o método de Dunn. Os voltamogramas medidos estão dispostos na Figura 21 (a). Através do formato do voltamograma é possível inferir o tipo de estocagem de energia que determinado sistema está desenvolvendo (67,8). Dada a falta de picos proeminentes, além do formato não estritamente retangular sugere se tratar de um sistema pseudocapacitivo. Em conjunto com a análise de contribuição capacitiva e difusiva (Figura 21 (b) e (c)), ficou claro que o sistema é majoritariamente limitado por processos difusivos, mas com boa participação capacitiva. O que é uma evidência forte de um processo híbrido, assim como a análise de XPS havia indicado.

Além da ótica do desempenho em quantidade de carga armazenada, também foi avaliada a estabilidade do eletrodo em 200 ciclos de carga e descarga a 500 $mA.g^{-1}$. Na Figura 22 foi possível verificar que o eletrodo, principalmente, nos primeiros ciclos, tende a ter uma variação na eficiência que se estabiliza em 10 ciclos. Após, a eficiência se manteve em torno de 100%, com uma variação mínima de capacidade em torno do ciclo 120 (5,7%), mas que se reestabeleceu logo no ciclo 130. Após os 200 ciclos, foi observada uma retenção de 114%. Ou seja, com o passar das carga e descargas o material apresentou maior capacidade. Desta forma demonstrando que, ao contrário do que seria observado em estruturas usuais de WO_3 a presença

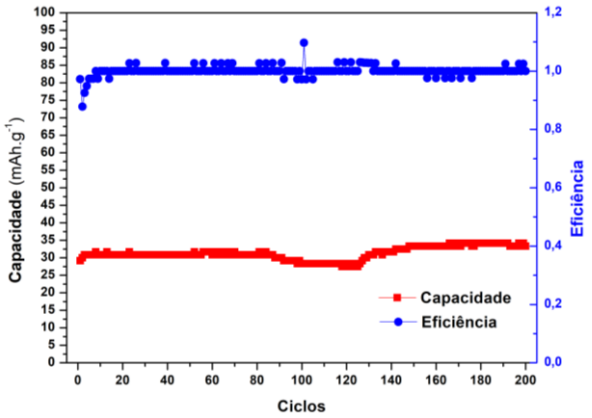
do nióbio estabiliza o arranjo cristalino do material. Fato que inibe a degradação, ao menos, em 200 ciclos.

Figura 21 – Análise do processo de estocagem de cargas em 1 M Na_2SO_4 por (a) voltametria cíclicas nas taxas de 50, 20, 10, 5, 2, e 1 $mV.s^{-1}$, (b) contribuição difusiva na voltametria de 10$mV.s^{-1}$ e (c) contribuição difusiva e capacitiva nas taxas de 10, 5, 2 e 1 $mV.s^{-1}$



Fonte: O autor.

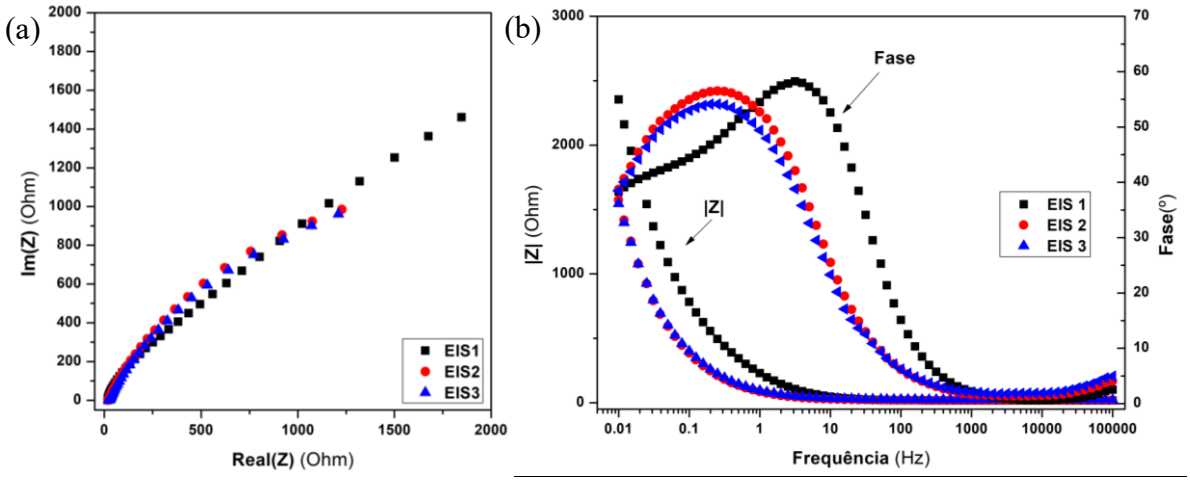
Figura 22 – Retenção de capacidade do eletrodo em 200 ciclos em 1 M Na_2SO_4 em 500 $mA.g^{-1}$



Fonte: O autor.

Por fim, em cada uma das etapas do processo de análise do eletrodo, foi feito o registro de espectroscopia por impedância eletroquímica. O objetivo deste ensaio era verificar possíveis modificações do eletrodo a medida que o material passava por diferentes estágios de teste. Na Figura 23 (a) foi observado que o eletrodo apresentou uma queda do módulo da resistência à transferência de carga após a ativação (Eis2) e que este valor se manteve após a ciclagem em 500 $mA.g^{-1}$ (Eis3). Já no diagrama de Bode é possível observar tanto a evolução do módulo da resistência com a redução da frequência bem como a variação do ângulo de fase. Inicialmente (Eis1) o eletrodo apresentava um módulo de resistência superior a 2000 Ω que reduziu a cerca de 1500 Ω após a ativação e após a ciclagem. No entanto, quando avaliado o ângulo de fase, o processo de ativação gera um deslocamento do pico para menores frequências, indicando uma maior proeminência de processos difusivos induzido pelo processo de ativação. Outro ponto relevante é a proximidade do pico com o ângulo de 45º, sendo também um forte indicador do controle difusivo do sistema(94). Além disso, a quase sobreposição das curvas Eis2 e 3 revelaram a forte estabilidade do sistema, reiterando o desempenho observado no processo de ciclagem.

Figura 23 – Diagrama (a) Nyquist e (b) Bode do NWO em 1 M Na_2SO_4



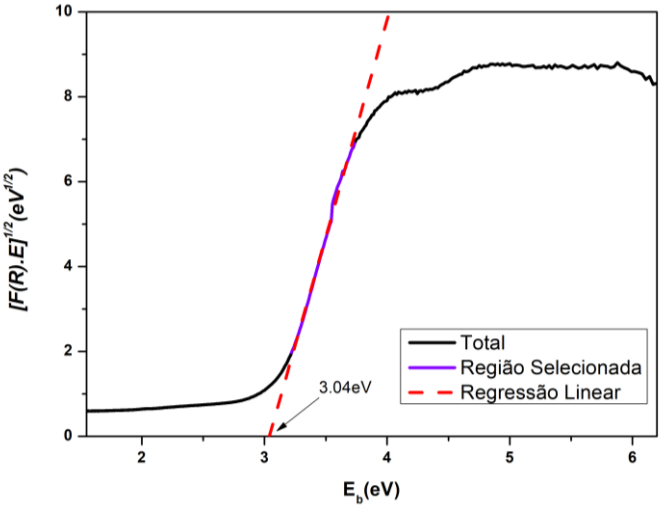
Eis1 – Inicial; Eis2 – Após a ativação; Eis3 – Após 200 ciclos.

Fonte: O autor

Dentre uma das necessidades comuns aos compostos de nióbio para o aprimoramento do desempenho era o aumento de sua condutividade eletrônica. Em materiais semicondutores, uma das medidas indiretas da capacidade de se conduzir eletricidade é o tamanho do band-gap. Tendo em vista tal ponto, o material foi submetido ao teste de espectroscopia por refletância difusa no UV-Vis. O resultado está disposto na Figura 24. Considerando que o $NaNbO_3$ apresenta um band-gap de 3,4eV(8), o novo material apresentou uma redução de 10,6% com

3,04eV. Desta forma reafirmando a hipótese que a inserção de tungstênio na estrutura do niobato induz ao aumento da condutividade geral do material. Para além da aplicação em baterias, a redução do band-gap evidencia uma provável aplicação do material em sistemas fotocatalíticos pelo aumento do espectro de absorção.

Figura 24 – Espectro de absorção no UV-Vis do NWO



Fonte: O autor.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou a eficácia da rota de síntese verde proposta, permitindo a obtenção de uma nova perovskita mista, $Na_x(Nb_{0,5}W_{0,5})O_3$, com elevada cristalinidade e pureza de fase superior a 96%. A análise morfológica por MEV-FEG revelou partículas na forma de paralelepípedos arredondados com mais de 50% das partículas contendo ao menos uma de suas dimensões inferiores a 100 nm, evidenciando a natureza nanoestruturada do material.

Os dados de XPS evidenciaram a coexistência estável dos cátions Nb^{5+} e W^{6+}, sugerindo que a compensação de carga na rede é mediada pela formação de vacâncias de sódio, aproximando a estequiometria real do modelo teórico proposto. Esta configuração eletrônica, aliada à redução do band-gap para 3,04 eV (uma diminuição de 10,6% em relação ao $NaNbO_3$ puro), corrobora a hipótese do aumento na condutividade intrínseca do semicondutor.

Em relação ao desempenho eletroquímico, o material demonstrou uma capacidade de descarga de 148,2 $mAh.g^{-1}$ a 200 $mA.g^{-1}$, apresentando competitividade frente aos principais cátodos para baterias aquosas de íons de sódio reportados na literatura recente. O processo de ativação eletroquímica em meio alcalino foi identificado como uma etapa determinante, promovendo a pré-sodiação das vacâncias estruturais e facilitando o mecanismo de processos difusivos de intercalação, que rege ao menos 71% da transferência de carga no sistema. No entanto, a construção dos eletrodos ainda deve ser aprimorada para a garantia de valores de menor dispersão.

Por fim, o ensaio de ciclagem galvanostática revelou uma boa estabilidade estrutural, com retenção de capacidade de 114% após 200 ciclos a 500 $mA.g^{-1}$. Tal comportamento indica que a incorporação do nióbio atua como estabilizador do arranjo cristalino, mitigando as degradações tipicamente associadas ao trióxido de tungstênio. Desta forma, o NWO se apresenta como um material promissor e sustentável para a nova geração de baterias aquosas de sódio, conciliando elevada capacidade com segurança operacional.

7 TRABALHOS FUTUROS

Dada a baixa capacidade do eletrodo em manter um bom armazenamento de cargas em correntes mais altas, os próximos passos serão relacionados à otimização da composição geral do eletrodo. Com o eletrodo otimizado, será então realizado um novo teste de ciclabilidade visando a casa dos milhares de ciclos. Além da retenção, também serão visadas estratégias de confecção que visem a reprodutibilidade dos mesmos.

Outro ponto relevante da continuidade da pesquisa é a associação do eletrodo de NWO com outro material para a montagem de uma célula completa, e assim definir o desempenho prático de uma nova bateria aquosa de íons de sódio.

8 REFERÊNCIAS

[1] FLORIDES, G. A.; CHRISTODOULIDES, P. Global warming and carbon dioxide through sciences. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 390–401, fev. 2009.

[2] YORO, K. O.; DARAMOLA, M. O. CO2 emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. Em: **Advances in Carbon Capture**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 3–28.

[3] **Electricity**. **IEA**, 11 jun. 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/electricity>. Acesso em: 8 mar. 2026

[4] **Brasil gera 88% da sua energia elétrica a partir de fontes renováveis**. **Ministério de Minas e Energia**, 26 ago. 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/brasil-gera-88-da-sua-energia-eletrica-a-partir-de-fontes-renovaveis>. Acesso em: 8 mar. 2026

[5] GOWRISANKARAN, G.; REYNOLDS, S. S.; SAMANO, M. Intermittency and the Value of Renewable Energy. **Journal of Political Economy**, v. 124, n. 4, p. 1187–1234, ago. 2016.

[6] SONYY, S. M. et al. Methodology for estimating and mitigating intermittency in renewable energy sources. **Energy Conversion and Management**, v. 350, p. 120943, fev. 2026.

[7] YEKINI SUBERU, M.; WAZIR MUSTAFA, M.; BASHIR, N. Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 499–514, jul. 2014.

[8] ZHANG, S. et al. Constructing T-Nb2O5@Carbon hollow core-shell nanostructures for high-rate hybrid supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 396, p. 88–94, ago. 2018.

[9] FENG, X. et al. Mitigating Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries. **Joule**, v. 4, n. 4, p. 743–770, abr. 2020.

[10] HE, M. et al. Safety Aspects of Stationary Battery Energy Storage Systems. **Batteries**, v. 10, n. 12, p. 418, 29 nov. 2024.

[11] GARCÍA, A. et al. An optical investigation of thermal runaway phenomenon under thermal abuse conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 246, p. 114663, out. 2021.

[12] TSCHIRSCHWITZ, R. et al. Harmful effects of lithium-ion battery thermal runaway: scale-up tests from cell to second-life modules. **RSC Advances**, v. 13, n. 30, p. 20761–20779, 2023.

[13] BAUMANN, M. et al. CO_2 Footprint and Life-Cycle Costs of Electrochemical Energy Storage for Stationary Grid Applications. **Energy Technology**, v. 5, n. 7, p. 1071–1083, jul. 2017.

[14] GASPER, P. et al. Optimization of Energy Storage System Economics and Controls by Incorporating Battery Degradation Costs in REopt®. **ECS Meeting Abstracts**, v. MA2023-01, n. 3, p. 764–764, 28 ago. 2023.

[15] LIANG, Z.; GRIJALVA, S. **Considering Battery Degradation in Energy Storage System Design for Multi-Services Scenarios**. 2020 IEEE Power & Energy Society General Meeting (PESGM). **Anais**... Em: 2020 IEEE POWER & ENERGY SOCIETY GENERAL MEETING (PESGM). Montreal, QC, Canada: IEEE, 2 ago. 2020. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/9281753/>. Acesso em: 10 mar. 2026

[16] RAN, Y. et al. Reviving spent lithium-ion batteries: The advancements and challenges of sustainable black mass recovery. **Battery Energy**, v. 3, n. 3, p. 20230059, maio 2024.

[17] FURLANETTO, J. et al. An Overview of Lithium-Ion Battery Recycling: A Comparison of Brazilian and International Scenarios. **World Electric Vehicle Journal**, v. 16, n. 7, p. 371, 3 jul. 2025.

[18] SAFARZADEH, H.; DI MARIA, F. Progress, Challenges and Opportunities in Recycling Electric Vehicle Batteries: A Systematic Review Article. **Batteries**, v. 11, n. 6, p. 230, 13 jun. 2025.

[19] 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.

[20] WALTER, M.; KOVALENKO, M. V.; KRAVCHYK, K. V. Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 1677–1683, 2020.

[21] ZIKRI, A. T. et al. An Na_3 $VMn_{0.5}$ $Ti_{0.5}$ $(PO_4)_3$ NASICON cathode with multielectron reactions for sustainable energy storage. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 13, n. 30, p. 24889–24902, 2025.

[22] JIAN, Q. et al. Stabilizing the solid-solution sodium storage in Cr-substituted Na3V2(PO4)3 cathode for aqueous sodium-ion batteries with long-term stability. **Journal of Energy Chemistry**, v. 105, p. 797–805, jun. 2025.

[23] YE, L. et al. Bilayer Mn-based Prussian blue cathode with high redox activity for boosting stable cycling in aqueous sodium-ion half/full batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 684, p. 635–646, abr. 2025.

[24] YANG, Z. et al. High-Energy Aqueous Sodium-Ion Batteries Using Water-in-Salt Electrolytes and 3D Structured Electrodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 17, n. 5, p. 7595–7606, 5 fev. 2025.

[25] SHEN, D. et al. Optimization of sodium-ion battery cathode performance by nickel-based Prussian blue epitaxial growth with iron-based Prussian blue core-shell structure. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 19, n. 11, p. 100828, nov. 2024.

[26] RAN, B. et al. High Entropy Activated and Stabilized Nickel-based Prussian Blue Analogue for High-performance Aqueous Sodium-ion Batteries. **Energy Storage Materials**, v. 71, p. 103583, ago. 2024.

[27] BOICHUK, A. et al. Enhancement of Diffusion-Controlled Pseudocapacity in Biphasic $NaMnO_2$ Electrodes for Sodium Batteries by Tailoring Structural and Morphological Properties. **ACS Omega**, v. 10, n. 26, p. 28395–28403, 8 jul. 2025.

[28] RAKOČEVIĆ, L. et al. Tunnel structured Na0.54MnO2 nanorods synthesized at high-temperature: Cathode material for aqueous Na-ion batteries. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 200, p. 112623, maio 2025.

[29] ZHAO, Y. et al. High-Na-Content Birnessite via P′3-Stacking with Tunable Active Facets for Advanced Aqueous Sodium-Ion Batteries. **ACS Nano**, v. 18, n. 47, p. 32556–32568, 26 nov. 2024.

[30] HUANG, W. et al. Ba-doped Na0.16MnO2 with ultra-long cycling life and highly reversible insertion/extraction mechanism for aqueous rechargeable sodium ion batteries. **Journal of Energy Storage**, v. 98, p. 112983, set. 2024.

[31] XIONG, F. et al. Low-Cost, the Key for the Commercialization of the $Na_3 V_2 (PO_4)_3$ Cathode. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 63, n. 8, p. 3425–3442, 28 fev. 2024.

[32] WU, X. et al. Single-crystal FeFe(CN)6 nanoparticles: a high capacity and high rate cathode for Na-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10130, 2013.

[33] GE, L. et al. Elaborating the Crystal Water of Prussian Blue for Outstanding Performance of Sodium Ion Batteries. **ACS Nano**, v. 18, n. 4, p. 3542–3552, 30 jan. 2024.

[34] GAUR, A. et al. Jahn-Teller Effect: Impact of Distortion on Oxygen Electrocatalysis. **Advanced Functional Materials**, v. 36, n. 10, p. e16674, fev. 2026.

[35] PENG, G. et al. Suppressing Jahn-Teller effect in manganese-based oxides for aqueous zinc-ion batteries through advanced composite material engineering. **Journal of Energy Storage**, v. 134, p. 118216, out. 2025.

[36] LI, L.-Y. et al. Mitigating Jahn–Teller Effect of Mn-Based Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries by Regulation of Coordination Chemistry. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 17, n. 24, p. 35631–35640, 18 jun. 2025.

[37] SHINDE, P. A.; JUN, S. C. Review on Recent Progress in the Development of Tungsten Oxide Based Electrodes for Electrochemical Energy Storage. **ChemSusChem**, v. 13, n. 1, p. 11–38, 9 jan. 2020.

[38] LI, W. et al. Improvement of charge/discharge performance for lithium ion batteries with tungsten trioxide electrodes. **Microelectronics Reliability**, v. 55, n. 2, p. 402–406, fev. 2015.

[39] JIANG, C. et al. Hierarchical hydrated WO3·0.33H2O/graphene composites with improved lithium storage. **Electrochimica Acta**, v. 278, p. 290–301, jul. 2018.

[40] YIN, J. et al. Synthesis and Applications of γ-Tungsten Oxide Hierarchical Nanostructures. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 2, p. 759–769, 6 fev. 2013.

[41] ZHANG, J.; LI, R. Molten salt synthesis of hexagonal tungsten trioxide nanoparticles for lithium-ion battery anode. **Materials Letters**, v. 233, p. 199–202, dez. 2018.

[42] ZHANG, Y. et al. Structural Construction of WO3 Nanorods as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries to Improve Their Electrochemical Performance. **Nanomaterials**, v. 13, n. 4, p. 776, 20 fev. 2023.

[43] VAN DEN BERGH, W. et al. Nanostructure Dependence of T-Nb_2 O_5 Intercalation Pseudocapacitance Probed Using Tunable Isomorphic Architectures. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 1, p. 2007826, jan. 2021.

[44] KUMAGAI, N.; ISHIYAMA, I.; TANNO, K. Electrochemical and structural characteristics of niobium(V) oxide in a rechargeable lithium battery. **Journal of Power Sources**, v. 20, n. 3–4, p. 193–198, jul. 1987.

[45] SINKEVIČIUS, V. Commission Recommendation of 10 June 2022 on the definition of nanomaterial (Text with EEA relevance) 2022/C 229/01. 10 jun. 2022.

[46] MEKUYE, B.; ABERA, B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. **Nano Select**, v. 4, n. 8, p. 486–501, ago. 2023.

[47] SCHNEIDER, R. et al. Tailoring the Surface Properties of Micro/Nanofibers Using 0D, 1D, 2D, and 3D Nanostructures: A Review on Post-Modification Methods. **Advanced Materials Interfaces**, v. 8, n. 13, p. 2100430, jul. 2021.

[48] MOYEN, E. et al. ZnO Nanoparticles for Quantum-Dot-Based Light-Emitting Diodes. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 6, p. 5203–5211, 26 jun. 2020.

[49] ALEXANDROV, A. et al. Al-, Ga-, Mg-, or Li-doped zinc oxide nanoparticles as electron transport layers for quantum dot light-emitting diodes. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 7496, 4 maio 2020.

[50] NOHYNEK, G. J.; DUFOUR, E. K. Nano-sized cosmetic formulations or solid nanoparticles in sunscreens: A risk to human health? **Archives of Toxicology**, v. 86, n. 7, p. 1063–1075, jul. 2012.

[51] XU, Q. et al. Function-driven engineering of 1D carbon nanotubes and 0D carbon dots: mechanism, properties and applications. **Nanoscale**, v. 11, n. 4, p. 1475–1504, 2019.

[52] ZHU, C. et al. Fast Li Storage in MoS_2 -Graphene-Carbon Nanotube Nanocomposites: Advantageous Functional Integration of 0D, 1D, and 2D Nanostructures. **Advanced Energy Materials**, v. 5, n. 4, p. 1401170, fev. 2015.

[53] LEI, Y. et al. Graphene and Beyond: Recent Advances in Two-Dimensional Materials Synthesis, Properties, and Devices. **ACS Nanoscience Au**, v. 2, n. 6, p. 450–485, 21 dez. 2022.

[54] MAS-BALLESTÉ, R. et al. 2D materials: to graphene and beyond. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 20–30, 2011.

[55] MITCHELL, S. et al. Nanoscale engineering of catalytic materials for sustainable technologies. **Nature Nanotechnology**, v. 16, n. 2, p. 129–139, fev. 2021.

[56] LIAO, J. et al. Unraveling the Impact of Electrosorbed Ions on the Scaling Behavior of Fast-Charging Dynamics of Nanoporous Electrodes Toward Digital Design of Iontronic Devices. **Advanced Materials**, v. 37, n. 36, p. 2506177, set. 2025.

[57] JIANG, J. et al. Progress of Nanostructured Electrode Materials for Supercapacitors. **Advanced Sustainable Systems**, v. 2, n. 1, p. 1700110, jan. 2018.

[58] ZHOU, G. et al. Nanowires for Electrochemical Energy Storage. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 20, p. 11042–11109, 23 out. 2019.

[59] PINDAR, S.; DHAWAN, N. Recycling of discarded coin cells for recovery of metal values. **Minerals Engineering**, v. 159, p. 106650, dez. 2020.

[60] HEMAVATHI, S.; SRIRAMA, S.; PRAKASH, A. S. Present and Future Generation of Secondary Batteries: A Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 10, n. 6, p. 1123–1145, dez. 2023.

[61] BERNDT, D. Secondary Batteries—Lead-Acid Batteries. Em: BOCKRIS, J. O. et al. (Eds.). **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**. Boston, MA: Springer US, 1981. p. 371–384.

[62] BHAWNA et al. Advancing energy storage: a comparative review of nickel–cadmium, nickel–metal hydride, and sodium-ion batteries. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 12, p. 2764–2788, 2025.

[63] KRISHNAN, R. et al. Historical perspective in technological advances in lithium-ion battery development. **JCIS Open**, v. 21, p. 100163, abr. 2026.

[64] WULANDARI, T. et al. Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives. **Battery Energy**, v. 2, n. 6, p. 20230030, nov. 2023.

[65] KOECH, A. K. et al. Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 50, p. 321–339, out. 2024.

[66] HUSEYIN, A.; SALIH, A. J. S. Batteries and supercapacitors: An analytical perspective on electrode materials and performance challenges. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1037, p. 181972, ago. 2025.

[67] FLEISCHMANN, S. et al. Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 14, p. 6738–6782, 22 jul. 2020.

[68] SEVILLA, M.; MOKAYA, R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, n. 4, p. 1250–1280, 2014.

[69] ABDELKAREEM, M. A. et al. Environmental aspects of batteries. **Sustainable Horizons**, v. 8, p. 100074, dez. 2023.

[70] RAGONE, D. V. **Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles**. . Em: MID-YEAR MEETING. Detroit, Michigan, United States: 1 fev. 1968. Disponível em:

<https://saemobilus.sae.org/papers/review-battery-systems-electrically-powered-vehicles-680453>. Acesso em: 11 mar. 2026

[71] DUTTA, A. et al. A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception. **Energy Storage**, v. 5, n. 1, p. e339, fev. 2023.

[72] LIU, X. et al. Tungsten oxide-based nanomaterials for supercapacitors: Mechanism, fabrication, characterization, multifunctionality, and electrochemical performance. **Progress in Materials Science**, v. 130, p. 100978, out. 2022.

[73] SINHA, A. P.; THOMAS, T. S.; MANDAL, D. Emerging role of aqueous batteries in next generation energy-dense sustainable storage. **Chemical Communications**, v. 61, n. 77, p. 14843–14869, 2025.

[74] GOEL, G.; SHARMA, M.; TRIPATHI, S. K. Prussian blue analogue as cathode materials in sodium ion batteries: A review. **Journal of Energy Storage**, v. 126, p. 116995, ago. 2025.

[75] CONWAY, B. E. Transition from "Supercapacitor" to "Battery" Behavior in Electrochemical Energy Storage. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, n. 6, p. 1539–1548, 1 jun. 1991.

[76] LIU, J. et al. Advanced Energy Storage Devices: Basic Principles, Analytical Methods, and Rational Materials Design. **Advanced Science**, v. 5, n. 1, p. 1700322, jan. 2018.

[77] KARAKOÇ, T. et al. Ultramicroporous N-Doped Activated Carbon Materials for High Performance Supercapacitors. **Batteries**, v. 9, n. 9, p. 436, 24 ago. 2023.

[78] FELHŐSI, I. et al. Properties of electrochemical double-layer capacitors with carbon-nanotubes-on-carbon-fiber-felt electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 334, p. 135548, fev. 2020.

[79] LI, C. et al. A study of activated carbon nanotubes as double-layer capacitors electrode materials. **Materials Letters**, v. 58, n. 29, p. 3774–3777, nov. 2004.

[80] DE SILVA, T. et al. Carbon Nanotube Based Robust and Flexible Solid-State Supercapacitor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 47, p. 56004–56013, 1 dez. 2021.

[81] SAYAHI, H. et al. Room-temperature defect-controlled fabrication of graphene via sustainable electrochemical exfoliation: An ultra-performance supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 68, p. 107646, set. 2023.

[82] RAJEEVAN, S. et al. Fabrication of high-performance symmetric supercapacitor of graphene electrodes by tuning their electrochemical properties. **Journal of Energy Storage**, v. 56, p. 105919, dez. 2022.

[83] ZHANG, Z. et al. Improved Stability of Single-Crystal $LiCoO_2$ Cathodes at 4.8 V through Solvation Structure Regulation. **Advanced Functional Materials**, p. 2411409, 9 set. 2024.

[84] GALIZZIOLI, D.; TANTARDINI, F.; TRASATTI, S. Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 4, n. 1, p. 57–67, fev. 1974.

[85] GUJAR, T. P. et al. Electrochemically Deposited Nanograin Ruthenium Oxide as a Pseudocapacitive Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, n. 9, p. 666–673, set. 2007.

[86] NGUYEN, T. et al. Cathodic electrodeposition and electrochemical response of manganese oxide pseudocapacitor electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 46, p. 16355–16364, dez. 2015.

[87] SINGU, B. S.; HONG, S. E.; YOON, K. R. Preparation and characterization of manganese oxide nanosheets for pseudocapacitor application. **Journal of Energy Storage**, v. 25, p. 100851, out. 2019.

[88] KONG, L. et al. Ultrahigh intercalation pseudocapacitance of mesoporous orthorhombic niobium pentoxide from a novel cellulose nanocrystal template. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149–150, p. 495–504, jan. 2015.

[89] TOMIYASU, H. et al. An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 45048, 21 mar. 2017.

[90] GE, Y. et al. How to measure and report the capacity of electrochemical double layers, supercapacitors, and their electrode materials. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 11–12, p. 3215–3230, nov. 2020.

[91] ALTOWIREB, S. M.; GOUMRI-SAID, S. Core-Shell structures for the enhancement of energy harvesting in piezoelectric Nanogenerators: A review. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 55, p. 102982, fev. 2023.

[92] LINDEN, D.; REDDY, T. B. (EDS.). **Handbook of batteries**. 3. ed ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2002.

[93] ZUO, W. et al. Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects. **Advanced Science**, v. 4, n. 7, p. 1600539, jul. 2017.

[94] SCHOETZ, T. et al. Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems. **Electrochimica Acta**, v. 412, p. 140072, abr. 2022.

[95] GRIFFITH, W. P.; MORRIS, P. J. T. Charles Hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium. **Notes and Records of the Royal Society of London**, v. 57, n. 3, p. 299–316, 22 set. 2003.

[96] DE OLIVEIRA, J. M. et al. Niobium and tantalum recovery from the primary source and from tin slag, an industrial challenge: A review. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 101, n. 4, p. 1743–1761, abr. 2023.

[97] YIN, R. et al. Mineral Chemistry of Pyrochlore Supergroup Minerals as Records of Nb Mineralization Processes in NYF-Type Pegmatites: A Case Study of the Emeishan Large Igneous Province, SW China. **Minerals**, v. 14, n. 1, p. 13, 21 dez. 2023.

[98] VASCONCELOS, Y. **O polêmico nióbio**. **REVISTA PESQUISA FAPESP**, mar. 2019. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-polemico-niobio/>. Acesso em: 11 mar. 2026

[99] **CBMM, Toshiba e Volkswagen Caminhões e Ônibus apresentam protótipo de ônibus elétrico com bateria de carregamento ultrarrápido**. **CBMM**, 2024. Disponível em: <https://cbmm.com/pt/midias/noticias/onibus-eletrico-carregamento-ultrarapido>. Acesso em: 11 mar. 2026

[100] PANG, R. et al. Polymorphs of Nb2O5 Compound and Their Electrical Energy Storage Applications. **Materials**, v. 16, n. 21, p. 6956, 30 out. 2023.

[101] ZHANG, Y. et al. A novel synthesis of Nb2O5@rGO nanocomposite as anode material for superior sodium storage. **Chinese Chemical Letters**, v. 32, n. 3, p. 1144–1148, mar. 2021.

[102] WANG, Y. et al. Effect of Carbon Coating on the Self-Discharge Behaviors of Niobium Oxide in Sodium Ion Capacitors. **ACS Applied Energy Materials**, p. acsaem.3c02427, 12 fev. 2024.

[103] CHEN, G. et al. Pseudohexagonal Nb_2 O_5 -Decorated Carbon Nanotubes as a High-Performance Composite Anode for Sodium Ion Batteries. **ChemElectroChem**, v. 9, n. 23, p. e202200800, 13 dez. 2022.

[104] BI, Z. et al. Porous fibers of carbon decorated T-Nb2O5 nanocrystal anchored on three-dimensional rGO composites combined with rGO nanosheets as an anode for high-performance flexible sodium-ion capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 411, p. 140070, abr. 2022.

[105] RANDALL, C. A. et al. Antiferroelectrics: History, fundamentals, crystal chemistry, crystal structures, size effects, and applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 8, p. 3775–3810, ago. 2021.

[106] REHMAN, M. U. et al. Giant capacitive energy-storage with broad temperature stability via domain engineering in modified sodium niobate-based ceramics. **Chemical Engineering Journal**, v. 518, p. 164723, ago. 2025.

[107] FERNANDES, D. et al. Sodium niobate with high photocatalytic activity for the removal of organic dye and inactivation of Escherichia coli, Staphylococcus aureus, and Klebsiella pneumoniae bacteria: the effect of Zn doping on these properties. **Ceramics International**, v. 51, n. 20, p. 32485–32489, ago. 2025.

[108] YANG, Y. et al. Alternating current-assisted synthesis of NaNbO3 nanorods and their exceptional electrochemical performance as anode materials for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 670, p. 239518, abr. 2026.

[109] SANTOS JÚNIOR, A. G. D. et al. Pseudocapacitive Behavior of Protonic Niobate Nanowires in Aqueous Acidic Electrolyte. **Ceramics**, v. 8, n. 2, p. 59, 20 maio 2025.

[110] BROWN, T.; PITFIELD, P. Tungsten. Em: GUNN, G. (Ed.). **Critical Metals Handbook**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2014. p. 385–413.

[111] LIN, H. et al. Tungsten carbide (WC) nanopowders synthesized via novel core–shell structured precursors. **Ceramics International**, v. 39, n. 3, p. 2877–2881, abr. 2013.

[112] KNOWLES, A. J. et al. Tungsten-based bcc-superalloys. **Applied Materials Today**, v. 23, p. 101014, jun. 2021.

[113] NASSERI, M. M. Determination of Tungsten Target Parameters for Transmission X-ray Tube: A Simulation Study Using Geant4. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 48, n. 3, p. 795–798, jun. 2016.

[114] DA SILLVA, L. RI. **TUNGSTÊNIO**. [s.l.] ANM/SEDE, 2018. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2018-/tungstenio_sm_2018>. Acesso em: 11 mar. 2026.

[115] LI, Y. et al. Multifunctional non-stoichiometric tungsten oxides: Synthesis, properties and application. **Journal of Power Sources**, v. 631, p. 236222, mar. 2025.

[116] HAN, B. et al. WO3 thermodynamic properties at 80–1256 K revisited. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, n. 4, p. 1533–1543, nov. 2020.

[117] MUÑOZ-BOLAÑOS, J. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. WO3 mono-nanocrystals: Synthesis, characterization and evaluation of their electrical behavior in oxygen and acetone atmospheres. **Materials Science and Engineering: B**, v. 274, p. 115472, dez. 2021.

[118] TOGARU, M. et al. Direct observation of tungsten oxidation studied by in situ environmental TEM. **Materials Characterization**, v. 174, p. 111016, abr. 2021.

[119] GONÇALVES, P. M. et al. Hydrothermal synthesis, structural and electrochemical characterization of WO3 using citric acid and oxalic acid. **Surfaces and Interfaces**, v. 86, p. 108817, abr. 2026.

[120] SONIA, T. et al. Filamentous network structured WO3 as acetone sensor through spray pyrolysis technique with theoretical approach of molecular interaction. **Physics Letters A**, v. 578, p. 131478, maio 2026.

[121] GUPTA, S. P. et al. Hydrated WO3.0.33H2O nanorod for an excellent anode materials enables high performance and long-cycle stability for aqueous Zn-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 604, p. 234500, jun. 2024.

[122] ESPINOSA-ANGELES, J. C. et al. Charge Storage Mechanism of LixWO3 Hexagonal Tungsten Bronze in Aqueous Electrolytes. **Batteries**, v. 9, n. 2, p. 136, 15 fev. 2023.

[123] DICKENS, P. G.; WHITTINGHAM, M. S. The tungsten bronzes and related compounds. **Quarterly Reviews, Chemical Society**, v. 22, n. 1, p. 30, 1968.

[124] ZHANG, Y. M.; YANG, S.; EVANS, J. R. G. Revisiting Hume-Rothery's Rules with artificial neural networks. **Acta Materialia**, v. 56, n. 5, p. 1094–1105, mar. 2008.

[125] STÖWE, K.; WEBER, M. Niobium, Tantalum, and Tungsten Doped Tin Dioxides as Potential Support Materials for Fuel Cell Catalyst Applications. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 646, n. 18, p. 1470–1480, 30 set. 2020.

[126] ENG, H. W. et al. Investigations of the electronic structure of d0 transition metal oxides belonging to the perovskite family. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 175, n. 1, p. 94–109, out. 2003.

[127] YANG, Y.; ZHAO, J. Wadsley–Roth Crystallographic Shear Structure Niobium-Based Oxides: Promising Anode Materials for High-Safety Lithium-Ion Batteries. **Advanced Science**, v. 8, n. 12, p. 2004855, jun. 2021.

[128] GUO, C. et al. Lattice-Prestressed Niobium Tungsten Oxide Enables Near-Zero Volume Change and Ultrafast Lithium Storage. **Advanced Materials**, v. 38, n. 1, p. e12001, jan. 2026.

[129] JIN, X. et al. Porous Nb_4 W_7 O_{31} microspheres with a mixed crystal structure for high-performance Li^+ storage. **Energy Materials**, v. 4, n. 1, 4 jan. 2024.

[130] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

[131] TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. *GSAS-II* : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, 1 abr. 2013.

[132] HAYASHIDA, M. et al. Parameters affecting the accuracy of nanoparticle shape and size measurement in 3D. **Micron**, v. 123, p. 102680, ago. 2019.

[133] SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, jul. 2012.

[134] MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 6 dez. 2018.

[135] GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; JONES, D. E. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. Em: KAUFMANN, E. N. (Ed.). **Characterization of Materials**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2012. p. 1–33.

[136] MUYONGA, J. H.; COLE, C. G. B.; DUODU, K. G. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (Lates niloticus). **Food Chemistry**, v. 86, n. 3, p. 325–332, jul. 2004.

[137] KEMP, W. **Organic Spectroscopy**. London: Macmillan Education UK, 1991.

[138] MITRA, T. et al. Di-carboxylic acid cross-linking interactions improves thermal stability and mechanical strength of reconstituted type I collagen: Part I. Oxalic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 105, n. 1, p. 325–330, jul. 2011.

[139] SARKAR, A. et al. Metal Binding to Aβ Peptides Inhibits Interaction with Cytochrome *c* : Insights from Abiological Constructs. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 13994–14003, 31 out. 2018.

[140] OREL, B. et al. In situ UV-Vis and ex situ IR spectroelectrochemical investigations of amorphous and crystalline electrochromic Nb 2 O 5 films in charged/discharged states. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 2, n. 4, p. 221–236, 26 jun. 1998.

[141] YU, A. et al. Surface sprouting growth of Na2Nb2O6·H2O nanowires and fabrication of NaNbO3 nanostructures with controlled morphologies. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3490–3496, fev. 2012.

[142] FAROOQ, U. et al. Electrocatalytic and Enhanced Photocatalytic Applications of Sodium Niobate Nanoparticles Developed by Citrate Precursor Route. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 4488, 14 mar. 2019.

[143] THUMMAVICHAI, K. et al. Sodium Tungsten Oxide Bronze Nanowires Bundles in Adsorption of Methylene Blue Dye under UV and Visible Light Exposure. **Energies**, v. 14, n. 5, p. 1322, 1 mar. 2021.

[144] KIM, T.; KANG, S. On the quantitative analysis of secondary carbide and carbon in (Ti1−xMx)C solid solutions via XRD measurements. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 26, n. 5, p. 444–448, set. 2008.

[145] WEIBEL, A. et al. The Big Problem of Small Particles: A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in Nanocrystalline Anatase Powders. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 9, p. 2378–2385, 1 maio 2005.

[146] POCHAPSKI, D. J. et al. Zeta Potential and Colloidal Stability Predictions for Inorganic Nanoparticle Dispersions: Effects of Experimental Conditions and Electrokinetic Models on the Interpretation of Results. **Langmuir**, v. 37, n. 45, p. 13379–13389, 16 nov. 2021.

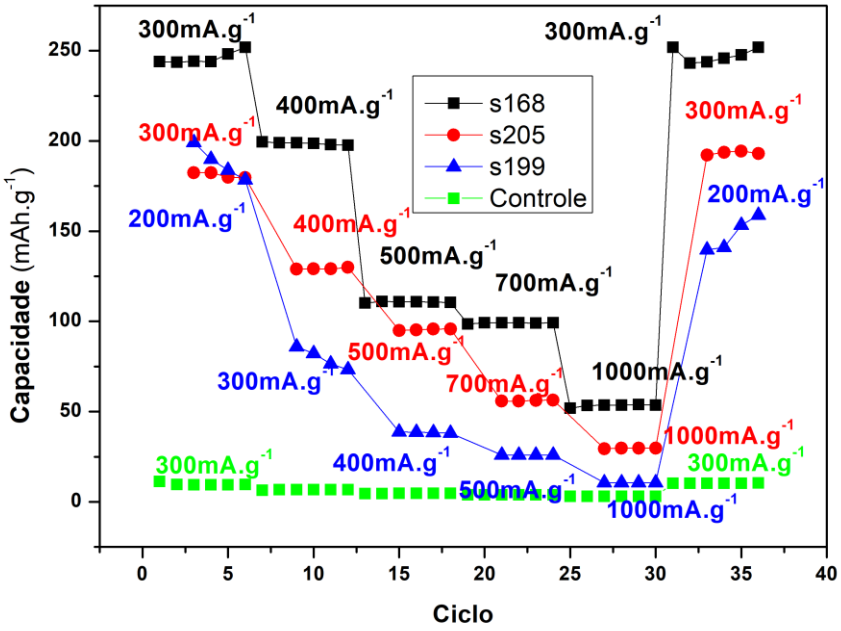
[147] YUE, Y.; LIANG, H. A theoretical model to determine the capacity performance of shape-specific electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 390, p. 242–248, jun. 2018.

[148] MARCINIUK, L. L. et al. Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions. **Fuel**, v. 118, p. 48–54, fev. 2014.

[149] HO, S. F.; CONTARINI, S.; RABALAIS, J. W. Ion-beam-induced chemical changes in the oxyanions (Moyn-) and oxides (Mox) where M = chromium, molybdenum, tungsten, vanadium, niobium and tantalum. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 18, p. 4779–4788, 27 ago. 1987.

[150] BARRIE, A.; STREET, F. J. An Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 7, n. 1, p. 1–31, jan. 1975.

ANEXO 1 – COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO DE TESTE DE TAXA POR CDG DE OUTRAS AMOSTRAS DE NWO E CONTROLE (SEM MATERIAL ATIVO) EM 1 M Na_2SO_4



Fonte: O autor