

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

**ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS DE NIÓBIO OBTIDOS POR PROCESSO
HIDROTERMAL APLICADOS COMO ELETRODO DE CAPACITOR
ELETROQUÍMICO**

Adilar Gonçalves dos Santos Júnior

Porto Alegre
2021

Adilar Gonçalves dos Santos Júnior

**ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS DE NIÓBIO OBTIDOS POR PROCESSO
HIDROTHERMAL APLICADOS COMO ELETRODO DE CAPACITOR
ELETROQUÍMICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Célia de Fraga Malfatti

Porto Alegre

2021

Adilar Gonçalves dos Santos Júnior

**ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS DE NIÓBIO OBTIDOS POR PROCESSO
HIDROTHERMAL APLICADOS COMO ELETRODO DE CAPACITOR
ELETROQUÍMICO**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Célia de Fraga Malfatti

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr Afonso Reguly

Banca Examinadora:

- 1. Dr^a Cibele Melo Halmenschlager - University of Alberta (Canada).**
- 2. Dr^a Gisele Aparecida Amaral Labat - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE.**
- 3. Prof. Dr Matias de Angelis Korb - Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, IFSUL.**
- 4. Prof. Dr Roberto Moreira Schroeder - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.**

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai Adilar Gonçalves dos Santos, a minha mãe Doralina Almeida dos Santos e a minha irmã Elisângela Maria Almeida dos Santos pelo forte vínculo familiar, o qual serve de base e guia para minhas escolhas pessoais.

Agradeço a professora Célia de Fraga Malfatti pela orientação no trabalho. Agradeço também a todos os demais integrantes do Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES - PROEX (Processo 23038.000341/2019-71).

Agradeço a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM pelo fornecimento das chapas de nióbio empregadas nesse trabalho.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a todas pessoas que contribuíram e/ou contribuem para a construção do conhecimento científico.

RESUMO

No atual estágio do desenvolvimento tecnológico, dispositivos de armazenamento de energia são vitais para a implementação e expansão de outras tecnologias essenciais para o futuro sustentável do planeta, como a geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis e a eletrificação da frota veicular. Dentre as diversas configurações de diferentes dispositivos que têm sido propostos, os capacitores eletroquímicos elaborados com eletrólitos aquosos se destacam por apresentarem elevada capacitância específica, manufatura simples, custo mais baixo e serem ambientalmente mais seguros. No entanto, as principais limitações dos capacitores eletroquímicos são a pouca quantidade de energia armazenada e a pequena janela de potencial (para eletrólitos aquosos), as quais podem ser superadas com o uso de materiais com propriedades pseudocapacitivas, como os óxidos de metais de transição. Dentre esses, óxidos contendo nióbio apresentam propriedades eletroquímicas favoráveis, como rápidas reações de oxirredução que ocorrem na superfície do material e/ou processos de intercalação e desintercalação de íons. Nesse trabalho, niobato de sódio nanoestruturado $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi obtido por processo hidrotermal em baixa temperatura a partir de chapa metálica de nióbio em solução aquosa de hidróxido de sódio. Niobato de sódio desidratado ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$) e niobato de sódio com estrutura do tipo perovskita (NaNbO_3) foram obtidos ao submeter o niobato proveniente do processo hidrotermal a um processo de tratamento térmico (350°C e 500°C , respectivamente). Esses três materiais foram submetidos ao tratamento químico de troca iônica com imersão em ácido nítrico e a partir desse procedimento foram obtidos os niobatos protônicos: $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$. A amostra NaNbO_3 não sofreu modificação estrutural no processo de troca iônica. Em seguida foi avaliado o desempenho desses materiais quando aplicados como eletrodo de capacitor eletroquímico em diferentes eletrólitos aquosos (H_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaOH). As amostras de niobato de sódio apresentaram baixos valores de densidade de corrente nos ensaios de voltametria cíclica, o que resultou em uma baixa quantidade de energia armazenada. Por outro lado, esses materiais demonstraram uma extensa janela de potencial. Os niobatos protônicos apresentaram resultados expressivos de capacitância específica no eletrólito H_2SO_4 1M, consistindo de $95,8 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ para o niobato $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $140,5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ para o niobato $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ (densidade de corrente: $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), o que representa uma quantidade significativa de energia armazenada. Além disso, os dois materiais demonstraram uma ótima retenção dessa capacitância específica (cerca de 90%) até cerca de 300 ciclos.

ABSTRACT

At the current stage of technological development, energy storage devices are vital for the implementation and expansion of other essential technologies for the sustainable future of the planet, such as the generation of electric energy from renewable sources and the vehicle electrification. Among the different configurations of different devices that have been proposed, electrochemical capacitors made with aqueous electrolytes stand out for presenting high specific capacitance, simple manufacturing, lower cost and being environmentally safer. However, the main limitations of electrochemical capacitors are the small amount of stored energy and the small potential window (for aqueous electrolytes), which can be overcome with the use of materials with pseudocapacitive properties, such as transition metal oxides. Among those, oxides containing niobium have favorable electrochemical properties, such as fast redox reactions that occur on the material surface and/or ion intercalation and deintercalation processes. In this work, nanostructured sodium niobate $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was obtained by hydrothermal process at low temperature from niobium metal plate in aqueous sodium hydroxide solution. Dehydrated sodium niobate ($\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$) and sodium niobate with a perovskite type structure (NaNbO_3) were obtained by subjecting the niobate from the hydrothermal process to heat treatment process (350°C and 500°C , respectively). These three materials were subjected to the chemical treatment of ion exchange with immersion in nitric acid and from this procedure protonic niobates were obtained: $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$. The NaNbO_3 sample did not undergo structural modification in the ion exchange process. Then, the performance of these materials was evaluated when applied as an electrochemical capacitor electrode in different aqueous electrolytes (H_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaOH). The sodium niobate samples showed low values of current density in the cyclic voltammetry tests, which resulted in a low amount of energy stored. On the other hand, these materials presented an extensive potential window. The protonic niobates showed expressive results of specific capacitance in H_2SO_4 1M electrolyte, consisting of $95,8 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ for $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ niobate and $140,5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ for $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ niobate (at a current density of $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), which represents a significant amount of energy stored. In addition, the two materials presented an excellent retention of this specific capacitance (about 90%) up to about 300 cycles.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1 - Classificação dos dispositivos de armazenamento de energia [26]. 6
- Figura 2 – Arranjo construtivo de bateria: (a) do tipo moeda e (b) do tipo cilíndrica [7]. 8
- Figura 3 – Esquema de funcionamento de uma bateria de íon lítio: (a) processo de carga (b) processo de descarga [32]. 8
- Figura 4 – Representação esquemática de capacitores convencionais: (a) capacitor eletrostático (b) capacitor eletrolítico [34]. 9
- Figura 5 – a) Esquema construtivo de um capacitor eletroquímico convencional. b) Esquema de funcionamento de um capacitor de dupla camada [36]. 10
- Figura 6 – Arranjo construtivo de capacitor eletroquímico convencional: (a) do tipo cilíndrico [37], (b) do tipo moeda [11]. 11
- Figura 7 – Mecanismos pseudocapacitivos de armazenamento de energia: (a) reações superficiais de oxirredução (b) intercalação e desintercalação de íons [39]. 11
- Figura 8 – Comparação da densidade de energia e densidade de potência dos principais dispositivos de armazenamento de energia [41]. 13
- Figura 9 – Esquema da constituição de um eletrodo de capacitor eletroquímico [45]. 15
- Figura 10 – Janela de potencial de diversos materiais com propriedades pseudocapacitivas [48, 13]. 16
- Figura 11 – Voltametrias cíclicas de diferentes mecanismos de armazenamento de energia [41]. 17
- Figura 12 – Curva típica de carga e descarga de um capacitor eletroquímico [11]. 18
- Figura 13 – Gráfico de Ragone (potência específica versus energia específica) [37]. 19
- Figura 14 – Método para determinação da tensão operacional a partir de ensaios de voltametria cíclica [52]. 20
- Figura 15 – Diferentes estados de oxidação do nióbio e respectivas fases (estequiométricas e não estequiométricas) [66, 68]. 24
- Figura 16 – Estruturas cristalinas típica de um niobato alcalino: a) do tipo columbita; b) do tipo perovskita [66]. 24
- Figura 17 – Transformação de KNb_3O_8 em $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ [70]. 25
- Figura 18 – Esquema representativo da montagem do processo de anodização [78]. 27
- Figura 19 – Mecanismo de formação de óxido a partir de tratamento hidrotermal [81]. 28
- Figura 20 – Fluxograma de atividades desenvolvidas na Parte I – 1ª etapa. 33
- Figura 21 – Fluxograma de atividades desenvolvidas na Parte I – 2ª etapa. 33

- Figura 22 – Reator autoclave utilizado no processo hidrotermal. a) Componentes do sistema
b) reator autoclave montado. 35
- Figura 23 - Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nesse trabalho. 37
- Figura 24 – Diagrama de fases da água com linha pretas indicando a interseção entre temperatura e pressão de trabalho do processo hidrotermal [98]. 40
- Figura 25 – Amostras provenientes do processo hidrotermal em solução NaOH 0.02M durante 20 horas em diferentes temperaturas.41
- Figura 26 – Amostras provenientes do processo hidrotermal em solução NaOH 0.1M durante 20 horas em diferentes temperaturas.42
- Figura 27 – Amostras provenientes do processo hidrotermal em solução NaOH 0.1M durante 20 horas submetidas a teste com gota de água. 42
- Figura 28 – Amostras provenientes do processo hidrotermal em solução NaOH 0.5M durante 20 horas em diferentes temperaturas.43
- Figura 29 – Amostras provenientes do processo hidrotermal em solução NaOH 0.5M durante 20 horas submetidas a teste com gota de água. 43
- Figura 30 – Imagens de MEV/FEG da amostra PH 50-20-0.5. 44
- Figura 31 – Morfologia obtida por Miyazaki et al. [100] a partir de processo simples de imersão de chapa de nióbio em solução de NaOH 0.5M [100]. 45
- Figura 32 - Resultados de OCP e VC na taxa de varredura de 50 mV.s⁻¹ da amostra PH 50-20-0.5 no eletrólito Na₂SO₄ 1M. 46
- Figura 33 - Resultados de OCP e VC na taxa de varredura de 50 mV.s⁻¹ da amostra PH 50-20-0.5-TQ no eletrólito Na₂SO₄ 1M. 46
- Figura 34 – Diagrama de Pourbaix do nióbio. Linha (a) representa a evolução de hidrogênio e linha (b) representa a redução de oxigênio [101]. 48
- Figura 35 – Resultados de CD das amostras consideradas aptas na avaliação macroscópica no eletrólito Na₂SO₄ 1M. (Densidade de corrente: 1 mA.cm⁻²). 48
- Figura 36 – Resultados de CD das amostras PH 50-30-0.5-TQ e PH 50-40-0.5-TQ no eletrólito Na₂SO₄ 1M. 50
- Figura 37 – Amostras PH 50-30-0.5-TQ comparadas a amostra lixada. 50
- Figura 38 – Amostras PH 50-40-0.5-TQ comparadas a amostra lixada. 51
- Figura 39 – Amostras provenientes do processo hidrotermal em solução NaOH a 50° C durante 20 horas em diferentes concentrações da solução. 52
- Figura 40 – Resultados de CD das amostras PH 50-20-1.0-TQ no eletrólito Na₂SO₄ 1M.

- Figura 41 – Resultados da análise por DRX das amostras: a) após processo hidrotermal; b) após processo hidrotermal com tratamento térmico em 350° C durante 120 minutos; c) após processo hidrotermal com tratamento térmico em 500° C durante 15 minutos. 55
- Figura 42 – Resultados da análise por DRX das amostras: a) após processo hidrotermal com tratamento químico de troca iônica; b) após processo hidrotermal com tratamento térmico em 350° C durante 120 minutos e com tratamento químico de troca iônica; c) após processo hidrotermal com tratamento térmico em 500° C durante 15 minutos e com tratamento químico de troca iônica. 57
- Figura 43 – Resultados de DRX das amostras Na₂Nb₂O₆.H₂O – TQ e Na₂Nb₂O₆ – TQ. 58
- Figura 44 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra Na₂Nb₂O₆.H₂O. 59
- Figura 45 – Imagem obtida por microscopia óptica da microestrutura do nióbio recozido [103]. 60
- Figura 46 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra Na₂Nb₂O₆. 61
- Figura 47 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra NaNbO₃. 61
- Figura 48 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra Na₂Nb₂O₆.H₂O-TQ. 62
- Figura 49 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra Na₂Nb₂O₆-TQ. 63
- Figura 50 – Imagens obtidas por microscopia óptica da amostra NaNbO₃ - TQ. 63
- Figura 51 – Imagens obtidas por MEV/FEG da amostra Na₂Nb₂O₆.H₂O. 64
- Figura 52 – Imagens obtidas por MEV/FEG da amostra Na₂Nb₂O₆. 65
- Figura 53 – Imagens obtidas por MEV/FEG da amostra NaNbO₃. 66
- Figura 54 – Imagens obtidas por MEV/FEG da amostra Na₂Nb₂O₆.H₂O-TQ. 68
- Figura 55 – Imagens obtidas por MEV/FEG da amostra Na₂Nb₂O₆-TQ. 69
- Figura 56 – Imagens obtidas por MEV/FEG da amostra NaNbO₃-TQ. 70
- Figura 57 – Resultado da análise de EDS da amostra Na₂Nb₂O₆.H₂O. 72
- Figura 58 – Resultado da análise de EDS da amostra Na₂Nb₂O₆. 72
- Figura 59 – Resultado da análise de EDS da amostra NaNbO₃. 73
- Figura 60 – Resultado da análise de EDS da amostra Na₂Nb₂O₆.H₂O-TQ. 74
- Figura 61 – Resultado da análise de EDS da amostra Na₂Nb₂O₆-TQ. 74
- Figura 62 – Resultado da análise de EDS da amostra NaNbO₃-TQ. 75
- Figura 63 – Fluxograma de atividades desenvolvidas na Parte II da Tese. 78
- Figura 64 – Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) para as amostras de niobato de sódio no eletrólito Na₂SO₄ 1M. 80

Figura 65 - Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) para as amostras de niobato de sódio no eletrólito NaOH 1M. 80

Figura 66 - Voltametria cíclica no eletrólito Na₂SO₄ 1M: a) Na₂Nb₂O₆.H₂O, b) Na₂Nb₂O₆ e c) NaNbO₃. 82

Figura 67 - Voltametria cíclica no eletrólito NaOH 1M: a) Na₂Nb₂O₆.H₂O, b) Na₂Nb₂O₆ e c) NaNbO₃. 84

Figura 68 – Voltametria cíclica na janela de potencial: a) eletrólito Na₂SO₄ 1M; b) NaOH 1M. 84

Figura 69 – Representação da estrutura cristalina do niobato de sódio Na₂Nb₂O₆.H₂O [96]. 85

Figura 70 – Voltametria cíclica no sentido anódico da amostra Na₂Nb₂O₆.H₂O no eletrólito NaOH 1M. 86

Figura 71 – Fluxograma de atividades desenvolvidas na Parte III da Tese. 89

Figura 72 - Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) para as amostras de niobato protônico no eletrólito Na₂SO₄ 1M. 91

Figura 73 - Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) para as amostras de niobato protônico no eletrólito H₂SO₄ 1M. 91

Figura 74 - Voltametria cíclica no eletrólito Na₂SO₄ 1M: a) (H₃O)₂Nb₂O₆.H₂O, b) (H₃O)₂Nb₂O₆ e c) NaNbO₃-TQ. 93

Figura 75 - Voltametria cíclica no eletrólito H₂SO₄ 1M: a) (H₃O)₂Nb₂O₆.H₂O, b) (H₃O)₂Nb₂O₆ e c) NaNbO₃-TQ. 94

Figura 76 – Voltametria cíclica na janela de potencial no eletrólito Na₂SO₄ 1M. 95

Figura 77 – Voltametria cíclica na janela de potencial no eletrólito H₂SO₄ 1M. 97

Figura 78 – Voltametria cíclica na janela de potencial da amostra NaNbO₃-TQ. 97

Figura 79 – Voltametria cíclica com 50 ciclos de varredura. 99

Figura 80 – Resultados de Cesp da amostra (H₃O)₂Nb₂O₆.H₂O no eletrólito H₂SO₄ 1M: (a) curvas de CD; (b) taxa de conservação da Cesp. 100

Figura 81 – Resultados do ensaio de ciclabilidade da amostra (H₃O)₂Nb₂O₆.H₂O no eletrólito H₂SO₄ 1M (densidade de corrente de 5 mA.cm⁻²): (a) curvas de CD; (b) retenção da Cesp. 101

Figura 82 – Resultados de Cesp da amostra (H₃O)₂Nb₂O₆ no eletrólito H₂SO₄ 1M: (a) curvas de CD; (b) taxa de conservação da Cesp. 102

Figura 83 – Resultados do ensaio de ciclabilidade da amostra $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ no eletrólito H_2SO_4 1M (densidade de corrente de $7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$): (a) curvas de CD; (b) retenção da Cesp.

103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre os quatro principais tipos de baterias recarregáveis.	7
Tabela 2 – Comparação entre capacitores eletrolíticos, capacitores eletroquímicos de dupla camada e baterias.	12
Tabela 3 – Principais propriedades do nióbio [63,].	23
Tabela 4 – Parâmetros utilizados para obtenção de pentóxido de nióbio por processo hidrotermal a partir de chapa metálica.	29
Tabela 5 – Parâmetros utilizados para obtenção de niobatos por processo hidrotermal a partir de chapa metálica.	30
Tabela 6 – Resultados da análise de FRX da chapa de nióbio cedida pela empresa CBMM.	34
Tabela 7 – Temperatura de trabalho e pressão absoluta resultante do processo hidrotermal.	40
Tabela 8 – Resultados de OCP das amostras consideradas aptas na avaliação macroscópica no eletrólito Na_2SO_4 1M.	47
Tabela 9 – Resultados de Cesp das amostras consideradas aptas na avaliação macroscópica no eletrólito Na_2SO_4 1M. (Densidade de corrente: $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).	49
Tabela 10 – Resultados de Cesp das amostras PH 50-30-0.5-TQ e PH 50-40-0.5-TQ no eletrólito Na_2SO_4 1 M.	50
Tabela 11 – Resultados de OCP das amostras PH 50-20-1.0-TQ no eletrólito Na_2SO_4 1M.	52
Tabela 12 – Resultados de Cesp das amostras PH 50-20-1.0-TQ no eletrólito Na_2SO_4 1M.	53
Tabela 13 – Resultados de Cesp das amostras PH 50-10-1.0-TQ no eletrólito Na_2SO_4 1M.	54
Tabela 14 – Resultados de Cesp da amostra $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ no eletrólito H_2SO_4 1M	100
Tabela 15 – Resultados de Cesp da amostra $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ no eletrólito H_2SO_4 1M	102

LISTA DE ABREVIATURAS

- CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética
- EIA - Energy Information Administration
- NTO - Niobium Titanium Oxide
- CEDC - Capacitor eletroquímico de dupla camada
- CEP - Capacitor eletroquímico pseudocapacitivo
- ENH - Eletrodo normal de hidrogênio
- PTFE - Politetrafluoretileno
- PVDF - Fluoreto de polivinilideno
- PVA - Acetato de polivinila
- CMC - Carboximetilcelulose
- CERN - Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire
- BSI - British Standards Institute
- IACS - International Annealed Copper Standard
- PH - Processo hidrotermal
- TQ - Tratamento químico
- FRX - Espectrometria de fluorescência de raios
- VC - Voltametria cíclica
- DRX - Difração de Raios-X
- MEV-FEG - Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo
- EDS - Espectroscopia por dispersão em energia
- OCP - Potencial de circuito aberto (open circuit potential)
- CD - Carga e descarga
- EPH - Eletrodo padrão de hidrogênio
- SBF - Simulated body fluid
- ECS – eletrodo de calomelano saturado

LISTA DE SÍMBOLOS

F = farads

m = metro

W = watts

Wh = watt-hora

g = grama

L = litro

V = volts

h = hora

e- = elétron

s = segundo

A = ampere

R = resistência

RS = resistência equivalente em série

E = energia

C = capacitância

V = tensão ou potencial

P = potência

t = tempo

Cesp = capacitância específica

IR = queda ôhmica

°C = graus célsius

K = kelvin

Ω = ohm

M = molar

T = temperatura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1.	Armazenamento de Energia	6
3.1.1.	Baterias	7
3.1.2.	Capacitores eletrostáticos	9
3.1.3.	Capacitores eletrolíticos	9
3.1.4.	Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica	10
3.1.5.	Capacitores eletroquímicos pseudocapacitivos	11
3.1.6.	Comparação entre os dispositivos	12
3.2.	Arranjo construtivo dos capacitores eletroquímicos	14
3.2.1.	Eletrólitos de capacitores eletroquímicos	14
3.2.2.	Eletrodos de capacitores eletroquímicos	15
3.3.	Caracterização e dimensionamento de capacitores eletroquímicos	17
3.3.1.	Ensaio potenciodinâmico de voltametria cíclica:	17
3.3.2.	Ensaio galvanostático de carga e descarga	18
3.3.3.	Determinação do desempenho de capacitores eletroquímicos	18
3.4.	Óxidos de nióbio nanoestruturados	21
3.4.1.	O elemento nióbio	22
3.4.2.	Óxidos binários de nióbio	23
3.4.3.	Niobatos alcalinos	24
3.4.4.	Óxidos de nióbio protônicos (H ₃ ONb ₃ O ₈) e (HNb ₃ O ₈)	25
3.4.5.	Métodos de obtenção de óxidos nanoestruturados de nióbio a partir de chapa metálica	25
	Oxidação térmica	26
	Anodização	26
	Processo hidrotermal	27
3.4.6.	Processo hidrotermal sobre chapa metálica de nióbio	29
3.4.7.	Óxidos de nióbio para armazenamento de energia	31
3.5.	Considerações sobre a revisão bibliográfica	31
4	PARTE I - OBTENÇÃO DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS DE NIÓBIO	33
4.1.	Parte experimental	34
4.1.1.	Caracterização e preparação do material de base	34

4.1.2. Processo hidrotermal - avaliação da relação entre temperatura e concentração da solução	34
4.1.3. Avaliação visual macroscópica	36
4.1.4. Caracterização eletroquímica preliminar I	36
4.1.5. Tratamento químico de troca iônica	37
4.1.6. Caracterização eletroquímica preliminar II	37
4.1.7. Avaliação do efeito do tempo do processo hidrotermal	38
4.1.8. Avaliação do efeito isolado da concentração da solução do processo hidrotermal	38
4.1.9. Tratamento térmico	38
4.1.10. Caracterização Estrutural por DRX	39
4.1.11. Caracterização morfológica por microscopia óptica	39
4.1.12. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica	39
4.2. Resultados e discussão	40
4.2.1. Processo de síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados	40
4.2.2. Avaliação macroscópica	41
4.2.3. Resultados eletroquímicos preliminares I	45
4.2.4. Resultados eletroquímicos preliminares II	47
4.2.5. Avaliação do efeito do tempo do processo hidrotermal	49
4.2.6. Avaliação do efeito isolado da concentração da solução do processo hidrotermal	51
4.2.7. Análise estrutural por DRX	55
4.2.8. Análises morfológicas por microscopia óptica	59
4.2.9. Análises morfológicas por MEV/FEG	64
4.2.10. Análises elementares por EDS	72
4.3. Considerações finais	76
5 PARTE II - NIOBATOS DE SÓDIO APLICADOS COMO ELETRODO DE CAPACITOR ELETROQUÍMICO	
5.1. Caracterização eletroquímica	78
5.1.1. Avaliação do potencial de circuito aberto OCP	79
5.1.2. Avaliação da janela de potencial	79
5.1.3. Avaliação da densidade de corrente gerada na janela de potencial	79
5.2. Resultados e discussão	80
5.2.1. Avaliação do potencial de circuito aberto (OCP)	80
5.2.2. Avaliação da janela de potencial	81
5.2.1. Avaliação da densidade de corrente gerada na janela de potencial	84

5.3.	Considerações finais	88
6	PARTE III – NIOBATOS PROTÔNICOS APLICADOS COMO ELETRODO DE CAPACITOR ELETROQUÍMICO	89
6.1.	Parte experimental	89
6.1.1.	Avaliação do potencial de circuito aberto OCP	90
6.1.2.	Avaliação da janela de potencial	90
6.1.1.	Avaliação da densidade de corrente gerada na janela de potencial	90
6.1.2.	Ensaio de carga e descarga	90
6.2.	Resultados e discussão	91
6.2.1.	Avaliação do potencial de circuito aberto (OCP)	91
6.2.2.	Avaliação da janela de potencial	92
6.2.1.	Avaliação da densidade de corrente gerada na janela de potencial	95
6.2.2.	Ensaio de carga e descarga	100
6.3.	Considerações finais	104
7	CONCLUSÕES	105
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
9	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

O acentuado crescimento populacional das últimas décadas [1] somado ao acelerado avanço e expansão da tecnologia têm ocasionado um constante aumento da demanda energética mundial, o qual tende a se manter nos próximos anos [2]. Para ilustrar esse cenário um estudo da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) projeta que o consumo de energia (incluindo eletricidade, gasolina, etanol, etc.) pode dobrar no Brasil até 2050 [3]. Já no contexto mundial a EIA (Energy Information Administration) apresentou em 2019 uma projeção onde prevê um aumento de aproximadamente 50% no consumo de energia entre os anos de 2018 e 2050 [4].

Juntamente com essa crescente demanda de energia, o esgotamento dos combustíveis fósseis e a incidência negativa para o meio ambiente derivada do uso desta matriz energética têm impulsionado a geração de energia a partir de fontes renováveis [5]. Entretanto, para que o progresso relacionado à geração de energia renovável seja potencializado, é necessário que o avanço tecnológico envolva toda a cadeia energética, incluindo a distribuição, transmissão, o armazenamento e o uso dessa energia.

É nesse contexto que a pesquisa e o desenvolvimento na área de armazenamento de energia representam um importante desafio científico e tecnológico, apoiado principalmente nas seguintes necessidades tecnológicas atuais: (a) servir de suporte às fontes renováveis de energia, uma vez que o fornecimento de energia a partir de algumas dessas alternativas não está sempre disponível, como por exemplo a energia solar e a energia eólica, o que gera a necessidade de acumulação de parte dessa energia para compensar a alternância entre oferta e demanda [6]; (b) possibilitar a elaboração e evolução de toda uma nova geração de dispositivos eletrônicos portáteis [7]; (c) progredir no desenvolvimento e consolidação da eletrificação da frota veicular [8].

Atualmente, em termos de armazenamento móvel de energia elétrica, as baterias de íon-lítio são a tecnologia mais bem estabelecida para suprir essas demandas [9]. Entretanto, a dependência tecnológica restrita a esses dispositivos pode se tornar um obstáculo para o avanço das tecnologias citadas no parágrafo anterior. Esse cenário justifica o desenvolvimento de novos materiais e novos dispositivos para armazenamento de energia.

Nos últimos anos, os capacitores eletroquímicos têm ganhado maior visibilidade por apresentarem um conjunto distinto de características como: longo ciclo de vida, segurança operacional, alta ciclabilidade e rápida recarga. Quanto ao desempenho energético, os capacitores eletroquímicos apresentam desempenho intermediário entre os capacitores convencionais (caracterizados por uma alta densidade de potência) e as baterias (caracterizadas

pela alta densidade de energia) [10], ou seja, podem armazenar mais energia por unidade de massa que os capacitores convencionais e podem receber e doar cargas de maneira mais rápida que as baterias.

Majoritariamente, os capacitores eletroquímicos atualmente comercializados possuem eletrodos compostos de carbono ativado, dessa forma, esses dispositivos armazenam energia através do mecanismo de dupla camada eletroquímica. Como a quantidade de energia armazenada por esse mecanismo é limitada pela área superficial específica do material utilizado, a quantidade de energia (por unidade de massa ou de volume) capaz de ser armazenada é pequena, quando comparada as baterias de íon lítio [11].

Atualmente, grande parte da pesquisa sobre capacitores eletroquímicos tem se concentrado em como aumentar a quantidade de energia armazenada nesses dispositivos, e os principais avanços têm sido encontrados com o desenvolvimento de materiais com propriedades pseudocapacitivas, principalmente óxidos de metais de transição. Esses óxidos podem armazenar energia a partir de rápidas reações de oxirredução que ocorrem na superfície do material e/ou por processos de intercalação e desintercalação de íons [12], o que faz com que possam armazenar uma quantidade maior de energia que os materiais carbonosos, sem perda crítica na densidade de potência do dispositivo.

Óxidos de nióbio são candidatos muito promissores para serem aplicados como material ativo para eletrodo de capacitor eletroquímico, pois esses materiais apresentam propriedades eletroquímicas favoráveis, como por exemplo, diversos estados de oxidação como +5 em Nb_2O_5 , +4 em NbO_2 , +3 em Nb_2O_3 e +2 em NbO [13], bem como a capacidade de intercalação e desintercalação de íons [14]. Essas são características notáveis, pois tem efeito direto na quantidade de energia que pode ser armazenada em um eletrodo constituído por este material.

Quando óxidos de nióbio são utilizados como material ativo em capacitores eletroquímicos, geralmente são utilizados eletrólitos orgânicos [15, 16]. Quando comparados aos eletrólitos aquosos, esses eletrólitos orgânicos possuem condutividade elétrica relativamente baixa, o que leva a uma baixa densidade de potência, menor capacitância específica, custo mais elevado e problemas de segurança operacional, como inflamabilidade, volatilidade e toxicidade [17]. Além disso, os dispositivos que utilizam esse tipo de eletrólito apresentam custo mais elevado, uma vez que o processo de montagem é complexo devido a necessidade de evitar contaminantes no eletrólito (por exemplo água) [18].

Recentemente, Upadhyay *et. al.* (2018) [13] demonstraram a aplicação de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) obtido a partir de anodização como eletrodo de capacitor eletroquímico em eletrólito aquoso neutro (Na_2SO_4). O material estudado pelos autores apresentou boa

capacidade de armazenamento de energia em termos de capacitância específica (cerca de 100 mF.cm⁻²). Além disso, a aplicação revelou a possibilidade de uso desse óxido em uma grande janela de potencial negativo, possibilitando superar uma das principais desvantagens do uso dos eletrólitos aquosos, que é sua limitada janela de potencial.

O principal desafio no desenvolvimento de óxidos de nióbio para aplicação como eletrodo de capacitor eletroquímico é aumentar a área superficial específica desse material. Esse requisito pode ser alcançado com a obtenção de superfícies nanoestruturadas, as quais devem ser ordenadas a fim de aumentar os sítios de adsorção de íons provenientes do eletrólito o que consequentemente aumenta a densidade de energia [19].

Os principais métodos que têm sido propostos para obtenção de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir de chapa de nióbio são a anodização [20] e o processo hidrotermal [21]. A anodização é um processo bastante complexo que envolve a necessidade de controle de diversas variáveis como potencial ou corrente de anodização, composição do eletrólito (geralmente requer solvente orgânico), agitação do eletrólito, temperatura e tempo de anodização, e rigoroso acabamento da superfície da amostra a ser anodizada.

Já o processo hidrotermal é caracterizado por ser um processo simples, com poucas variáveis, que ocorre em um reator fechado (autoclave) o qual é submetido a um aumento de temperatura, e consequentemente de pressão. Além disso, quando aplicado ao nióbio, no processo hidrotermal são utilizadas soluções aquosas para se obter as nanoestruturas. Outra grande vantagem do processo hidrotermal é que diferentes tipos de óxidos de nióbio podem ser obtidos, como por exemplo: pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), niobato alcalino (KNb₃O₈) ou óxido de nióbio protônico (H₃ONb₃O₈) [21].

Na literatura científica, óxidos a base de nióbio já demonstraram possuir propriedades pseudocapacitivas significativas [13, 15, 16]. Além disso, esses óxidos quando aplicados para armazenamento de energia já demonstraram capacidade de transferência tecnológica para indústria, uma prova disso foi a parceria feita entre a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e a Toshiba para produção de baterias automotivas de Lítio de recarga ultrarrápida com anodos de óxidos mistos de nióbio e titânio (NTO) [22].

No contexto econômico e social, o uso do nióbio como precursor é justificado pelo fato de que esse material é uma importante matéria prima para o Brasil, já que o país possui mais de 98% das reservas conhecidas desse metal e é responsável por mais de 90% do montante comercializado no planeta sob a forma de minério [23]. Esses fatores estimulam a busca por aplicações inovadoras e com maior valor agregado desse material, visando contribuir para o

fortalecimento da produção nacional dessa matéria prima, além de possibilitar o fomento de novas cadeias produtivas e consequentemente um incremento na geração de novos empregos.

Esse trabalho foi desenvolvido com o intuito de avaliar o desempenho de diferentes óxidos nanoestruturados de nióbio obtidos por processo hidrotermal com solução aquosa de hidróxido de sódio em baixa temperatura aplicados como eletrodo de capacitor eletroquímico. Portanto, o trabalho apresenta como aspectos inéditos a obtenção de niobatos protônicos a partir de niobatos de sódio, bem como a aplicação desses materiais como eletrodo de capacitor eletroquímico em eletrólitos aquosos.

O presente manuscrito está organizado da seguinte maneira: na parte inicial da tese é apresentada a revisão bibliográfica com os principais tópicos de apoio para auxiliar no entendimento do trabalho. Na Parte I são apresentados os procedimentos para obtenção dos óxidos nanoestruturados de nióbio por processo hidrotermal e demais processos adjacentes. Na Parte II do trabalho está apresentado o estudo da aplicação de niobatos de sódio como eletrodo de capacitor eletroquímico nos eletrólitos aquosos Na_2SO_4 e NaOH , enquanto na Parte III é apresentada a avaliação da aplicação de niobatos protônicos como eletrodo de capacitor eletroquímico nos eletrólitos Na_2SO_4 e H_2SO_4 .

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de niobatos de sódio e niobatos protônicos nanoestruturados obtidos a partir de processo hidrotermal com solução aquosa de hidróxido de sódio em baixa temperatura quando aplicados como eletrodo de capacitor eletroquímico em eletrólito aquoso.

Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito dos diversos parâmetros do processo hidrotermal nos resultados eletroquímicos preliminares visando a otimização da resposta em termos de armazenamento de energia.
- Avaliar o efeito do tratamento térmico na composição e morfologia do niobato de sódio obtido a partir do processo hidrotermal.
- Avaliar o efeito do tratamento químico de troca iônica na composição e morfologia dos óxidos estudados.
- Avaliar o comportamento eletroquímico dos niobatos de sódio $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ e NaNbO_3 quando caracterizados como eletrodo de capacitor eletroquímico em diferentes eletrólitos aquosos (meios neutro e básico).
- Avaliar o comportamento eletroquímico dos niobatos protônicos $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$ e $\text{NaNbO}_3\text{-TQ}$ quando caracterizados como eletrodo de capacitor eletroquímico em diferentes eletrólitos aquosos (meios neutro e ácido).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Armazenamento de Energia

O armazenamento de energia pode ser descrito como a conversão de energia em outra forma de energia que possa ser estocada, de maneira que quando o tipo de energia original for requerido, a conversão possa ser revertida [24]. As tecnologias de armazenamento de energia são responsáveis por melhorar a qualidade e confiabilidade de sistemas elétricos através do nivelamento de carga, regulação da frequência, amortecimento das oscilações de energia [25] e como fonte reserva de energia em caso de falha do sistema de fornecimento principal [26].

Recentemente, as tecnologias de armazenamento de energia têm se tornado peças-chave na implementação da geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis [27], pois possibilitam superar as flutuações na geração de energia elétrica e compensar a alternância entre oferta e demanda. Além disso, esses dispositivos são parte fundamental em aplicações que demandam uma fonte de energia elétrica móvel ou portátil, como veículos elétricos e dispositivos elétricos portáteis.

A energia pode ser armazenada de diversas maneiras como mostra a Figura 1 (adaptado de [26]), onde é apresentada a classificação das principais tecnologias de armazenamento de acordo com a forma como essa energia é armazenada no sistema [26].

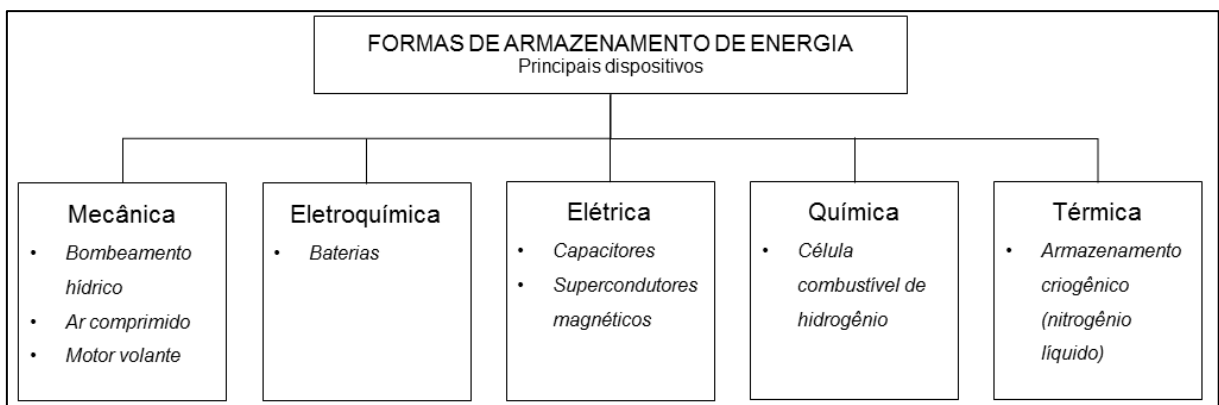


Figura 1 - Classificação dos dispositivos de armazenamento de energia [26].

O escopo do presente trabalho abrange o desenvolvimento de materiais que armazenam energia na forma elétrica ou eletroquímica, mais especificamente capacitores e baterias, por isso somente esses dispositivos são descritos a seguir. Os princípios de funcionamento e características dos demais sistemas e dispositivos de armazenamento de energia podem ser encontrados nas referências [24, 25, 26, 27, 28].

3.1.1. Baterias

As baterias são dispositivos de armazenamento de energia que fazem uso da conversão da energia de uma reação química em energia elétrica, e podem ser de descarga única (primárias) ou recarregáveis (secundárias) [29]. Devido a sua natureza operacional, as baterias primárias são incapazes de atender a necessidade de recarga que muitas tecnologias atuais apresentam. Em relação as baterias secundárias, existem quatro principais tipos: as baterias de chumbo-ácido (Pb-ácido), níquel-cádmio (Ni-Cd), níquel-metal hidreto (Ni-MH) e íon-lítio (Li-ion), as quais são comparadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação entre os quatro principais tipos de baterias recarregáveis.

Característica	Pb-ácido	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Densidade de energia gravimétrica (Wh.kg ⁻¹)	30 – 50	40 - 60	60 - 120	170 - 250
Densidade de energia volumétrica (Wh.L ⁻¹)	60 - 110	150 - 190	140 - 300	350 - 700
Tensão operacional (V)	2,0	1,2	1,2	3,7
Ciclo de vida (para um mínimo de 80% da capacidade inicial)	300	1500	1000	500 - 2000
Tempo de carga rápida (h)	8 - 16	1	1 - 4	1 ou menos

Fonte: adaptado de [7].

A partir da Tabela 1 é possível verificar que as baterias de íon-lítio apresentam um desempenho geral significativamente melhor que os demais tipos de bateria, sendo atualmente a principal tecnologia empregada em aparelhos portáteis [7] e veículos elétricos [30]. Além disso, pontualmente, as baterias de íon-lítio têm sido utilizadas em sistemas estacionários de armazenamento de energia [24, 31]. Devido ao fato de serem a tecnologia mais bem estabelecida atualmente em termos de armazenamento de energia na forma eletroquímica, a descrição a seguir irá focar nas baterias de íon-lítio.

As baterias de íon-lítio são basicamente compostas por um eletrodo positivo e um eletrodo negativo feitos de materiais diferentes. Entre eles é colocado um separador poroso embebido com o eletrólito, sendo que o primeiro é responsável pelo isolamento eletrônico entre os eletrodos e o segundo tem a função de permitir o transporte de íons de um eletrodo para o outro, como ilustra a Figura 2 (adaptado de [7]). Além dos componentes principais, existem ainda elementos construtivos de proteção e conexão.



Figura 2 – Arranjo construtivo de bateria: (a) do tipo moeda e (b) do tipo cilíndrica [7].

Geralmente, o cátodo das baterias de íon-lítio é feito de óxido metálico de lítio, como o óxido de lítio-cobalto LiCoO_2 e o ânodo é composto por grafite. Como eletrólito são utilizados sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos, como por exemplo perclorato de lítio (LiClO_4) dissolvido em carbonato de etileno ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) [7]. O princípio de funcionamento desse tipo de bateria está ilustrado na Figura 3 (adaptado de [32]).

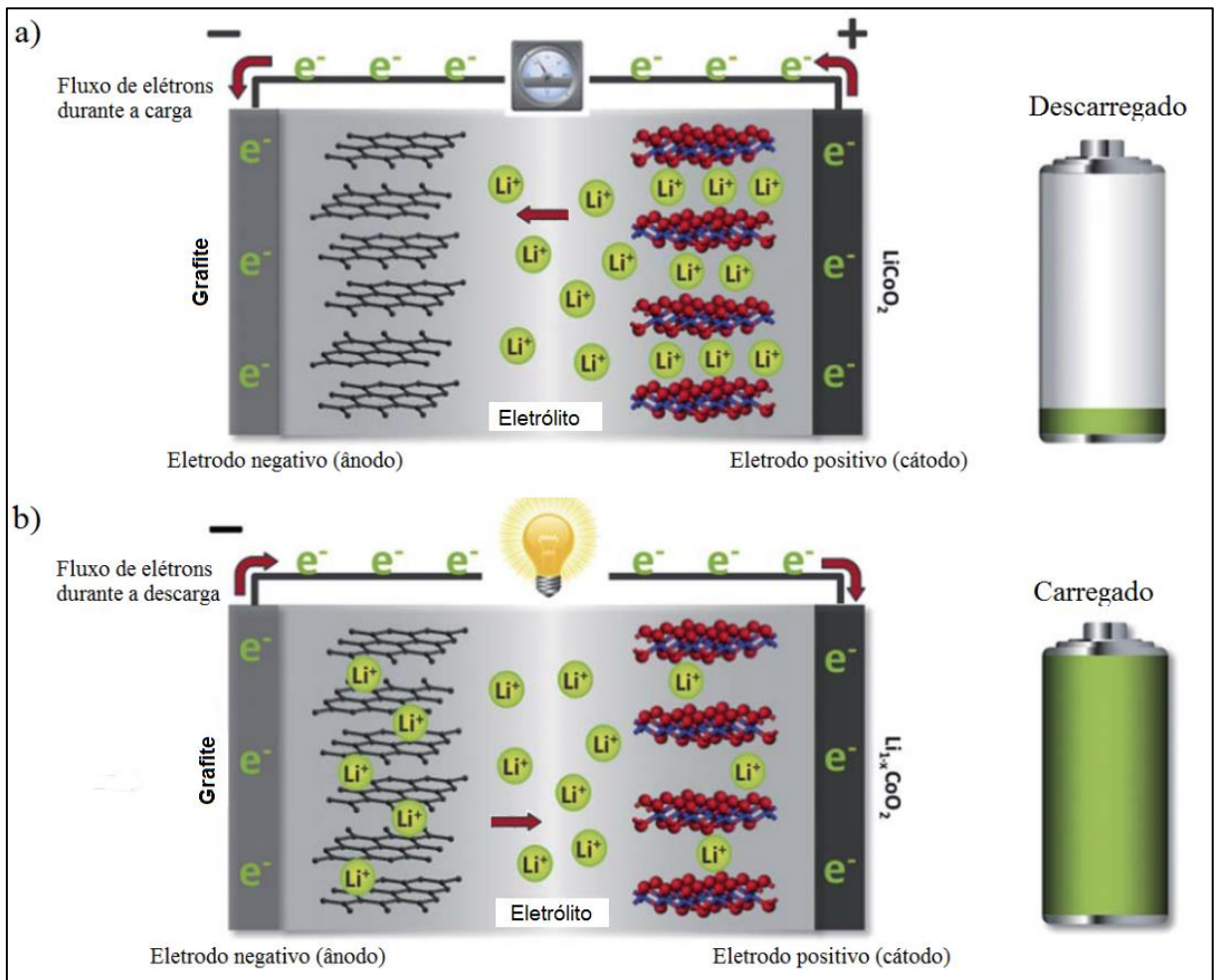


Figura 3 – Esquema de funcionamento de uma bateria de íon lítio: (a) processo de carga (b) processo de descarga [32].

Durante o processo de carga, uma fonte externa fornece energia elétrica, a qual é compensada pela movimentação de íons de lítio do cátodo (LiCoO_2) para o ânodo (grafite) a partir de um mecanismo conhecido como intercalação de íons (Figura 3 - a). Durante a descarga (Figura 3 - b) a reação reversa ocorre, com a movimentação de íons no eletrólito e fluxo de elétrons para o circuito externo (desintercalação de íons) [33].

3.1.2. Capacitores eletrostáticos

Os capacitores eletrostáticos são compostos por duas placas metálicas paralelas separadas por uma fina camada de um material não condutor (dielétrico). O mecanismo de armazenamento de energia desses dispositivos consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre os terminais positivo (ânodo) e negativo (cátodo) [34] o que gera um campo elétrico através do dielétrico o que faz com que as cargas elétricas de sinais opostos se acumulem próximo as superfícies metálicas, como mostra a Figura 4-a [34].

3.1.3. Capacitores eletrolíticos

Da mesma forma que nos capacitores eletrostáticos, o mecanismo de armazenamento de energia dos capacitores eletrolíticos também é eletrostático, entretanto o arranjo construtivo é diferente. Nesses capacitores eletrolíticos o ânodo é composto por uma placa de alumínio, a qual é recoberta por uma fina camada de óxido de alumínio que tem a função de dielétrico e o cátodo é uma solução eletrolítica (eletrólito) que fica em contato com outra placa de alumínio, essa não oxidada [34]. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os terminais do capacitor, cargas elétricas de sentido contrário se acumulam nas interfaces do óxido, como mostra o detalhe na Figura 4-b [34].

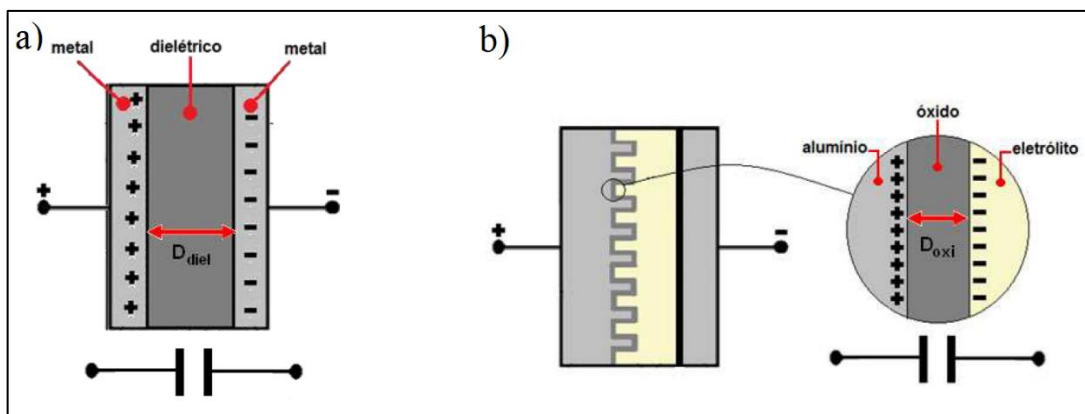


Figura 4 – Representação esquemática de capacitores convencionais: (a) capacitor eletrostático (b) capacitor eletrolítico [34].

3.1.4. Capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica

Os capacitores eletroquímicos também são denominados como supercapacitores, capacitores de dupla camada ou ultracapacitores [10]. Em sua configuração convencional são dispositivos que armazenam energia a partir do campo elétrico gerado pela dupla camada elétrica e são compostos principalmente por: coletor de corrente, eletrodos de carbono ativado, eletrólito e membrana separadora. Esses componentes são dispostos de modo que dois eletrodos com cargas opostas entre si sejam separados por uma material que permite somente a troca iônica, de modo que tanto esse separador quanto os eletrodos estejam impregnados por um eletrólito condutor, como mostra a Figura 5-a (adaptado de [35]).

No armazenamento de energia elétrica a partir do mecanismo de dupla camada a acumulação de carga é eletrostática, ou seja, não ocorrem reações faradáicas (transferência de carga elétrica entre eletrodo e eletrólito) [36]. A formação da dupla camada elétrica ocorre na interface entre o material ativo (superfície do eletrodo) e o eletrólito devido a polarização entre os dois eletrodos que constituem o dispositivo, o que faz com que os íons do eletrólito se acumulam na interface sólido/eletrólito, formando uma camada com carga elétrica contrária a resultante na superfície de cada eletrodo [36], ou seja, pode-se dizer que uma célula de capacitor eletroquímico é formada por dois capacitores, como mostra o esquema da Figura 5-b (adaptado de [36]).

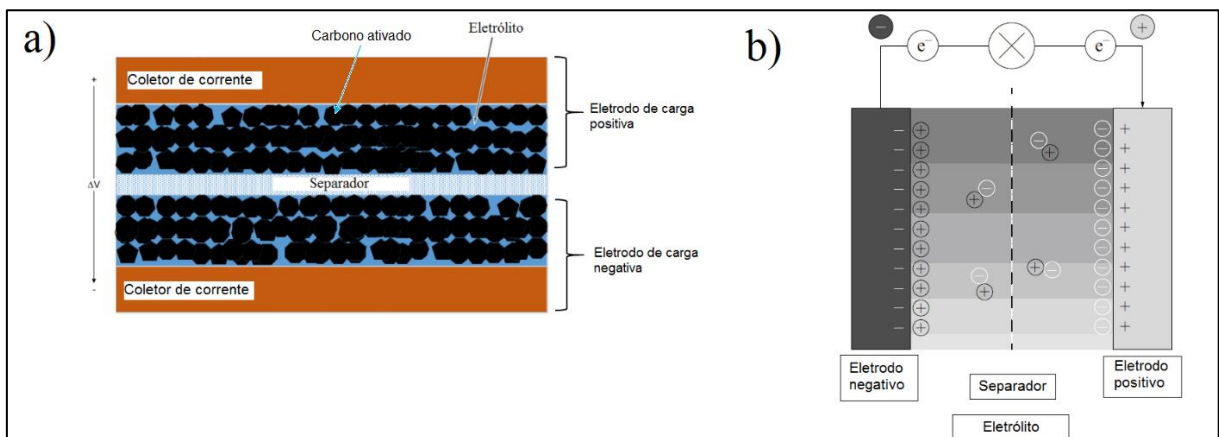


Figura 5 – a) Esquema construtivo de um capacitor eletroquímico convencional. b) Esquema de funcionamento de um capacitor de dupla camada [36].

Em termos construtivos, esses dispositivos são semelhantes às baterias, com a principal diferença que nos capacitores eletroquímicos os eletrodos são simétricos, ou seja, tanto o cátodo quanto o ânodo são compostos pelo mesmo material (carbono ativado) como mostra a Figura 6 (adaptado de [37] (a) e adaptado de [11] (b)).

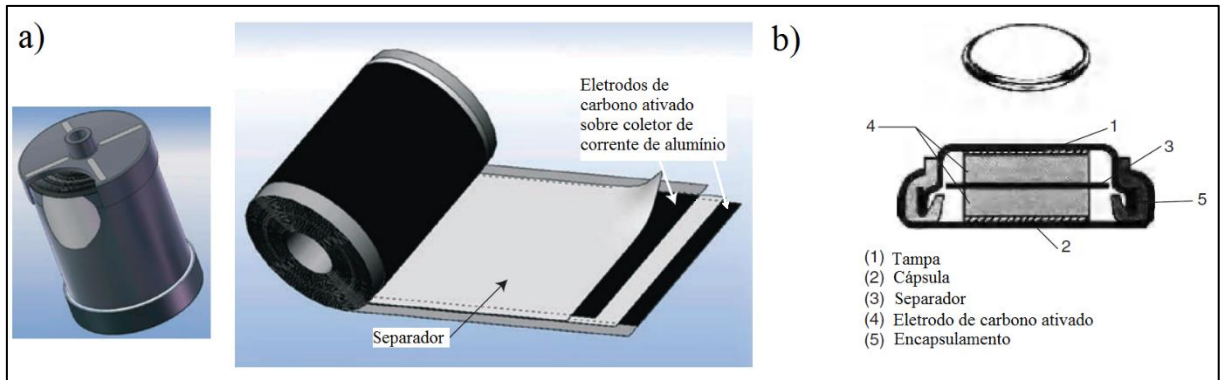


Figura 6 – Arranjo construtivo de capacitor eletroquímico convencional: (a) do tipo cilíndrico [37], (b) do tipo moeda [11].

3.1.5. Capacitores eletroquímicos pseudocapacitivos

Capacitores eletroquímicos pseudocapacitivos são dispositivos nos quais seus eletrodos armazenam energia pelo mecanismo de pseudocapacitância, o qual é o termo utilizado para descrever materiais que apresentam características eletroquímicas do tipo capacitivas (semelhante ao comportamento eletroquímico da dupla camada), ou seja, apresentam uma dependência linear da energia armazenada ao longo da janela de potencial. Entretanto o mecanismo eletroquímico de acúmulo de carga destes materiais não é eletrostático e sim resultado da interação do eletrólito com o eletrodo gerando reações de oxirredução que ocorrem na superfície do eletrodo (Figura 7-a) e/ou processos de intercalação e desintercalação de íons (Figura 7-b) [38, 39].

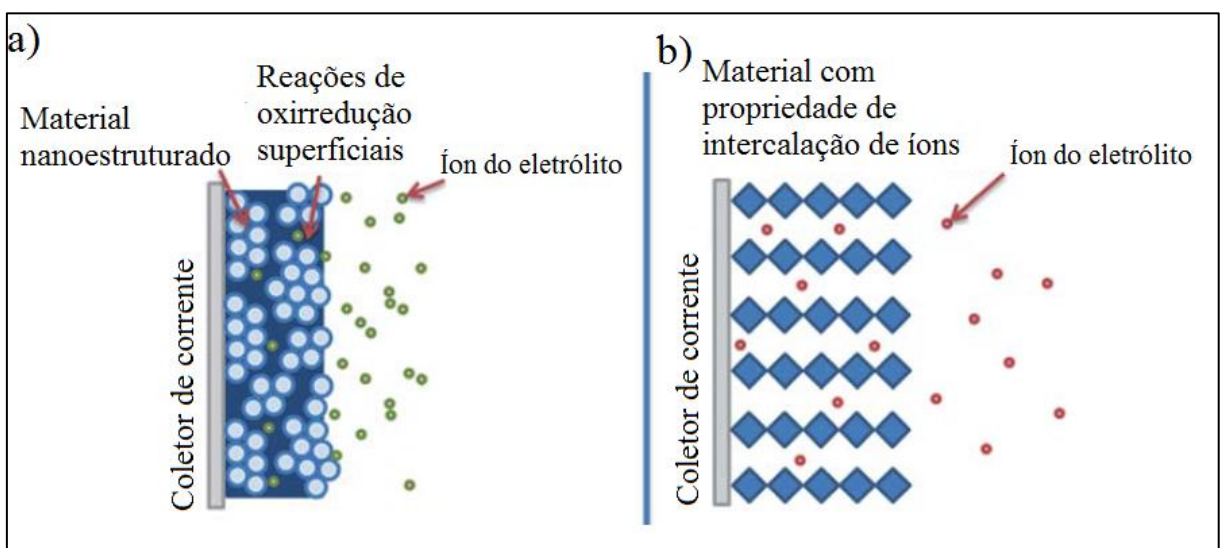


Figura 7 – Mecanismos pseudocapacitivos de armazenamento de energia: (a) reações superficiais de oxirredução (b) intercalação e desintercalação de íons [39].

3.1.6. Comparação entre os dispositivos

A Tabela 2 apresenta as principais características dos capacitores eletrolíticos, capacitores eletroquímicos de dupla camada e baterias. Cabe ressaltar que como os capacitores eletroquímicos pseudocapacitivos ainda não estão comercialmente estabelecidos não é possível quantificar suas propriedades nos termos apresentados na Tabela 2, entretanto é possível qualificar suas propriedades em termos de densidade de energia e densidade de potência, como está demonstrado na Figura 8.

Tabela 2 – Comparação entre capacitores eletrolíticos, capacitores eletroquímicos de dupla camada e baterias.

Característica	Capacitores eletrolíticos	Capacitores eletroquímicos de dupla camada	Baterias
Tempo de descarga	10^{-6} a 10^{-3} s	De alguns segundos a poucos minutos	0,3 – 3,0 horas
Tempo de carga	10^{-6} a 10^{-3} s	De alguns segundos a poucos minutos	1 – 5 horas
Densidade de energia (Wh.Kg ⁻¹)	<0,1	1 – 10	10 – 100
Densidade de potência (W.Kg ⁻¹)	>>10.000	500 – 10.000	< 1000
Eficiência carga/descarga	~ 100 %	0,85 – 0,98 %	0,70 – 0,85 %
Ciclo de vida (ciclos)	Infinito	> 500.000	~ 1000

Fonte: adaptado de [40].

Quanto a sua capacidade energética, os capacitores eletroquímicos de dupla camada apresentam desempenho intermediário entre os capacitores eletrostáticos (caracterizados por uma alta densidade de potência) e as baterias (caracterizadas pela alta densidade de energia), ou seja, podem armazenar mais energia por unidade de massa que os capacitores convencionais e podem receber e doar cargas de maneira mais rápida que as baterias.

Essas características dos capacitores eletroquímicos de dupla camada se devem ao seu mecanismo de armazenamento de energia, no qual os íons do eletrólito se acumulam na interface sólido/eletrólito. Devido a limitação espacial da interface sólido/eletrólito, a quantidade de energia capaz de ser armazenada unicamente por esse mecanismo é de cerca de 1 a 10 Wh/Kg [Tabela 2], a qual pode ser considerada pequena quando comparada as baterias de íon lítio, que podem armazenar cerca de 170 a 250 Wh/Kg [Tabela 1], uma vez que seu mecanismo de armazenamento de energia não está limitado a superfície do eletrodo, pois envolve processos difusionais de intercalação que ocorrem ao longo de todo eletrodo. É devido

a esses mesmos aspectos que a densidade de potência dos capacitores eletroquímicos de dupla camada é maior que das baterias.

Como o mecanismo de acúmulo de carga dos capacitores eletroquímicos pseudocapacitivos não é eletrostático e sim resultante de reações de oxirredução e/ou processos de intercalação e desintercalação de íons que ocorrem próximo a superfície do eletrodo, não envolvendo longos percursos para a movimentação dos íons e elétrons, os valores de densidade de energia e densidade de potência desses materiais são intermediários entre os capacitores eletroquímicos de dupla camada e as baterias (Figura 8 (adaptado de [41])), ou seja, podem armazenar uma quantidade maior de energia que os materiais carbonosos sem perda crítica na potência específica. Portanto, são essas características que torna a pesquisa por novos materiais com propriedades pseudocapacitivas muito significativa.

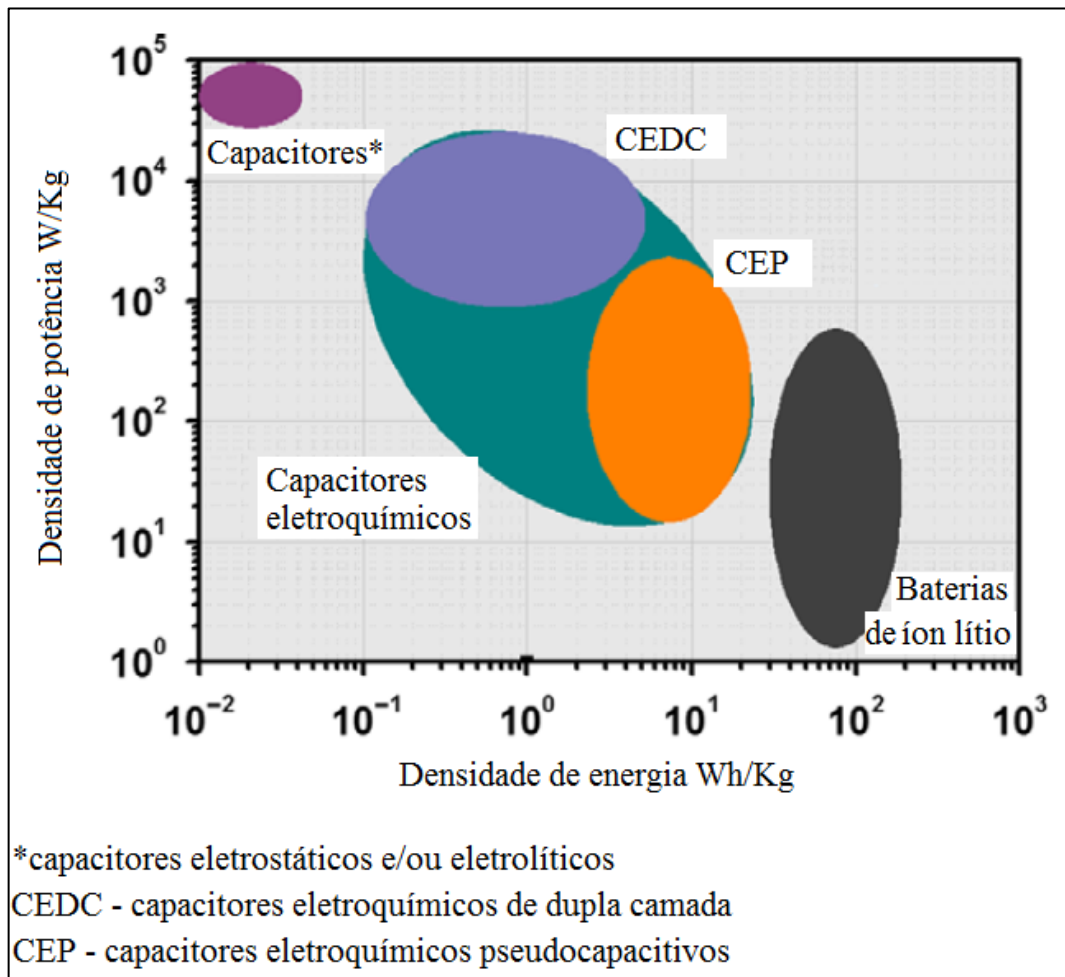


Figura 8 – Comparação da densidade de energia e densidade de potência dos principais dispositivos de armazenamento de energia [41].

3.2. Arranjo construtivo dos capacitores eletroquímicos

Os componentes construtivos dos capacitores eletroquímicos que têm maior influência na quantidade de energia armazenada e na potência do dispositivo são o eletrólito e os eletrodos, por isso, a seguir esses componentes são descritos.

3.2.1. Eletrólitos de capacitores eletroquímicos

O eletrólito de um capacitor eletroquímico tem a função de fornecer os íons que irão contrabalancear a carga dos eletrodos, formando assim a dupla camada elétrica ou promovendo processos de oxirredução e/ou intercalação. A quantidade de energia armazenada e a potência de um capacitor eletroquímico são diretamente influenciadas pelo eletrólito, pois esse componente é responsável por características como: tensão operacional, faixa de temperatura de trabalho, resistência equivalente em série e capacitância [35]. São dois os principais tipos de eletrólitos para capacitores eletroquímicos: aquosos e orgânicos, descritos a seguir.

Os eletrólitos aquosos são feitos à base de água com adição de algum composto químico, podem ser divididos em três principais grupos: eletrólitos ácidos (por exemplo H_2SO_4), eletrólitos básicos (por exemplo KOH) e eletrólitos neutros (por exemplo Na_2SO_4) [42]. Os eletrólitos aquosos quando comparados aos outros tipos de eletrólitos, apresentam baixo custo, elevada condutividade iônica e valores maiores de capacitância [43]. Por outro lado, possuem uma tensão operacional da célula eletroquímica de aproximadamente 1 V, devido a decomposição da água que ocorre em torno de 1,23 V (evolução de hidrogênio ou oxigênio) [42].

Eletrólitos orgânicos são compostos principalmente por solventes orgânicos, como a acetonitrila e o carbonato de propileno, nos quais são dissolvidos sais a base de, por exemplo, tetraetilamônio e tetrafluoroborato. A principal virtude desse tipo de eletrólito é a tensão operacional da célula, geralmente entre 2,5 e 2,8 V [42]. Quando comparados aos eletrólitos aquosos, os eletrólitos orgânicos possuem condutividade elétrica relativamente baixa, o que leva a uma baixa densidade de potência, menor capacitância específica, custo mais elevado e problemas de segurança operacional, como inflamabilidade, volatilidade e toxicidade [42]. Além disso, os dispositivos que utilizam esse tipo de eletrólito apresentam custo mais elevado, uma vez que o processo de montagem é complexo devido a necessidade de evitar contaminantes do eletrólito (por exemplo água) [44].

3.2.2. Eletrodos de capacitores eletroquímicos

O eletrodo é o componente de maior importância no desempenho de um capacitor eletroquímico, sendo composto por: coletor de corrente, material ativo, aditivo condutor e aglomerante [11], como ilustra a Figura 9 (adaptado de [45]).

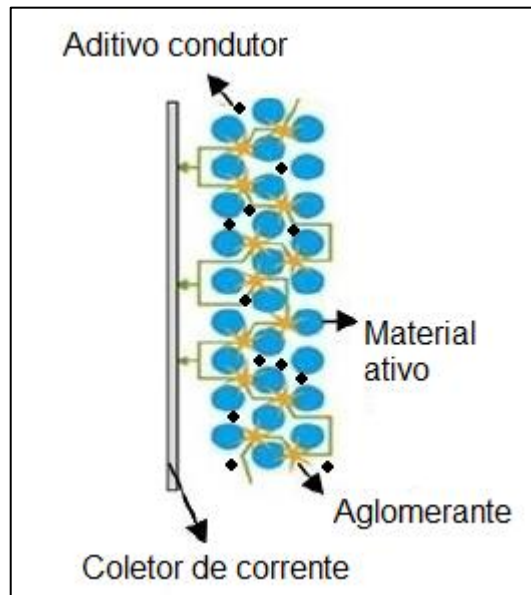


Figura 9 – Esquema da constituição de um eletrodo de capacitor eletroquímico [45].

O coletor de corrente tem a função de suportar o material ativo e conectar o eletrodo a junção externa do capacitor eletroquímico. Esse componente geralmente apresenta uma espessura entre 15 e 40 μm . Os principais fatores que influenciam na escolha do material do coletor de corrente são: o custo, a densidade, a processabilidade e principalmente a estabilidade química com o eletrólito. Os principais materiais utilizados são o alumínio (para eletrólitos orgânicos), níquel ou aço inoxidável (eletrólitos aquosos de bases ou ácidos fortes) [11].

O material ativo é o responsável pelo armazenamento da energia elétrica do dispositivo pois é na sua interface que ocorrem os fenômenos de acúmulo de cargas contrárias entre o eletrodo e o eletrólito. Os principais materiais utilizados são materiais de carbono e óxidos de metais de transição.

Os materiais à base de carbono são de longe o material mais utilizado em capacitores eletroquímicos devido a uma combinação peculiar de propriedades, como: grande área superficial (de 1 a 2000 m^2/g); boa resistência à corrosão; estabilidade a alta temperatura; controle da estrutura dos poros; processabilidade; compatibilidade com outros materiais e baixo custo [40]. Podem ser encontrados em diversas formas como: carvão ativado, carbono derivado de carbonetos, carbono em estrutura de zeólita, aerogel de carbono, nanotubos de carbono e

grafeno [46]. Dessas formas, atualmente o carvão ativado é amplamente a mais utilizada em capacitores eletroquímicos comerciais.

Eletrodos feitos de óxidos metálicos têm seu mecanismo de armazenamento de energia governado pela pseudocapacitância. Os óxidos mais sugeridos para produção desses eletrodos são RuO_2 , NiO_x , CuO , Fe_2O_3 e MnO_2 [47]. Outra grande virtude desses materiais em relação aos materiais carbonosos é que eles permitem que eletrólitos aquosos sejam utilizados além do limite da janela de potencial de decomposição da água, como demonstrado na Figura 10 (adaptado de [48] e [13]), onde é apresentada a janela de potencial de diversos materiais com propriedades pseudocapacitivas.

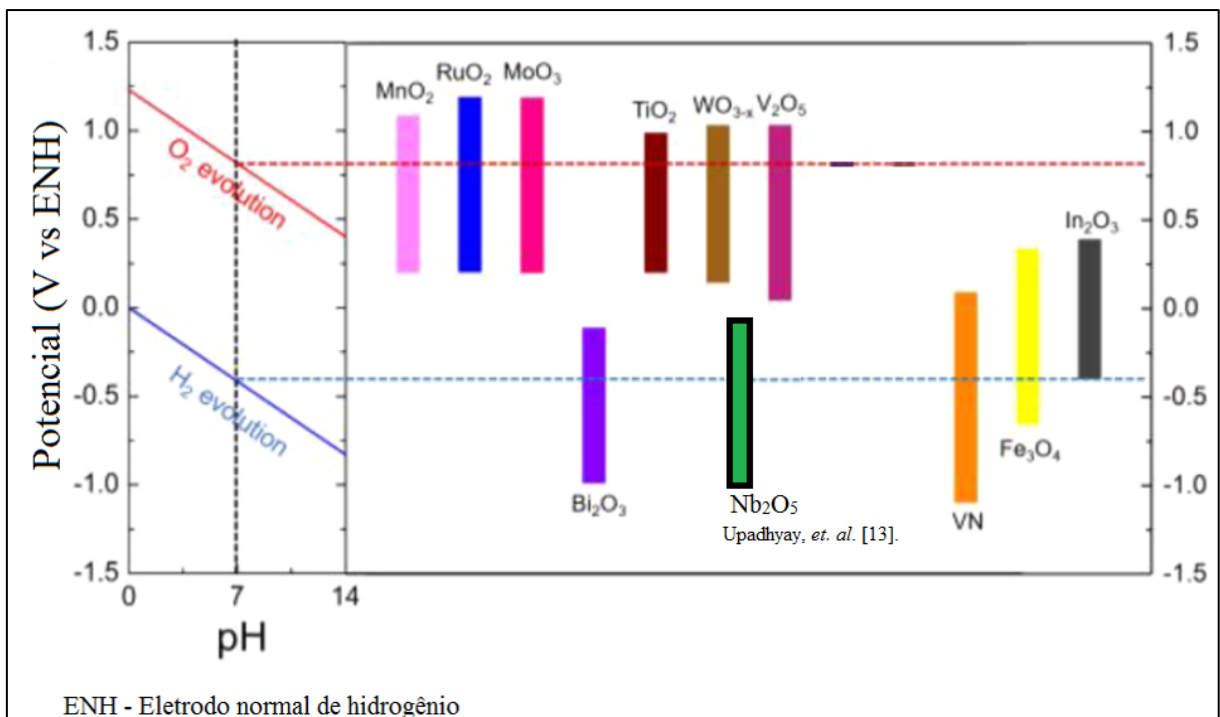


Figura 10 – Janela de potencial de diversos materiais com propriedades pseudocapacitivas [48, 13].

Como geralmente o material ativo não possui elevada condutividade elétrica, é necessário adicionar ao eletrodo algum material condutor na forma de partículas com o intuito de reduzir a resistência equivalente em série. Dentre os principais materiais utilizados para esse fim, pode-se destacar o negro de fumo e nanotubos de carbono [11].

O aglomerante tem a finalidade de manter os diversos componentes do eletrodo unidos, ou seja, deve gerar uma grande coesão entre as partículas do próprio aglomerante, do material ativo e do aditivo condutor, além de proporcionar adesão entre essas partículas e o coletor de corrente. A quantidade de aglomerante a ser adicionada à mistura com as demais partículas

deve ser baixa para evitar um aumento da resistência equivalente em série e um decréscimo da capacitância gravimétrica (quantidade de carga armazenada em função da massa). Os principais tipos de aglomerante são: politetrafluoretileno (PTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF), acetato de polivinila (PVA) e carboximetilcelulose (CMC), sendo que os dois primeiros são considerados o estado da arte no quesito de aglomerantes para capacitores eletroquímicos [11].

3.3. Caracterização e dimensionamento de capacitores eletroquímicos

As três principais técnicas eletroquímicas para caracterizar um material quanto ao seu desempenho como capacitor eletroquímico são: ensaio potenciodinâmico de voltametria cíclica, ensaio galvanostático de carga e descarga e ensaio de impedância eletroquímica [49].

3.3.1. Ensaio potenciodinâmico de voltametria cíclica:

Este ensaio consiste na aplicação de uma diferença linear de potencial (V) (polarização) dentro de uma faixa pré-determinada (janela de potencial) com a leitura da corrente instantânea (A) proveniente dessa polarização, sendo possível variar a taxa de varredura ($V.s^{-1}$) do ensaio.

A partir dessa técnica eletroquímica é possível distinguir o tipo de mecanismo de armazenamento ou conversão de energia de um material. A Figura 11 (adaptado de [41]) apresenta curvas típicas de voltametria cíclica de materiais com comportamento de: dupla camada eletroquímica (Figura 11– a), pseudocapacitância (Figura 11 – b) e reações redox (baterias) (Figura 11– c).

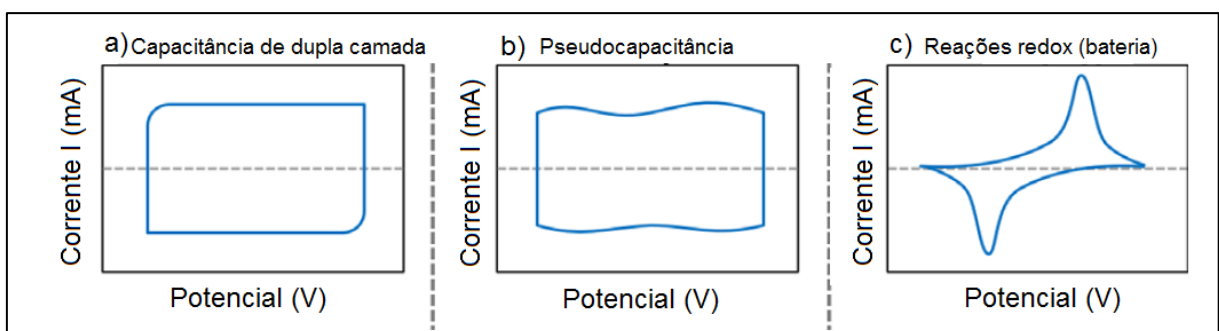


Figura 11 – Voltametrias cíclicas de diferentes mecanismos de armazenamento de energia [41].

Outra característica que esse ensaio permite determinar é a tensão operacional, ou seja, em qual janela de potencial o sistema poderá operar. Como mencionado anteriormente, no caso de eletrólitos aquosos esse valor é limitado pela estabilidade termodinâmica da água, entretanto quando são utilizados eletrodos assimétricos (cátodo e ânodo feitos de diferentes materiais) a

janela de potencial pode chegar em até 2 à 2.3 V [49], sendo necessária então, a determinação desse valor máximo.

3.3.2. Ensaio galvanostático de carga e descarga

Este método consiste na aplicação de uma corrente constante de carga (+I (A)) até que um valor pré-determinado de potencial máximo (V) seja atingido, então uma corrente constante de descarga (-I (A)) é aplicada até que um valor pré-determinado de potencial mínimo (V) seja atingido. Simultaneamente é feito o registro do tempo de carga e do tempo de descarga.

Essa técnica permite obter respostas como: capacitância, resistência elétrica (queda ôhmica) do sistema e ciclabilidade [11]. A Figura 12 (adaptado de [11]) apresenta uma curva de carga e descarga típica de um capacitor eletroquímico.

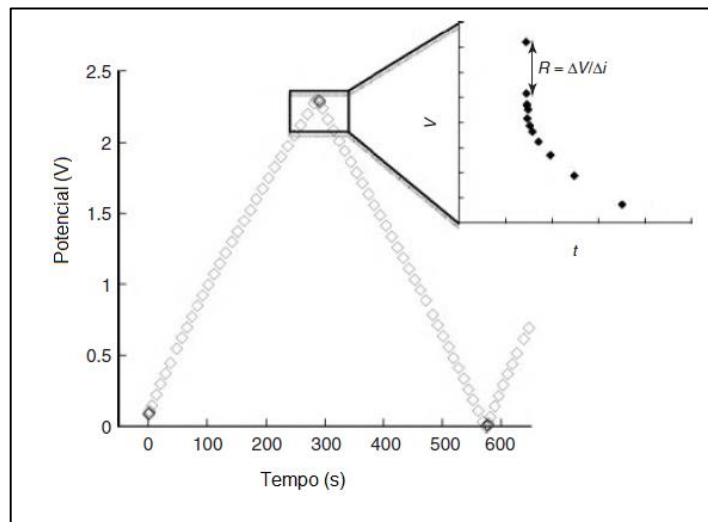


Figura 12 – Curva típica de carga e descarga de um capacitor eletroquímico [11].

3.3.3. Determinação do desempenho de capacitores eletroquímicos

Geralmente, em termos energéticos, o desempenho de um capacitor eletroquímico é definido pelo seu gráfico de Ragone (Figura 13 (adaptado de [37]), onde é apresentada a relação entre a densidade de energia e a densidade de potência do dispositivo [50].

A densidade de energia diz respeito a quantidade de energia que pode ser acumulada em função da massa (Wh.Kg^{-1}) ou do volume do dispositivo (Wh.L^{-3}). A energia E (em joules)¹ acumulada em um capacitor eletroquímico é determinada em função da capacitância C (em Farads) e da tensão operacional V (em volts) do dispositivo, como define a Equação 1.

¹ O valor de 1 Wh é equivalente a 3600 Joules.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad \text{Equação 1}$$

Já a densidade de potência está relacionada com a taxa de energia que pode entregar em determinado período de tempo, e é dada em função da massa (W.Kg^{-1}) ou do volume do dispositivo (W.L^{-3}). A potência P é definida pela Equação 2, onde a resistência equivalente em série R_S é um somatório das resistências dos diferentes componentes do dispositivo.

$$P = \frac{V^2}{4R_S} \quad \text{Equação 2}$$

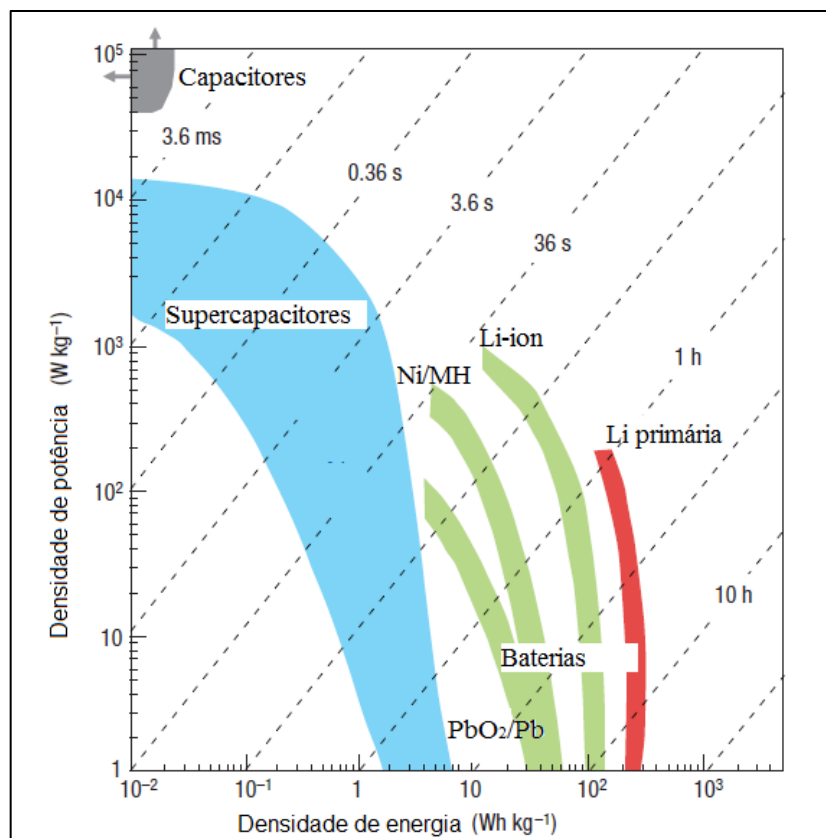


Figura 13 – Gráfico de Ragone (potência específica versus energia específica) [37].

É importante enfatizar que quando um componente do dispositivo está sendo estudado de forma isolada (eletrodo, eletrólito, coletor de corrente), avaliar os valores de densidade de energia e densidade de potência não é aconselhável, uma vez que os valores de massa e volume de outros componentes do capacitor eletroquímico deveriam ser considerados [51]. Entretanto, é possível avaliar o desempenho de determinado sistema através da análise da tensão operacional (janela de potencial), capacitância (da célula e do eletrodo) e resistência elétrica

(queda ôhmica) [49]. Esses parâmetros podem ser obtidos a partir dos ensaios descritos anteriormente.

Tensão operacional (janela de potencial)

Esse parâmetro pode ser determinado a partir de sucessivos aumentos no valor de potencial máximo até que um desvio do comportamento capacitivo apareça na curva de voltametria cíclica, como indicado na Figura 14 (adaptado de [52]).

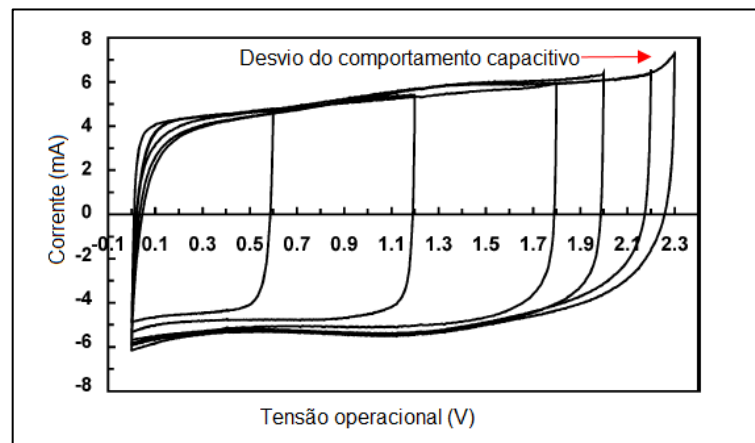


Figura 14 – Método para determinação da tensão operacional a partir de ensaios de voltametria cíclica [52].

Capacitância (C)

A capacitância, calculada em Farads (F), proveniente do ensaio de carga e descarga é dada pela Equação 3.

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V} \quad \text{Equação 3}$$

Onde I é a corrente constante de carga ou descarga, Δt é tempo de carga ou descarga e ΔV é a janela de potencial estipulada. Para capacitores cujo mecanismo de armazenamento seja predominantemente pela de dupla camada elétrica, na escolha dos valores a serem utilizados na aplicação do ensaio, assim como na interpretação dos resultados, alguns cuidados devem ser seguidos como:

- O valor de corrente constante a ser utilizado deve permitir tempos de carga e descarga entre, aproximadamente, 5 e 60 segundos [51];

- O valor de ΔV a ser analisado deve ser $\Delta V = V_{max} - \frac{1}{2}V_{max}$, pois esse intervalo se aproxima mais da janela de operação de aplicações reais de um capacitor eletroquímico [51].
- O valor da queda ôhmica (IR) pode ser descontado do valor total de ΔV [49].

Capacitância específica ($F \cdot \Pi^{-1}$)

A capacitância específica de um eletrodo (C_{Esp}) é dada pela Equação 4.

$$C_{Esp} = \frac{C_E}{\Pi} \quad \text{Equação 4}$$

Onde C_E é a capacitância resultante do ensaio eletroquímico de carga e descarga (F) e Π pode ser: a massa total de material ativo de um eletrodo (capacitância gravimétrica dada em $F \cdot g^{-1}$), o volume de material ativo de um eletrodo (capacitância volumétrica dada em $F \cdot cm^{-3}$), ou a área geométrica de um eletrodo (capacitância por área dada em $F \cdot cm^{-2}$).

Resistencia equivalente em série

O valor adequado de resistência equivalente em série (R_S) geralmente é possível apenas na caracterização do dispositivo, e não para o eletrodo [49]. Entretanto, se há apenas uma variável sendo avaliada (por exemplo, material ativo do eletrodo), é possível estimar comparativamente esse valor a partir das curvas galvanostáticas de carga e descarga através da Equação 5.

$$R_S = \frac{\Delta V_{IR}}{\Delta I} \quad \text{Equação 5}$$

Onde ΔV_{IR} é a variação de tensão na região de queda ôhmica e ΔI a variação de corrente aplicada $\Delta I = 2 \cdot I$ [49].

3.4. Óxidos de nióbio nanoestruturados

Nanomateriais têm possibilitado um avanço tecnológico significativo nas mais diversas áreas como engenharias, medicina, computação, etc., e já fazem parte do nosso cotidiano, como por exemplo, a presença de nanopartículas de óxido de titânio no protetor solar, as quais são responsáveis pela maior transparência do produto [53].

Um nanomaterial, de acordo com a definição adotada pela União Europeia, é um material que contenha partículas (as quais podem estar livres, agregadas ou aglomeradas) com

uma ou mais dimensões externas na faixa de tamanho de 1 nm a 100 nm [54]. Por outro lado, o Instituto Britânico de Normas (British Standards Institute – BSI) define um nanomaterial como um material que apresente estrutura externa ou interna com dimensão em escala nanométrica (faixa de 1 a 1.000 nm) [55]. Portanto, neste trabalho, um material será considerado nanomaterial quando pelo menos uma de suas dimensões apresente valor entre 1 nm e 1000 nm [56].

Os nanomateriais podem ser classificados de acordo com a dimensionalidade (x , y e z) da sua nanoestrutura, podendo ser [57, 58]:

- 0D (zero-dimensional) – apresenta as três dimensões na escala nanométrica. Por exemplo nanopartículas e nanoesferas.
- 1D (unidimensional) - apresenta duas dimensões na escala nanométrica e uma dimensão fora da escala nanométrica. Por exemplo nanofios e nanotubos.
- 2D (bidimensional) - apresenta uma dimensão na escala nanométrica e duas dimensões fora da escala nanométrica. Por exemplo grafeno e nanofilmes.
- 3D (tridimensional) - apresenta as três dimensões fora da escala nanométrica, porém são considerados nanomateriais caso envolvam alguma estrutura 0D, 1D ou 2D. Por exemplo grafite.

Óxidos de nióbio têm sido sugeridos para diversas aplicações, como armazenamento de energia [19], catálise [59], sensores [60], células solares, entre outros [61], pois apresentam propriedades favoráveis como inércia química, alta estabilidade frente irradiação de luz [62], grande janela de potencial e notável capacidade de reações de oxirredução [19]. Além disso, é possível obter as mais diversas nanoestruturas para os óxidos de nióbios, como nanofios, nanobastões, nanotubos, nanofaixas, nanofibras, nanoestrutura tipo flor, entre outros [19].

3.4.1. O elemento nióbio

O nióbio faz parte dos metais com alta temperatura de fusão, pertencendo ao grupo denominado de metais refratários, juntamente com o zircônio, tântalo, cromo, molibdênio, tungstênio, entre outros [63]. A Tabela 3 resume as principais propriedades do nióbio.

Atualmente, a principal aplicação do nióbio puro é como material supercondutor em aplicações como, por exemplo, unidades de alta energia de institutos de pesquisa em física, como o CERN. Outra aplicação importante é como material de base para produção de ligas metálicas junto com outros metais, como por exemplo zircônio e titânio [63, 65]. Entretanto, a

maior parcela do nióbio produzido é utilizada como elemento de liga principalmente em aços de alta resistência e baixa liga, o que representa aproximadamente 90% do uso desse metal [64].

Tabela 3 – Principais propriedades do nióbio [63, 65].

Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado
Número atômico	41
Peso atômico	92.9064
Raio atômico	142.9 pm
Densidade (a 20°C)	8.57 g/cm ³
Ponto de fusão	2468° C
Ponto de ebulição	4927° C
Condutividade térmica	52.25 W/m.K
Condutividade elétrica (a 18° C)	7.65 x 10 ⁶ Siemens/m (13,3% IACS)
Resistência elétrica (a 20°C)	14.8 x 10 ⁻⁸ nΩ.m

O nióbio forma uma camada natural de óxido quando exposto a ambientes com presença de oxigênio, o que confere uma característica protetiva desse material frente à corrosão. A espessura dessa camada pode variar entre 5 e 25 nm, sendo composta principalmente pelo monóxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO₂) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) [66].

As reservas mundiais de nióbio encontram-se majoritariamente no Brasil, o qual concentra cerca de 98,53% desta matéria-prima, seguido pelo Canadá (1,01 %) e pela Austrália (0,46%). Além de possuir as maiores reservas, o Brasil é o maior produtor do metal, sendo responsável por cerca de 97% da produção mundial [67].

3.4.2. Óxidos binários de nióbio

O nióbio e seus óxidos constituem um sistema extremamente complexo o que pode acarretar numa variada gama de possíveis aplicações para esses materiais. Por outro lado, essa complexidade pode gerar dificuldades para determinar suas diferentes fases e polimorfismos, tornando a tarefa da correlação precisa entre o processo de obtenção do óxido e suas propriedades mais complicada.

Na Figura 15 (adaptado de [66] e [68]) é possível verificar a existência de quatro diferentes fases estequiométricas: o nióbio metálico (Nb), o monóxido de nióbio (NbO), o dióxido de nióbio (NbO₂) e o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Além disso podem ocorrer fases não estequiométricas, como por exemplo Nb₅₃O₁₃, bem como algumas dessas fases podem

apresentar polimorfismo. Portanto, são todas essas variáveis que fazem com que o sistema do nióbio e seus óxidos apresente grande complexidade e possibilidade de diversas aplicações, já que as propriedades desses materiais são diretamente influenciadas pela fase, polimorfismo e pela estequiometria [66].

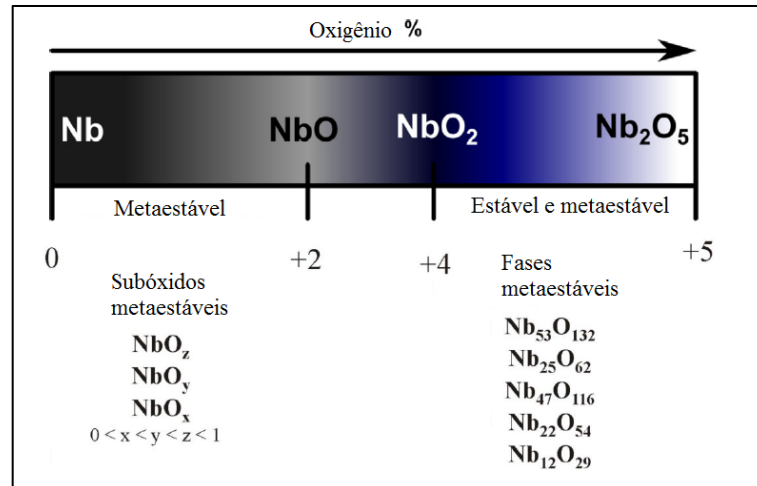


Figura 15 – Diferentes estados de oxidação do nióbio e respectivas fases (estequiométricas e não estequiométricas) [66, 68].

3.4.3. Niobatos alcalinos

Niobatos alcalinos são óxidos ternários que podem apresentar dois tipos principais de estrutura cristalina: do tipo columbita (em referência ao mineral) (Figura 16-a) e do tipo perovskita (Figura 16-b). No primeiro caso o composto geralmente tem a fórmula $M^{2+}Nb_2O_6$, onde M é um cátion bivalente de um metal de transição. Quando a estrutura é do tipo perovskita os principais exemplos são niobato de lítio ($LiNbO_3$), niobato de sódio ($NaNbO_3$) e niobato de potássio ($KNbO_3$) [66].

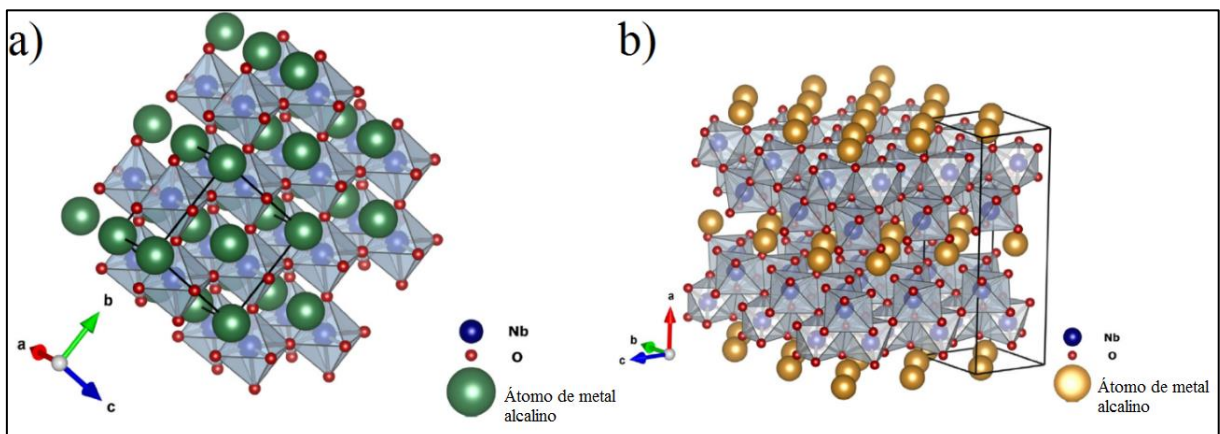


Figura 16 – Estruturas cristalinas típicas de um niobato alcalino: a) do tipo columbita; b) do tipo perovskita [66].

3.4.4. Óxidos de nióbio protônicos ($H_3ONb_3O_8$) e (HNb_3O_8)

Nedjar, *et al.* [69] foram os primeiros pesquisadores a obterem esses óxidos de nióbio protônicos ($H_3ONb_3O_8$ e HNb_3O_8), os quais são caracterizados por uma estrutura em camadas, na qual a coesão entre as camadas é promovida por prótons. Em seu trabalho, $H_3ONb_3O_8$ foi sintetizado a partir da imersão de niobato de potássio em pó (KNb_3O_8) em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) (7M), em seguida o sólido foi filtrado, lavado com água e secado. A reação de troca iônica é reversível e dada pela Equação 5. A Figura 17 (adaptado de [70]) ilustra esse processo.



Para obter HNb_3O_8 , $H_3ONb_3O_8$ foi aquecido, fazendo com que o composto perdesse uma molécula de água (H_2O) sem destruir a estrutura do material. Essa decomposição da água tem início em $80^\circ C$ e alcançou o pico endotérmico máximo a $150^\circ C$. Já a decomposição do HNb_3O_8 é caracterizada por um pico exotérmico máximo a $250^\circ C$, onde a estrutura lamelar do material é destruída, dando origem ao pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) [69].

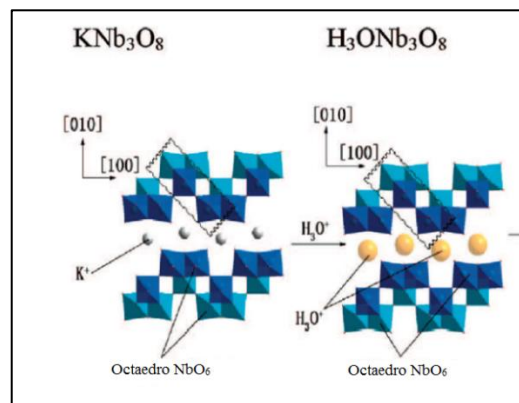


Figura 17 – Transformação de KNb_3O_8 em $H_3ONb_3O_8$ [70].

3.4.5. Métodos de obtenção de óxidos nanoestruturados de nióbio a partir de chapa metálica

Óxidos nanoestruturados contendo nióbio podem ser obtidos por diversas rotas e a partir de diferentes substratos como sais de nióbio [71, 72], pó metálico [73], chapa metálica [74], ou do próprio óxido de nióbio [75]. O presente trabalho se propõe a desenvolver um eletrodo de capacitor eletroquímico em que o coletor de corrente e o material ativo são um único componente (Figura 5, Figura 9), por isso optou-se por utilizar a chapa metálica como substrato para obtenção dos óxidos nanoestruturados de nióbio.

A opção de produzir um eletrodo em que o coletor de corrente e o material ativo são um único componente é justificada por:

- Redução do número de processos para confecção do eletrodo: as etapas de síntese do material ativo e deposição desse material sobre o coletor de corrente ocorrem em um único processo.
- Redução de materiais adicionais: elementos construtivos do eletrodo como aglomerante e aditivo condutor não são necessários, pois o material ativo já está depositado sobre o coletor de corrente.
- Redução da resistência equivalente em série do eletrodo: um dos principais pontos de resistência elétrica de um eletrodo é na interface entre material ativo e coletor de corrente, portanto como a adesão do óxido de nióbio ao substrato metálico é mais íntegra em comparação a um pó (material ativo, aglomerante e aditivo condutor) depositado sobre uma lamina metálica, a resistência elétrica nesse local é minimizada. Além disso, ao se obter um material ativo livre de aglomerante, a resistência elétrica desse componente é menor (Figura 9).

Portanto, a seguir os principais processos que têm sido propostos para obtenção de óxidos nanoestruturas contendo nióbio diretamente a partir de chapa metálica são brevemente descritos.

Oxidação térmica

O processo de oxidação térmica é um método simples que consiste na utilização de um forno para aplicação de elevadas temperaturas, que podem chegar até 1000° C [76], durante determinado tempo (geralmente 1 hora) com controle da atmosfera oxidante, que pode ser uma mistura de argônio e oxigênio [77, 60]. As principais variáveis do processo a serem controladas são: temperatura, tempo, composição e fluxo do gás oxidante [76].

Anodização

O processo de anodização é um dos métodos mais utilizados para obtenção de nanoestruturas de óxido de nióbio a partir de chapa metálica. Em uma montagem típica, consiste de uma célula eletroquímica de dois eletrodos, onde o ânodo é o substrato metálico onde serão geradas as nanoestruturas (eletrodo de trabalho) e o cátodo é geralmente uma placa ou fio de platina ou titânio (contra-eletrodo). Uma fonte externa é utilizada para aplicar potencial (anodização potencioestática) ou corrente (anodização galvanostática) entre os dois eletrodos, os

quais estão imersos em um eletrólito que pode ou não ser submetido a agitação [78]. A Figura 18 (adaptado de [78]) apresenta um esquema representativo do processo de anodização.

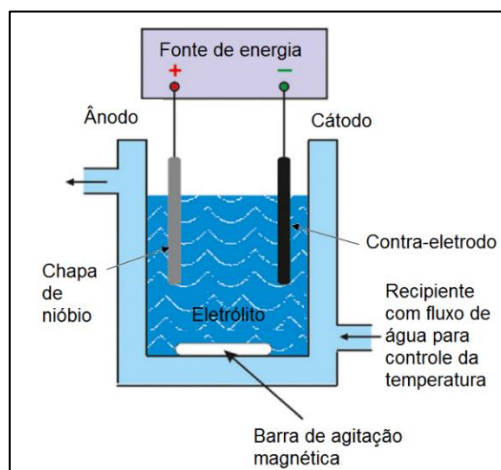


Figura 18 – Esquema representativo da montagem do processo de anodização [78].

Na anodização de nióbio, geralmente, os melhores resultados em relação a morfologia das nanoestruturas são obtidos com eletrólitos contendo quantidades mínimas de água, como por exemplo no trabalho desenvolvido por Habazaki *et. al.* [79] onde foi empregado K_2HPO_4 dissolvido em glicerol com apenas 0.08% em massa de água. Em outro trabalho, realizado por Galstyan, *et. al.* [80] os melhores resultados na formação de nanotubos de óxido de nióbio foram obtidos com a utilização de eletrólito a base de glicerol contendo 1.2% em peso de fluoreto de amônia NH_4F e 0.5 M de H_2O . Upadhyay *et. al.* [13] encontraram os melhores resultados na obtenção de nanocanais de óxido de nióbio empregando o ácido fosfórico (H_3PO_4) fundido puro como eletrólito, enquanto Ou *et. al.* [74] utilizaram como eletrólito NH_4F dissolvido em etilenoglicol (98%) com no máximo 4% em volume de água.

Portanto, as principais variáveis do processo de anodização a serem controladas são: potencial ou corrente de anodização aplicado, composição do eletrólito, temperatura do eletrólito e tempo de anodização [76].

Processo hidrotermal

O processo hidrotermal pode ser definido como um processo que ocorre em um reator fechado (autoclave) que é submetido a um aumento da temperatura, e conseqüentemente da pressão, fazendo com que o solvente (água) dentro do reator seja levado até próximo de seu ponto crítico [81]. Quando é utilizado um solvente não aquoso, o processo é denominado tratamento solvotermal [82]. Na obtenção de nanoestruturas de óxidos contendo nióbio

geralmente são utilizadas soluções aquosas. As principais variáveis do processo a serem controladas são: material precursor (substrato), solução hidrotermal, fator de preenchimento do reator, temperatura e tempo do processo.

A partir do processo hidrotermal é possível preparar materiais com características distintas, como: estados de valência específicos, estruturas metaestáveis, obtenção de cristais com morfologia e tamanho de partícula controlados e dopagem iônica [82]. A formação do óxido nanoestruturado a partir do processo hidrotermal ocorre em três etapas principais: nucleação, precipitação e crescimento. A nucleação, que é um processo irreversível, ocorre devido a supersaturação do soluto na solução. Em seguida, esse soluto se precipita na forma de agrupamentos de cristais. Finalmente, esses agrupamentos de cristais são incorporados a superfície do substrato, onde se movem e se fixam em pontos preferenciais de crescimento. A Figura 19 ilustra esse mecanismo de formação de óxido [81].

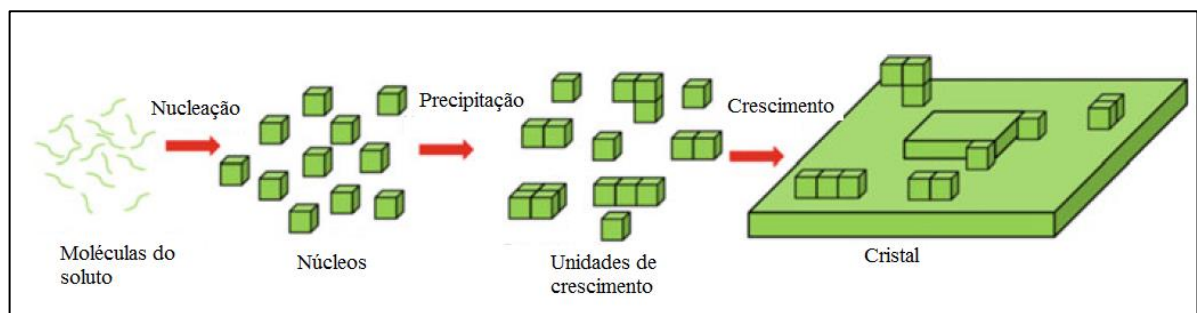


Figura 19 – Mecanismo de formação de óxido a partir de tratamento hidrotermal [81].

Dentre os processos para obtenção de óxidos nanoestruturas contendo nióbio diretamente a partir de chapa metálica, o processo hidrotermal tem se destacado por ser um método de aplicação simples, barato [83] e de facilidade operacional, com poucas variáveis a serem controladas após os parâmetros serem estabelecidos. A oxidação térmica é um processo que requer altas temperaturas de trabalho e a anodização é um processo bastante complexo que envolve a necessidade de controle de diversas variáveis como potencial ou corrente de anodização, composição do eletrólito (geralmente requer solvente orgânico), agitação do eletrólito, temperatura e tempo de anodização e rigoroso acabamento da superfície da amostra a ser anodizada. Além disso no processo hidrotermal geralmente são utilizadas soluções aquosas para se obter as nanoestruturas. Outra grande vantagem do processo hidrotermal é que diferentes tipos de óxidos de nióbio podem ser obtidos, como por exemplo pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), niobatos alcalinos (KNb_3O_8), (NaNbO_3) e/ou óxidos de nióbio protônicos ($\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$) e (HNb_3O_8).

3.4.6. Processo hidrotermal sobre chapa metálica de nióbio

Como dito anteriormente, diversos tipos de óxidos de nióbio podem ser obtidos a partir do processo hidrotermal dependendo da solução utilizada e/ou de algum procedimento complementar. Devido a esse aspecto, o resumo dos principais trabalhos encontrados na literatura foi dividido de acordo o tipo de óxido obtido, onde na Tabela 4 são apresentados os parâmetros utilizados para obtenção de pentóxido de nióbio por processo hidrotermal a partir de chapa metálica e na Tabela 5 os parâmetros utilizados para obtenção de niobatos por processo hidrotermal a partir de chapa metálica.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados para obtenção de pentóxido de nióbio por processo hidrotermal a partir de chapa metálica.

Parâmetros do processo hidrotermal		Procedimento complementar	*Tipo de óxido e morfologia das nanoestruturas	Aplicação	Ref.
Solução	Temperatura e tempo				
Solução aquosa de NaOH (0.5 M)	60° C 36 horas	1 - Protonação por imersão em solução HNO ₃ . 2 - Tratamento térmico durante 180 minutos. T = 600° C.	Nanofaixas de O-Nb ₂ O ₅ com largura entre 30 – 60 nm.	-	Gao <i>et. al.</i> [84] (2010)
Solução aquosa de KOH (0.02 M)	170° C 16 horas		Nanofaixas de O-Nb ₂ O ₅ com largura entre 300 – 500 nm.		
LiOH (0-0.2g) dissolvido em 20 mL de solução aquosa de HF (0.4%).	150 a 200° C 20 a 40 horas	-	Nanoárvores de PsH-Nb ₂ O ₅ com haste central com diâmetro de 200 nm e ramos com diâmetro de 30 nm.	Caracterização do espectro de refletância difusa por UV-VIS.	Liu <i>et. al.</i> [85] (2010)
Solução aquosa de NH ₄ F (0.005 a 0.03 M)	150° C 24 a 144 horas	Tratamento térmico ao ar durante 30 minutos. T = 300 a 500° C.	Nanobastões de O-Nb ₂ O ₅ com diâmetro de 50 a 100 nm e comprimento de 1 µm.	Propriedades eletroquímicas como eletrodo de bateria de íon-lítio.	Wen <i>et. al.</i> [86] (2011)
Mistura de 15 mL de solução aquosa de LiOH (3.2 M) e 15 mL de solução aquosa de HF (0.24 M)	165° C durante 36 horas.	Transformação de fase cristalina PH para M a partir de segunda etapa de processo hidrotermal com solução aquosa de LiOH e etilenodiamina a 230° C durante 48 horas.	Nanotubos de M-Nb ₂ O ₅ com abertura de tubo de 200 a 500 nm espessura de parede de 50 a 100 nm.	Caracterização do espectro de refletância difusa por UV-VIS.	Yan <i>et. al.</i> [87] (2011)

Solução aquosa de KOH (0.001 a 0.03 M)	150 a 200° C 10 a 20 horas	1 - Protonação por imersão em HNO ₃ 2M. 2 - Tratamento térmico em atmosfera de argônio durante 180 minutos. T = 200 a 600° C.	Nanofaixas de M-Nb ₂ O ₅ com largura entre 300 – 500 nm, espessura de 20 – 40 nm e comprimento entre 5 e 10 µm.	Caracterização de propriedades fotocatalíticas e de atividade bactericida.	Gao <i>et. al.</i> [21] (2011)
NH ₄ F (5 a 25 M) dissolvido em solução aquosa de 1:1 de H ₂ O ₂ (30%)	125 a 175° C 5 a 20 horas	-	Nanobastões de H-Nb ₂ O ₅ com diâmetro de 400 a 550 nm e comprimento entre 1.2 e 2.2 µm.	Propriedades ópticas por ensaio de fotoluminescência	He <i>et. al.</i> [83] (2014)
**Solução aquosa de NH ₄ F (0.5 a 1.65 M)	95° C durante 24 horas.	Tratamento térmico ao ar durante 40 e 60 minutos. T = 440° C.	Nanomusgo de O-Nb ₂ O ₅ com diâmetro da corcova de 500 nm a 4 µm.	Caracterização do espectro de refletância difusa por UV-VIS. Testado como sensor UV.	Rani <i>et. al.</i> [88] (2018)

*Estrutura cristalina do óxido: PsH - pseudo-hexagonal, H = hexagonal, O – Ortorrômbico, M – monoclinico.

**Os autores descrevem seu processo como hidrotermal, porém utilizam um frasco de vidro ao invés de um reator autoclave.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados para obtenção de niobatos por processo hidrotermal a partir de chapa metálica.

Parâmetros do processo hidrotermal		Procedimento complementar	Tipo de óxido e morfologia das nanoestruturas	Aplicação	Ref.
Solução	Temperatura e tempo				
Solução aquosa de NaOH 0.5 M	60 e 80° C 24 horas	Tratamento térmico em forno a vácuo durante 60 minutos. T = 600° C.	Nanofibras de NaNbO ₃ com diâmetro de 50 a 300 nm.	Biocompatibilidade a partir de ensaio bioatividade <i>in vitro</i>	Wang <i>et. Al.</i> [89] (2008)
*Solução aquosa de NaOH (0.1 a 0.3 M)	120 a 160° C 08 a 10 horas	-	Nanotubos ramificados de O-NaNbO com haste central com diâmetro de 200 a 300 nm e ramos com diâmetro de 30 a 50 nm.	-	Liu <i>et. al.</i> [90] (2010)
**Mistura de 20 mL de solução aquosa de NaOH (0.5 a 1.5 M) e 3 mL de H ₂ O ₂	150 a 220° C 10 a 24 horas	Tratamento térmico ao ar durante 1 - 4 horas. T = 500 - 550° C.	(Pó) Nanofaixas de M-NaNbO ₃ com largura entre 100 e 500 nm, espessura de 80 nm e comprimento de 50 µm.	Caracterização do espectro de refletância difusa por UV-VIS e propriedades ópticas por ensaio de fotoluminescência	Wu <i>et. al.</i> [91] (2011)
**Mistura de 5 a 17 mL de solução aquosa de NaOH	200° C 4 a 24 horas	Tratamento térmico durante 3 horas. T = 500° C.	(Pó) Nanofios de O-NaNbO ₃ com largura de 50 a 150 nm e	Propriedades piezoelétricas e ferroelétricas.	Ji <i>et. Al.</i> [92] (2014)

2 M e 2 mL de H ₂ O ₂ (30%)			comprimento de 10 a 20 μm .		
Solução aquosa de NaOH (0.25 a 0.75 M)	40 a 120° C 12 a 36 horas	Tratamento térmico em forno a vácuo durante 15 minutos. T = 550° C.	Nanofios de O-NaNbO ₃ com diâmetro de 25 a 300 nm e espessura da camada com 0,5 a 39,3 μm .	Caracterização do espectro de refletância difusa por UV-VIS.	Canabarr o <i>et. Al.</i> [93] (2018)

*Uma rota semelhante foi utilizada pelo grupo na referência [62].

**A chapa de Nb foi totalmente dissolvida do processo hidrotermal, restando somente o pó de NaNbO₃.

3.4.7. Óxidos de nióbio para armazenamento de energia

O uso de óxidos de nióbio tem sido sugerido para diversas aplicações de armazenamento de energia, como eletrodos de baterias de íon lítio, eletrodos de baterias de íon sódio, suporte eletroquímico de células a combustível e eletrodos de capacitores eletroquímicos [19]. Quando os óxidos de nióbio são aplicados em baterias ou capacitores eletroquímicos, os trabalhos geralmente utilizam eletrólitos orgânicos.

Recentemente, Upadhyay *et. al.* [13] propôs a aplicação de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) obtido a partir de anodização realizada à 100° C como eletrodo de capacitor eletroquímico em eletrólito aquoso neutro (Na₂SO₄), demonstrando que esse material apresenta boa capacidade de armazenamento de energia em termos de capacitância específica (cerca de 100 mF.cm⁻²). Além disso, a aplicação revelou a possibilidade de uso desse óxido em uma grande janela de potencial negativo [Figura 10], possibilitando superar uma das principais desvantagens do uso dos eletrólitos aquosos, que é sua pequena janela de potencial.

3.5. Considerações sobre a revisão bibliográfica

A partir da Tabela 4 e da Tabela 5 é possível observar que geralmente o processo hidrotermal requer temperaturas em torno de 150° C, exceto quando é utilizada solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), na qual o processo pode ser executado em temperaturas relativamente mais baixas mantendo a obtenção de nanoestruturas. Além disso, o uso de solução aquosa de hidróxido é ambientalmente mais seguro em relação as soluções contendo flúor, as quais geralmente são utilizadas quando se realiza processo hidrotermal em nióbio metálico.

Outra vantagem de se utilizar a rota de obtenção de nanoestruturas por processo hidrotermal com solução aquosa de hidróxido é que diversos tipos de óxidos de nióbio podem ser obtidos, como por exemplo: niobatos (KNb₃O₈, NaNbO₃), os quais por um processo de troca

iônica podem ser transformados em óxidos protônicos de nióbio ($\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$), o qual ao ser submetido a tratamento térmico pode ser transformado em pentóxido de nióbio Nb_2O_5 [21, 69].

Por fim, pode-se verificar que apenas o pentóxido de nióbio Nb_2O_5 foi testado como eletrodo de capacitor eletroquímico em eletrólito aquoso, entretanto a rota de obtenção das nanoestruturas de pentóxido de nióbio utilizada pelo autor foi anodização realizada a 100°C usando como eletrólito o ácido fosfórico (H_3PO_4) fundido puro [13], a qual configura um processo bastante complexo quando comparado ao processo hidrotermal utilizando solução aquosa de hidróxido de sódio a baixa temperatura. Portanto, baseado nesses aspectos que se justifica o estudo do desempenho dos diversos óxidos nanoestruturados de nióbio obtidos a partir de processo hidrotermal com solução aquosa de hidróxido de sódio em baixa temperatura (50°C) aplicados como eletrodo de capacitor eletroquímico em eletrólito aquoso.

4 REFERÊNCIAS

- [1] Roser, M.; Ritchie, H.; Ortiz-Ospina, E. "World Population Growth", 2013 (revisado em 2019). Publicado online em [OurWorldInData.org](https://ourworldindata.org). Retirado de: <https://ourworldindata.org/world-population-growth>.
- [2] World Energy Council. "World Energy Scenarios 2019 – "Exploring Innovation Pathways to 2040", 2019. Publicado online em <https://www.worldenergy.org/>. Retirado de: https://www.worldenergy.org/assets/downloads/2019_Scenarios_Full_Report.pdf.
- [3] EPE (Empresa de Pesquisa Energética). "Relatório parcial: Cenários de Demanda para o PNE 2050", 2018. Publicado online em: <https://www.epe.gov.br/pt>. Retirado de: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Plano-Nacional-de-Energia-2050>.
- [4] EIA (U.S. Energy Information Administration). "International Energy Outlook 2019 with projections to 2050", 2019. Publicado online em: <https://www.eia.gov/>. Retirado de: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/ieo2019.pdf>.
- [5] Ellabban, O.; Abu-Rub, H.; Blaabjerg, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, pg. 748-764, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113>.
- [6] Barnhart, C. J.; Dale, M.; Brandt, A. R.; Benson, S. M. The energetic implications of curtailing versus storing solar- and wind-generated electricity. *Energy & Environmental Science*, v. 6, pg. 2804 - 2810, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EE41973H>.
- [7] Liang, Y.; Zhao, C-Z.; Yuan, H.; et al. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, v. 1, pg. 6– 32, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>.
- [8] Hannan, M.A.; Hoque, M.M.; Mohamed, A.; Ayob, A. Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 69, pg. 771-789, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.171>.
- [9] Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, v. 114 (23), pg. 11636-11682, 2014. DOI: [10.1021/cr500192f](https://doi.org/10.1021/cr500192f)
- [10] Kotz, R.; Carlen, M. Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, v. 45, pg. 2483-2498, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6).
- [11] Béguin, F.; Frackowiak, E. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim (2013).
- [12] Brezesinski, K.; et. Al. Pseudocapacitive Contributions to Charge Storage in Highly Ordered Mesoporous Group V Transition Metal Oxides with Iso-Oriented Layered Nanocrystalline Domains. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132 (20), pg. 6982-6990, 2010. DOI: [10.1021/ja9106385](https://doi.org/10.1021/ja9106385).

[13] Upadhyay, K.; Cha, G.; Hildebrand, H.; Schmuki, P.; Silva, T.M.; Montemor, M.F.; Altomare, M. Capacitance response in an aqueous electrolyte of Nb₂O₅ nanochannel layers anodically grown in pure molten o-H₃PO₄, *Electrochimica Acta*, v. 281, pg. 725-737, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.014>.

[14] Gomes, M.; Bulhões, L.; The Electrochromic Process at Nb₂O₅ Electrodes Prepared by Thermal Oxidation of Niobium. *J. Electrochem. Soc.*, v. 137 (10), pg. 3067 – 3070, 1990.

[15] Kim, J.W.; Augustyn, V.; Dunn, B. The Effect of Crystallinity on the Rapid Pseudocapacitive Response of Nb₂O₅. *Adv. Energy Mater.*, v. 2, pg. 141-148, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201100494>.

[16] Zhang, S.; Liu, G.; Qiao, W.; Wang, J.; Ling, L. Oxygen vacancies enhance the lithium ion intercalation pseudocapacitive properties of orthorhombic niobium pentoxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 562, pg. 193-203, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.015>.

[17] Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, pg. 7484, 2015. DOI: 10.1039/C5CS00303B.

[18] Fic, K.; Lota, G.; Meller, M.; Frackowiak, E. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors. *Energy Environ. Sci.*, v. 5, pg. 5842, 2012, DOI: 10.1039/C1EE02262H.

[19] Yan, L.; Rui, X.; Chen, G.; Xu, W.; Zou, G.; Luo, H. Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage. *Nanoscale*, v. 8, pg. 8443 – 8465, 2016. DOI: 10.1039/C6NR01340F.

[20] Habazaki, H.; Oikawa, Y.; Fushimi, K.; Aoki, Y.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G.E. Importance of water content in formation of porous anodic niobium oxide films in hot phosphate–glycerol electrolyte. *Electrochimica Acta*, v. 54 (3), pg. 946 - 951, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.031>.

[21] Gao, B.; Fu, J.; Huo, K.; Zhang, W.; Xie, Y.; Chu, P. K. Quasi-Aligned Ag–Nb₂O₅ Nanobelt Arrays with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, pg. 2330-2338, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04370.x>.

[22] CBMM. CBMM define parceria com a Toshiba para produção de baterias automotivas de recarga ultra rápida. 2018. Disponível em: <https://cbmm.com/pt/our-company/noticias/articles/cbmm-e-parceria-com-a-toshiba>

[23] Branco, P.M. Nióbio Brasileiro, disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>, 2016.

[24] Luo, X.; Wang, J.; Dooner, M.; Clarke, J. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*, v. 137, pg. 511-536, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.081>.

-
- [25] Koochi-Fayegh, S.; Rosen, M.A. A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, v. 27, 2020 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>.
- [26] Argyrou, M.C.; Christodoulides, P.; Kalogirou, S.A. Energy storage for electricity generation and related processes: Technologies appraisal and grid scale applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 94, pg. 804-821, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.044>.
- [27] Evans, A.; Strezov, V.; Evans, T.J. Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, (6), pg. 4141-4147, 2012. doi:10.1016/j.rser.2012.03.048.
- [28] Gür, T. M. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy Environ. Sci.*, v. 11, pg. 2696, 2018. DOI: 10.1039/C8EE01419A.
- [29] Bagotskii, V. S.; Skundin, A.M.; Volfkovich, Y. Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors, John Wiley & Sons, 2015.
- [30] Balali, Y.; Stegen, S. Review of energy storage systems for vehicles based on technology, environmental impacts, and costs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 135, pg. 110185, 2021 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110185>.
- [31] Chen, T.; Jin, Y.; Lv, H.; et al. Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems. *Transactions of Tianjin University*, v. 26, pg. 208–217, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w>.
- [32] Thackeray, M. M.; Wolverton, C.; Isaacs, E. D. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, v. 5, pg. 7854, 2012 DOI: 10.1039/C2EE21892E.
- [33] Martins, V.L. *et al.* An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries – part II. *An Acad Bras Cienc.* V. 92 (2), 2020. DOI 10.1590/000137652020200800.
- [34] Franco, J.R. Caracterização eletroquímica de material ativo de eletrodo de supercapacitor baseado em nanocompósito de nanonutos de carbono e óxido de níquel. (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Viçosa - UFV, Viçosa, MG, 2014.
- [35] González, A.; Goikolea, E.; Barrera, J.A.; Mysyk, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, pg. 1189-1206, 2016.
- [36] Breitkopf, C.; Swider-Lyons, K. *Handbook of Electrochemical Energy*, Springer, 2017.
- [37] Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, v. 7, pg. 845-854, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2297>.

-
- [38] Brousseau, T.; Bélanger, D.; Long, J.W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive? *Journal of Electrochemical Society*, v. 162 (5), pg. A5185-A5189, 2015.
- [39] Augustyn, V.; Simon, P.; Dunn, B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, pg. 1597, 2014. DOI: 10.1039/C3EE44164D.
- [40] Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal Power Sources*, v. 157, pg. 11–27, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>.
- [41] Jiang, Y.; Liu, J. Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review. *Energy Environ. Mater.*, v. 2: pg. 30-37, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/eem2.12028>.
- [42] Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, pg. 7484, 2015. DOI: 10.1039/C5CS00303B
- [43] Ramachandran, R.; Wang, F. Electrochemical Capacitor Performance: Influence of Aqueous Electrolytes, *Supercapacitors - Theoretical and Practical Solutions*, Lioginas Liudvinavičius, IntechOpen, 2017. DOI: 10.5772/intechopen.70694.
- [44] Fic, K.; Lota, G.; Meller, M.; Frackowiak, E. Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors, *Energy Environ. Sci.*, v. 5, pg. 5842, 2012, DOI: 10.1039/C1EE02262H
- [45] Wang, H.Q.; Yin, J.; Li, Q.; Yin, P. Current Progress on the Preparation of Binders for Electrochemical Supercapacitors. *Journal of Postdoctoral Research*, v.2, pg. 31-38, 2014.
- [46] Gu, W.; Yushin, G. Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. *WIREs Energy and Environment*, v. 3, pg. 424–473, 2014.
- [47] Lokhande, C. D.; Dubal, D. P.; Joo, O. Metal oxide thin film based supercapacitors. *Current Applied Physics*, v. 11, pg. 255 – 270, 2011.
- [48] Shao, Y. *et al.* Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chem. Rev.* v. 118 (18), pg. 9233–9280, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>
- [49] Zhang, S. Pan, N. Supercapacitors Performance Evaluation. *Adv. Energy Mater.*, v. 5: pg. 1401401, 2015. DOI: 10.1002/aenm.201401401.
- [50] Gogotsi, Y.; Simon, P. True Performance Metrics in Electrochemical Energy Storage, *Science*, v. 334, pg. 917-918, 2011, DOI: 10.1126/science.1213003.
- [51] Stoller, M. D.; Ruoff, R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy Environmental Science*, v. 3, pg. 1294 - 1301, 2010. DOI: 10.1039/C0EE00074D

-
- [52] Khomenko, V.; Raymundo-Piñero, E.; Béguin, F. Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium. *Journal of Power Sources*, v. 153 (1), pg. 183-190, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.210>.
- [53] <http://www.portaldaindustria.com.br/cni/canais/industria-2027/noticias/conheca-3-aplicacoes-da-nanotecnologia-no-dia-a-dia/>
- [54] Official Journal of the European Union, volume 54, L 275, 2011. doi:10.3000/19770677.L2011.275.eng. “Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, pg. 38–40”.
- [55] PAS 71:2011, Nanoparticles. Vocabulary. British Standards Institution: London, United Kingdom, 2011.
- [56] Jeevanandam, J.; Barhoum, A.; Chan, Y. S.; Dufresne, A.; Danquah, M. K. Beilstein J. *Nanotechnol.* v. 9, pg. 1050–1074, 2018. doi:10.3762/bjnano.9.98.
- [57] Pokropivny, V.V.; Skorokhod, V.V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Materials Science and Engineering: C*, v. 27, pg. 990-993, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>.
- [58] Tiwari, J.; Tiwari, R.; Kim, K. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, *Progress in Materials Science*, v. 57, pg. 724-803, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.003>.
- [59] Zhao, Y.; Zhou, X.; Ye, L; Tsang, S. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts, *Nano Reviews*, v. 3, pg. 17631, 2012. DOI: 10.3402/nano.v3i0.17631
- [60] Zhao Wang, Z.; *et. al.* Fast and highly-sensitive hydrogen sensing of Nb₂O₅ nanowires at room temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, pg. 4526-4532, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.004>.
- [61] Rani, R. A.; *et. al.* Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. A*, v. 2, pg. 15683; 2014. DOI: 10.1039/C4TA02561J
- [62] Wu, J.; Xue, D. Localized crystallization: a chemical transformation of Nb₂O₅ rod-like arrays into ordered niobate arrays. *CrystEngComm*, v.13, pg. 1966, 2011, DOI:10.1039/C0CE00449A
- [63] Grill, R.; Gnadenberger, A. Niobium as mint metal: Production–properties–processing, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 24 (4), pg. 275-282, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.10.008>.
- [64] Deblonde, G.; *et. al.* Selective recovery of niobium and tantalum from low-grade concentrates using a simple and fluoride-free process, *Separation and Purification Technology*, v. 162, pg. 180-187, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.025>.

-
- [65] ASM, International. ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. 10^a ed. USA: ASM International, 1992.
- [66] Nico, C.; Monteiro, T.; Graça, M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects, *Progress in Materials Science*, v. 80, pg. 1-37, 2016 <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.
- [67] Alves, A.; Coutinho, A. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. *Mat. Res. [online]*. v.18, n.1, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.276414>.
- [68] Bach, D. EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors. Universität Karlsruhe; KITopen (Karlsruhe Institute of Technologie). Thesis. (2009)
- [69] Nedjar, R.; Borel, M.M.; Raveau, B. H₃ONb₃O₈ and HNb₃O₈ : New protonic oxides with a layer structure involving ion exchange properties, *Materials Research Bulletin*, v. 20, pg. 1291-1296, 1985. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(85\)90123-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(85)90123-0).
- [70] Li, L.; *et. al.* Wire Structure and Morphology Transformation of Niobium Oxide and Niobates by Molten Salt Synthesis. *Chemistry of Materials*, v.21 (7), pg. 1207-1213, 2009. DOI: 10.1021/cm802776g
- [71] Wang, X.; Yan, C.; Yan, J.; Sumboja, A.; Lee, P.S.; Orthorhombic niobium oxide nanowires for next generation hybrid supercapacitor device, *Nano Energy*, v. 11, pg. 765-772, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.020>.
- [72] Wang, Y.; *et. al.* Arginine-Assisted Hydrothermal Synthesis of Urchin-like Nb₂O₅ Nanostructures Composed of Nanowires and Their Application in Cyclohexanone Ammoximation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122 (4), pg. 2155-2164, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10312
- [73] Idrees, F.; Hou, J.; Cao, C.; Butt, F.K.; Shakir, I.; Tahir, M.; Idrees, F. Template-free synthesis of highly ordered 3D-hollow hierarchical Nb₂O₅ superstructures as an asymmetric supercapacitor by using inorganic electrolyte, *Electrochimica Acta*, v. 216, pg. 332-338, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.031>.
- [74] Ou, J. Z.; *et. al.* Elevated Temperature Anodized Nb₂O₅: A Photoanode Material with Exceptionally Large Photoconversion Efficiencies. *ACS Nano*. v. 6 (5), pg. 4045-4053, 2012. DOI: 10.1021/nn300408p
- [75] Zhu, H.; *et. al.* Structural Evolution in a Hydrothermal Reaction between Nb₂O₅ and NaOH Solution: From Nb₂O₅ Grains to Microporous Na₂Nb₂O₆·2/3H₂O Fibers and NaNbO₃ Cubes *Journal of the American Chemical Society*, v. 128 (7), pg. 2373-2384, 2006. DOI: 10.1021/ja056301w
- [76] Rani, R. A.; *et. al.* Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *Mater. Chem. A*, v. 2, pg. 15683, 2014. DOI: 10.1039/C4TA02561J

-
- [77] Varghese, B.; Haur, S.C.; Lim, C.T. Nb₂O₅ Nanowires as Efficient Electron Field Emitters. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112 (27), pg. 10008-10012, 2008. DOI: 10.1021/jp800611m
- [78] Sulka, G.D. Chapter one - Introduction to anodization of metals, Editor(s): Grzegorz D. Sulka, in *Micro and Nano Technologies, Nanostructured Anodic Metal Oxides*, Elsevier, pg. 1-34, 2020.
- [79] Habazaki, H.; *et. al.* Importance of water content in formation of porous anodic niobium oxide films in hot phosphate–glycerol electrolyte, *Electrochimica Acta*, v. 54, pg. 946-951, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.031>.
- [80] Galstyan, V.; Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G. Synthesis of self-ordered and well-aligned Nb₂O₅ nanotubes, *CrystEngComm*, v. 16, pg. 10273, 2014, DOI: 10.1039/C4CE01540A.
- [81] Jianlin, L.; Wu, Q. Wu, J. Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods." *Handbook of Nanoparticles (1st Edition)*, Mahmood Aliofkhaezai (Ed.): pg. 1-28 New York City: Springer. 2015. doi: 10.1007/978-3-319-13188-7_17-1
- [82] Feng, S.-H.; Li, G.-H. Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, Editor(s): Ruren Xu, Yan Xu, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, Elsevier, pg. 73-104, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00004-5>.
- [83] He, J.; *et. al.* Hydrothermal growth and optical properties of Nb₂O₅ nanorod arrays. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, pg. 8185-8190, 2014.
- [84] Gao, B.; Huo, K.; Fu, J.; Chu, P. K. Direct growth of Nb₂O₅ nanobelts on Nb foil," 2010 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC), Hong Kong, pg. 1092 – 1093, 2010. doi: 10.1109/INEC.2010.5425019
- [85] Liu, F.; Xue, D. Fabrication of Nb₂O₅ nanotrees with controlled branching degrees, *Physica Scripta*, v. 2010, T139.
- [86] Wen, H.; Liu, Z.; Wang, J.; Yang, Q.; Li, Y.; Yu, J. Facile synthesis of Nb₂O₅ nanorod array films and their electrochemical properties, *Applied Surface Science*, v. 257 (23), pg. 10084-10088, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.001>.
- [87] Yan, C. and Xue, D. Formation of Nb₂O₅ Nanotube Arrays Through Phase Transformation**. *Adv. Mater.*, v. 20, pg. 1055-1058, 2008. doi:10.1002/adma.200701752
- [88] Abdul Rani, R., Zoolfakar, A.S., Khairir, N.S. et al. Hydrothermal synthesis of nanomoss Nb₂O₅ films and their ultraviolet photodetection performance. *J Mater Sci: Mater Electron*. v. 29, pg. 16765–16774, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9770-0>
- [89] Wang, X.J.; *et. al.* In vitro bioactivity evaluation of titanium and niobium metals with different surface morphologies, *Acta Biomaterialia*, v. 4, pg. 1530-1535, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.04.005>.

[90] Liu, F.; Xue, D. Fabrication of branched nanotubes of sodium niobate, *Surface Review and Letters*, v. 17, No. 3 pg. 363–367, 2010. DOI: 10.1142/S0218625X10014119

[91] Wu, J.; Xue, D. In situ Precursor-Template Route to Semi-Ordered NaNbO₃ Nanobelt Arrays. *Nanoscale Res Lett*. v. 6(1), pg.14, 2011. doi:10.1007/s11671-010-9757-0

[92] Ji, S.; *et. al.* Synthesis, structure, and piezoelectric properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNbO₃ nanostructures. *CrystEngComm*, v. 16, pg. 7598, 2014. DOI: 10.1039/C4CE01116C

[93] Canabarro, B.R.; Jardim, P.M. Effect of Synthesis Conditions on Crystal Morphology and Layer Thickness of Nanostructured Sodium Niobate Supported on Metallic Substrate. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2018, Article ID 9548340, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/9548340>.