

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

MIRTHA ZORAIDA LEGUIZAMÓN LEÓN RIBEIRO

**ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO DOPADOS COM LANTANÍDEOS COMO ÂNODOS  
DE BATERIAS DO TIPO ÍON-LÍTIO**

VOLTA REDONDA  
2024

MIRTHA ZORAIDA LEGUIZAMÓN LEÓN RIBEIRO

**ÓXIDOS MISTOS DE NÍÓBIO DOPADOS COM LANTANÍDEOS COMO ÂNODOS  
DE BATERIAS DO TIPO ÍON-LÍTIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

**Orientador:** Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva

Volta Redonda, RJ

2024

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

R484? Ribeiro, Mirtha Zoraida Leguizamón León  
ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO DOPADOS COM LANTANÍDEOS COMO ÂNODOS  
DE BATERIAS DO TIPO ÍON-LÍTIO / Mirtha Zoraida Leguizamón  
León Ribeiro. - 2024.  
124 f.: il.

Orientador: Gilmar Clemente Silva.  
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta  
Redonda, Volta Redonda, 2024.

1. Baterias de íon lítio. 2. Óxidos mistos de nióbio. 3.  
Difração de Raios X. Método de Rietveld. 4. Produção  
intelectual. I. Silva, Gilmar Clemente, orientador. II.  
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia  
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD - XXX

MIRTHA ZORAIDA LEGUIZAMÓN LEÓN RIBEIRO

## ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO DOPADOS COM LANTANÍDEOS COMO ÂNODOS DE BATERIAS DO TIPO ÍON-LÍTIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Aprovada em 04 de março de 2024.

### BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente  
 GILMAR CLEMENTE SILVA  
Data: 04/03/2024 11:01:27-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva - UFF

Orientador

Documento assinado digitalmente  
 BRUNO LOBATO AUGUSTO  
Data: 04/03/2024 11:18:49-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Bruno Lobato Augusto - UFRRJ

Documento assinado digitalmente  
 ELIVELTON ALVES FERREIRA  
Data: 04/03/2024 11:45:42-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira - UFF

VOLTA REDONDA  
2024

*Dedicado a Deus, que foi abrindo caminhos para  
que este trabalho pudesse ser concluído com  
sucesso!*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por cada novo dia que Ele me concedeu e continua me concedendo. Pois, cada amanhecer é uma nova oportunidade para crescer, aprender e amar.

Agradeço a Deus por ter me permitido vivenciar a experiência que tive nos últimos dois anos de mestrado. Um mestrado que me ensinou a importância de um projeto ser sustentável para proteger o meio ambiente já muito degradado. Um mestrado através do qual podia refletir que estamos vivendo em um tempo crucial no que se relaciona às mudanças climáticas e que tudo o que possamos fazer para mitigar essas mudanças será bem-vindo. Assim, agradeço a cada um dos professores que formam parte do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, PGTA-UFF, muito obrigada pelos conhecimentos que nos passaram a mim e aos meus colegas. Que Deus os abençoe e assim que o programa continue gerando conhecimentos, ideias e projetos que contribuam com a sociedade e o meio ambiente.

Ao meu orientador o Prof. Dr. Gilmar Clemente Silva, pelo acolhimento no Programa.

Aos meus pais, Zoraida e Constancio, que sempre me motivaram a seguir meus sonhos, amo vocês! Obrigada por todo apoio moral e principalmente emocional.

A minha Tia Delia (*in memoriam*) pelo seu amor e preocupação por mim.

A meu Tio Gabriel pelo carinho e por estar sempre disposto a ajudar as pessoas. Obrigada por tudo!

Aos meus irmãos, familiares e amigos, serei sempre grata pela amizade e carinho de vocês. Obrigada por estarem presentes mesmo distantes geograficamente. Não há presente maior que a torcida e o amor vindos de pessoas que te querem bem!

Á minha família, pela paciência e pelas longas horas não compartilhadas, por conta do trabalho. Amo-os!

Aos colaboradores que nos ajudaram com a caracterização dos materiais sintetizados neste projeto de pesquisa:

Prof. Dr. José Marcos Sasaki do LRX da UFCE, pela caracterização dos Materiais por Difração de Raios X;

Prof. Dr. Yutao Xing do LaMAR/CAIPE, IF-UFF em Niterói, pela contribuição com a análise dos materiais pela técnica HRTEM/EDS;

Prof. Dr. Vítor Martins Leite do IQ-USP- Instituto de Química-Universidade de São Paulo, pela contribuição com a caracterização eletroquímica. Muito obrigada!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos para a realização deste projeto de pesquisa no programa de mestrado.

*“A evidência científica é inequívoca: as mudanças climáticas são uma ameaça ao bem-estar do ser humano e à saúde do planeta. Qualquer outro atraso em uma ação climática conjunta provocará uma perda na breve e rápida janela aberta para garantir um futuro habitável.”*

**Hans-Otto Pörtner**

## RESUMO

A presente dissertação trata do estudo da influência dos íons dos elementos lantanídeos, Lantânio e o Cério ( $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ ), na estrutura cristalina e nas propriedades eletroquímicas de ânodos de columbita de niobatos de níquel ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ), face à intercalação reversível de íons de Li. Foi observado que a presença do íon lantanídeo causa pequena variação nas distâncias interplanares da fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  ortorrômbica, provavelmente devido à inserção de íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  nos amplos interstícios localizados na estrutura cristalina daquela columbita. Contudo, como observado por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS), a distribuição dos íons lantanídeos na amostra não se mostrou uniforme. A fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , com alguma inserção dos íons lantanídeos, formou-se majoritariamente nas partículas maiores (>100 nm), enquanto  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  acumularam-se nas partículas menores, na forma de  $\text{LaNbO}_4$  e  $\text{CeO}_2$ . Estudos eletroquímicos, baseados na técnica de carga/descarga galvanostática dos niobatos de níquel indicam que o  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , que apresentou carga de  $190 \text{ mA h g}^{-1}$  após 10 ciclos a  $0,1 \text{ C}$ , teve sua capacidade de carga decrescida, nas mesmas condições, sob adição de  $\text{La}^{3+}$  e de  $\text{Ce}^{4+}$  nas proporções de Nb:Ln 50:1 para 166 e  $115 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectivamente. Menores capacidades de carga são obtidas, à proporção do aumento do teor do lantanídeo no material. Contudo, a presença de  $\text{Ce}^{4+}$  e principalmente  $\text{La}^{3+}$ , parece estabilizar os sítios de intercalação de  $\text{Li}^+$ , o que potencialmente levaria a um aumento da vida útil destes materiais, no contexto de sua utilização como ânodos de baterias íon-lítio.

**Palavras-chave:** Lantânio. Cério. Carga/descarga galvanostática. Columbitas. Niobatos.

## ABSTRACT

This dissertation deals with the study of the influence of ions of the lanthanide elements, Lanthanum and Cerium ( $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$ ), on the crystalline structure and electrochemical properties of nickel niobate columbite anodes ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ), due to the reversible intercalation of nickel ions Li. It was observed that the presence of the lanthanide ion causes small variation in the interplanar distances of the orthorhombic  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  phase, probably due to the insertion of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  ions in the wide interstices located in the crystalline structure of that columbite. However, as observed by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) and Electron Scattering Spectroscopy (EDS), the distribution of lanthanide ions in the sample was not uniform. The  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  phase, with some insertion of lanthanide ions, was formed mainly in the larger particles ( $>100$  nm), while  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  accumulated in the smaller particles, in the form of  $\text{LaNbO}_4$  and  $\text{CeO}_2$ . Electrochemical studies, based on the galvanostatic charge/discharge technique of nickel niobates, indicate that  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , which presented a charge of 190 mA h g<sup>-1</sup> after 10 cycles at 0.1 C, had its charge capacity decrease, under the same conditions, under addition of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  in the proportions of Nb:Ln 50:1 to 166 and 115 mA h g<sup>-1</sup>, respectively. Lower load capacities are obtained in proportion to the increase in the lanthanide content in the material. However, the presence of  $\text{Ce}^{4+}$  and mainly  $\text{La}^{3+}$  appears to stabilize the  $\text{Li}^+$  intercalation sites, which would potentially lead to an increase in the useful life of these materials, in the context of their use as anodes in lithium-ion batteries.

**Keywords:** Lanthanum. Cerium. Galvanostatic charge/discharge. Columbites. Niobates.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Objetivos geral e específicos deste projeto, p. 20

Figura 2. Cenários de emissões de gases de efeito estufa e suas consequências para a temperatura média global, p. 22

Figura 3. Fontes de CO<sub>2</sub> antropogênico, p. 23

Figura 4. Perfil usual de consumo e geração de energia elétrica, ao longo de 24 horas, p. 24

Figura 5. Densidade de potência versus densidade de energia, relativos a vários meios de armazenamento, p. 25

Figura 6. Alegoria do triciclo elétrico de Gustave Trouvé, p. 26

Figura 7. Densidades de energia em baterias, p. 27

Figura 8. Esquema de uma célula eletroquímica de inserção de íons Li<sup>+</sup> típica com ânodo de grafite e cátodo de LiCoO<sub>2</sub> e semirreações anódicas e catódicas, p. 30

Figura 9. (a) Estrutura típica de ReO<sub>3</sub>, com íons metálicos de transição localizados no interior de octaedros formados por íons de O<sup>2-</sup>. Os octaedros formam estruturas com sítios dodecaédricos (ao centro do cubo) com elevada densidade eletrônica, capazes de abrigar cátions metálicos, como o Li<sup>+</sup>. (b) Formação irreversível de fases estáveis Li<sub>x</sub>ReO<sub>3</sub> (x = 1, 2), durante o processo de litiação do ReO<sub>3</sub>, p. 32

Figura 10. Potenciais eletroquímicos de materiais anódicos e catódicos em uma bateria, p. 33

Figura 11. Comparação entre os potenciais de uma bateria e o intervalo de estabilidade do eletrólito, p. 35

Figura 12. Estruturas de TiO, condutivo, evidenciando a interação entre os orbitais deslocados d<sub>xy</sub> (os quais formam banda t<sub>2g</sub>, juntamente com os orbitais d<sub>xz</sub> e d<sub>yz</sub>); e de NiO, isolante, evidenciando orbitais d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> localizados, por isso não interagentes, p. 36

Figura 13. Condutividades eletrônicas para diversos óxidos metálicos, p. 37

Figura 14. (a) Deslocamentos químicos da borda K do Nb, em função do teor de lítio, durante a intercalação de Li em eletrodos de nióbia ortorrômbica e tetragonal. (b) Resistência areal em função da espessura de um filme de grafite, evidenciando a queda da resistência (e aumento da condutividade) do grafite, em função do teor de Li intercalado eletroquimicamente. (c) Evolução das propriedades eletrônicas e de tipo de estrutura cristalina de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em função da concentração de Li intersticial, p. 38

Figura 15. Intervalo de comprimentos de onda pertinentes a radiação X, p. 41

Figura 16. Esquema indicando a interação de um feixe de raios X com átomos localizados em planos cristalinos paralelos. A radiação emergirá da superfície da amostra desde que  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_B$ , p. 42

Figura 17. Emissões de Raios X. (a) Espectro (qualitativo) de emissão de raios X, (b) Linhas de emissão (c) Tubo selado de raios X (direita), com seu esquema de funcionamento (esquerda), p. 43

Figura 18. (a) Esquema das principais geometrias utilizadas em difração do pó: (a1) Bragg-Brentano, fonte de raios X fixa, com porta amostras e detector com ângulos variáveis em relação à radiação incidente (normalmente utilizadas em linhas de luz síncrotron); (a2) Bragg-Brentano, fonte de raios X e detector com ângulos variáveis (usual em difratômetros convencionais); (a3) Debye-Scherrer, fonte de raios X fixa e detector com ângulos variáveis, amostra contida em capilar de quartzo. (b) no contexto de um difratômetro convencional, explicitando o tubo de raios X, o porta-amostra (ao centro do goniômetro) e o braço do detector. R e o raio do goniômetro, p. 45

Figura 19. Fenômenos associados à incidência de um feixe de elétrons de alta energia sobre um anteparo, p. 53

Figura 20. (a) Esquema de uma célula do tipo moeda, evidenciando o lítio como contra-eletródo em relação ao ânodo, que é composto por uma pasta contendo o material de ânodo misturado com carvão ativado. (b) Esquema da meia-célula utilizada neste trabalho, p. 55

Figura 21. Informações obtidas da técnica de carga e descarga galvanostática: a) evolução temporal da corrente aplicada, b) curvas de V vs. C obtidas e c) curvas de  $dQ/dV$  vs. V obtidas, evidenciando os potenciais onde os diferentes processos eletródicos relativos à carga/descarga de  $Li^+$  no eletrodo, acontecem, p. 56

Figura 22. Esquema de energia e potenciais de materiais de eletrodo, evidenciando o intervalo de estabilidade de eletrólitos de carbonatos orgânicos, p. 57

Figura 23. Diferentes materiais de anodo e suas respectivas regiões de E(V) vs. capacidade específica de carga (Ah/Kg), p. 58

Figura 24. Estratégias empregadas para aumentar a condutividade destes materiais, p. 59

Figura 25. Polimorfos de  $Nb_2O_5$  e suas faixas de temperatura. a) difratogramas obtidos a partir da termo-oxidação de  $NbO_2$ , mostrando as várias fases formadas. b) Esquema das fases formadas, p.61

Figura 26. (a) diferentes tipos de conectividade entre octaedros  $NbO_6$ . (b)  $H-Nb_2O_5$ , mostrando blocos de octaedros  $NbO_6$  conectados entre si por vértices (de  $O^{2-}$ ) nas dimensões 3x4 e 3x5. Os diferentes blocos conectam-se entre si por lados (shear planes). Colorações diferentes nos blocos de octaedros evidenciam a não-coplanaridade dos mesmos, p. 62

Figura 27. Diagrama de fases para o sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ , p. 64

Figura 28. Projeção das estruturas dos três principais compostos do sistema  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , evidenciando os blocos  $(\text{nxm})_\infty$ , conectados entre si por arestas de octaedros, p. 65

Figura 29. Estrutura  $\text{AB}_2\text{O}_6$  da columbita, evidenciando o arranjo de cadeias em zigzag de octaedros  $\text{AO}_6$  (claros) e  $\text{BO}_6$  (escuros), conectadas entre si por vértices, na sequência  $\text{ABBABB}$ , p. 68

Figura 30. Amostras de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dopadas com La e com Ce (a e b, respectivamente), p. 71

Figura 31. Esquema experimental utilizado neste trabalho, p. 72

Figura 32. Difratogramas obtidos da série  $\text{La:NiNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Ce:NiNb}_2\text{O}_6$  após tratamento a  $950^\circ\text{C}$  por 12 h, respectivamente (A) e (B), respectivamente. Detalhes do pico gerado pela reflexão pelos planos (3 1 1) (A.1 e B.1), respectivamente. Outras fases: +  $\text{LaNbO}_4$ , \*  $\text{CeO}_2$ , p. 79

Figura 33. Difratogramas obtidos da série  $\text{La:NiNb}_2\text{O}_6$  na região de ocorrência das linhas de  $\text{LaNbO}_4$  monoclinico (1 2 -1) monoclinico (†) e (1 1 2) tetragonal (\*) e de  $\text{LaNbO}_4$  (tetragonal), p. 80

Figura 34. Volumes de célula em função do teor de lantanídeo incorporado na rede. Proporções atômicas em cada ponto indicados na figura, p. 81

Figura 35. Imagens de HRTEM das amostras de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (A),  $\text{La-NiNb}_2\text{O}_6$  (Nb:La 10:1) (B) e  $\text{Ce-NiNb}_2\text{O}_6$  (Nb:Ce 10:1) (C), p. 85

Figura 36. Imagens de especiação química por EDS das amostras de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (A),  $\text{La-NiNb}_2\text{O}_6$  (B),  $\text{Ce-NiNb}_2\text{O}_6$ . (C), p. 87

Figura 37. Perfis de capacidade de carga em função do número de ciclos de carga/descarga a diferentes correntes de ciclagem (0,1 C, 0,2C, 0,5 C, 1C, 2C, 5C, 10C, 20C e 0,1 C), p. 89

Figura 38. Evolução das curvas de  $dQ/dE$  vs. E em função dos sucessivos ciclos de carga e descarga de  $\text{Li}^+$ , referentes às amostras de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (A) e dopadas com  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  (ambas com relação molar de 50:1) (B e C, respectivamente), p. 92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diversos sistemas recarregáveis de baterias de lítio metálico desenvolvidos, p. 28

Tabela 2. Dados sobre óxidos de metais de transição dos grupos 4, 5 e 6, potencialmente úteis para uso como ânodo, p. 34

Tabela 3. Minérios e principais regiões de exploração de nióbio, p. 40

Tabela 4. Comprimentos de onda característicos para os principais ânodos usualmente empregados em Difrátômetros de Raios X, p. 44

Tabela 5. Fatores de estrutura cristalina, natureza da amostra e de instrumentação que influenciam a forma de um difratograma, p. 46

Tabela 6. Principais modelos utilizados na estimativa de tamanho de cristalito (D) e presença de microdeformação ( $\epsilon$ ), p. 52

Tabela 7. Polimorfos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , com designações propostas por Schaefer, p. 60

Tabela 8. Parâmetros das fases do sistema  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . O parâmetro n equivale à quantidade de elétrons trocada por fórmula, p. 65

Tabela 9. Quantidades utilizadas na síntese dos  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dopados com  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ . Quantidades calculadas para a síntese de 8 g de produto final, p. 73

Tabela 10. Quantidades envolvidas na síntese de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dopados com  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ . Quantidades reais em negrito. Relações molares experimentais (obtidas por Fluorescência de Raios X) entre parênteses, p. 77

Tabela 11. Resultados numéricos do refinamento de Rietveld, p. 82

Tabela 12. Resultados da análise do alargamento dos picos de difração, p. 83

Tabela 13. Atribuições dos potenciais eletroquímicos encontrados em ânodos contendo Nb (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) aos diferentes processos de intercalação redox possíveis nestes materiais, p. 90

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CIF's	Fichas de informações cristalográficas
DRX	Difração de raios X
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia por Dispersão de Elétrons)
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de maior energia
ICSD	Base de estruturas cristalinas inorgânicas, do inglês, Inorganic Crystal Structure Database
IQ-USP	Instituto de Química-Universidade de São Paulo
LaMAR/CAIPE	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução, IF-UFF- Niterói
LRX-UFCE	Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará
LIBs	Baterias de íon lítio, do inglês, Lithium-ion Batteries
LUMO	Orbital Molecular desocupado de menor energia
MR	Método Rietveld
Re	Fator esperado
Rwp	Fator de perfil ponderado, do inglês, weighted R parameter
UFF	Universidade Federal Fluminense
$\chi^2$	Teste de qualidade de ajuste qui-quadrado ( $\chi^2$ ), do inglês, Chi-square ( $\chi^2$ ) goodness of fit test

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	19
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	21
3.1	NECESSIDADE DE UM DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL	21
3.2	TIPOS DE ARMAZENADORES DE ENERGIA	24
3.3	NOVAS TECNOLOGIAS: O VEÍCULO ELÉTRICO	25
3.4	BATERIAS DE ÍON-LÍTIO	28
3.4.1	Novos materiais para a fabricação de ânodos de baterias íon-lítio	31
3.4.2	Materiais cerâmicos para ânodos de baterias íon-lítio	32
3.5	O NIÓBIO	39
3.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA ELETRODOS	40
3.6.1	Difração de RAIOS X (DRX)	40
3.6.1.1	<i>O método do pó</i>	44
3.6.1.2	<i>Refinamento de Rietveld</i>	49

3.6.1.3	<i>Informações obtidas a partir das larguras dos picos de difração</i>	50
3.6.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM) / ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ELÉTRONS (EDS)	52
3.6.3	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	54
3.6.3.1	<i>A célula eletroquímica</i>	54
3.6.3.2	<i>Medidas de carga/descarga galvanotáticas</i>	55
3.7	ÓXIDOS METÁLICOS COMO MATERIAIS DE ÂNODO	57
3.8	PENTÓXIDO DE NIÓBIO COMO MATERIAL DE ÂNODO	59
3.9	ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO COMO MATERIAIS DE ÂNODO	63
3.9.1	Sistema Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	63
3.9.2	Sistema Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -NiO	67
3.10	DOPAGEM DE MATERIAIS DE ELETRODO	69
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>71</b>
4.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS ANÓDICOS	71
4.1.1	Síntese dos niobatos de níquel (NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) dopados com íons La <sup>3+</sup> e Ce <sup>4+</sup>	71
4.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	73
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X DISPERSIVOS.	74

4.4	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	75
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>75</b>
5.1	SINTESE DAS SERIES NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> DOPADOS COM ÍONS La <sup>3+</sup> e Ce <sup>4+</sup>	75
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	78
5.2.1	Niobato de níquel (NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	78
5.2.2	Resultados do refinamento de Rietveld	80
5.2.3	Análise dos tamanhos médios de cristalitos	83
5.3	ESTUDOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO	84
5.3.1	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	84
5.3.2	Espectroscopia de Raios X dispersivos (EDS)	84
5.4	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	87
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>92</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>93</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>94</b>
<b>9</b>	<b>APÊNDICE</b>	<b>106</b>
	APÊNDICE A.1	107
	Resumo dos resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld (Programa: GSAS-II) e (Programa: High Score). 1º Tratamento: 900 °C, 12 hs. Data: novembro-2022. Fonte: Co K $\alpha$ 1=1.7890100	

Angstrom

APÊNDICE A.2	110
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - Resumo dos resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld (Programa: GSAS-II) e (Programa: High Score). 2º Tratamento: 950 °C, 12 hs. Data: junho-2023. Fonte: Co $k\alpha_1=1.7890100$ Angstrom	
APÊNDICE A.3	113
Difratogramas da série de Niobato de níquel (NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) dopada com lantanídeos, referentes ao 2º tratamento das amostras (apêndice 2).	
APÊNDICE A.4	116
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - Resumo dos resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld (Programa: GSAS-II) e (Programa: High Score). 2º Tratamento: 950 °C, 12 hs, mas com procedimento de obtenção dos difratogramas baseado em uma varredura lenta (propícia à obtenção de dados mais precisos por refinamento de Rietveld). Data: janeiro-2024. Fonte: Co $k\alpha_1=1.7890100$ Angstrom.	
APÊNDICE A.5	119
Difratogramas da série de Niobato de níquel (NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) dopada com lantanídeos, referentes ao último refinamento feito (apêndice 4).	
APÊNDICE A.6	124
Curva de larguras à meia-altura pelo ângulo de difração (em radianos) para o LaB <sub>6</sub> , medido sob radiação CoK $\alpha_1$ , evidenciando a equação da Gaussiana utilizada para estimar larguras instrumentais nos difratogramas obtidos das amostras.	

## 1 INTRODUÇÃO

Para cumprir com a meta de diminuição das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, ênfase vem sendo dada à implementação de uma economia de baixo carbono, que deve ser baseada na utilização de fontes de energia renováveis. Dada a natureza intermitente destas fontes alternativas de energia, é essencial o desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia que reúnam características de alta capacidade de carga e alta velocidade de recarga, durabilidade, obviamente a custos razoáveis. Dentre os diversos sistemas armazenadores de energia, as baterias de Íon-Lítio destacam-se por combinar algumas das características citadas anteriormente. Contudo a baixa durabilidade de seu ânodo de grafite tem motivado intensa pesquisa por novos materiais de eletrodo para as baterias de Íon-Lítio. Neste aspecto, óxidos de nióbio têm sido reconhecidos como materiais muito importantes por apresentarem relativa boa capacidade de carga e rápida cinética de difusão do íon alcalino pelos interstícios de sua estrutura cristalina. Nesta categoria, inserem-se os óxidos mistos de nióbio com metais de transição tais como (Me = Co, Ni, Fe) que, na proporção estequiométrica Me:Nb 1:2 formam estruturas denominadas columbitas, com fórmula MeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Estas possuem estrutura cristalina ortorrômbica com canais intersticiais amplos e retilíneos, presentes entre os octaedros MeO<sub>6</sub> e NbO<sub>6</sub>. Dentre estes materiais, o NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> tem atraído bastante interesse devido à sua boa capacidade de carga, durabilidade e rápida cinética de difusão de Li<sup>+</sup> pela estrutura. Contudo, sua baixa condutividade eletrônica, relacionada à configuração d<sup>0</sup> dos íons Nb<sup>5+</sup> que os compõem, têm sido uma barreira para uma aplicação prática para este tipo de materiais. Além da mera formação de composto com carbono, a dopagem com íons metálicos é uma possível estratégia para superar a limitação da baixa condutividade elétrica, especialmente através do uso de íons metálicos lantanídeos que podem exercer tanto papel estruturante, pela possível estabilização de uma estrutura tipo ReO<sub>3</sub> (cujos canais amplos e retilíneos fornecidos por esta estrutura em tese permitiriam uma rápida cinética de intercalação do íon Li<sup>+</sup>), quanto eletrônica, através da possível interação de seus estados eletrônicos de fronteira 4f 5d 6s com os estados eletrônicos dos outros átomos na rede cristalina. A presente dissertação trata de uma investigação sobre o efeito da adição de íons de elementos lantanídeos (La<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>) nas propriedades estruturais e eletroquímicas do niobato de níquel (NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

Em seguida, será providenciada uma revisão bibliográfica, para um maior detalhamento sobre temas tais como i) baterias de íon-lítio e sua importância no contexto da mitigação do problema das emissões de CO<sub>2</sub>, ii) o uso de óxidos de metais de transição, com destaque ao nióbio (já que o Brasil possui expressivas reservas) como materiais de ânodo para baterias mais duráveis. Após isso, o trabalho desenvolvido será descrito quanto à metodologia experimental e os resultados propriamente ditos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho de pesquisa é investigar o efeito da adição de íons de elementos lantanídeos ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ) nas características estruturais e eletroquímicas de ânodos cerâmicos de niobato de níquel ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ).

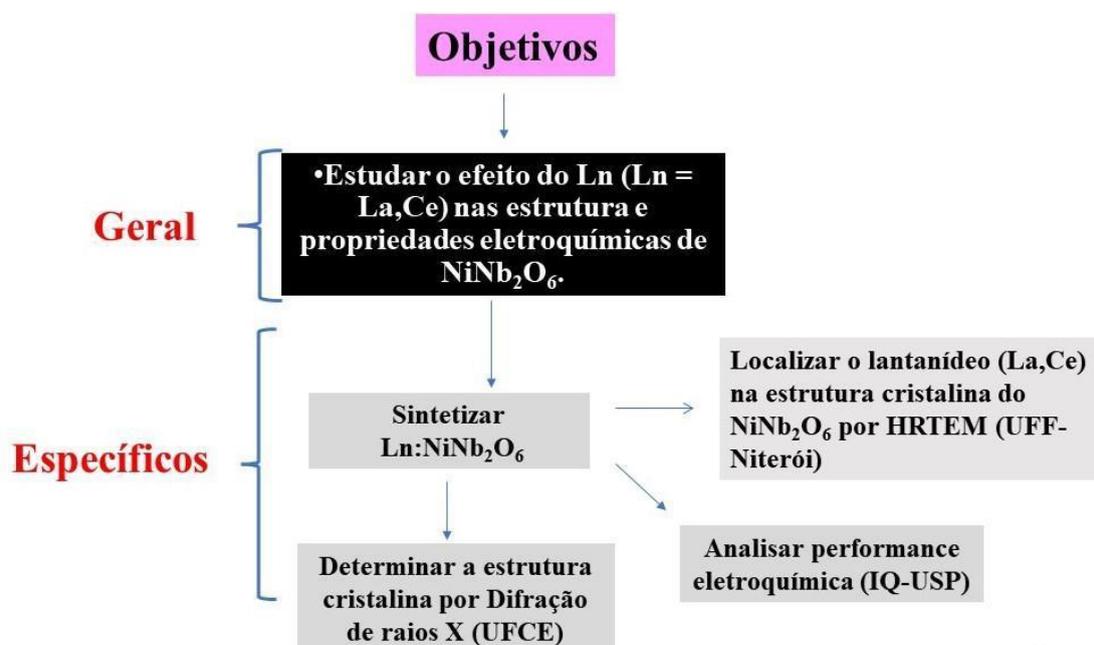
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos deste projeto tivemos:

- 1- Sintetizar os materiais de ânodo por tratamento térmico de misturas de compostos contendo nióbio, níquel e lantanídeos;
- 2- Realizar a caracterização estrutural dos materiais obtidos, por difração de raios X, HRTEM e EDS.
- 3- Realizar modelagem dos dados por Refinamento de Rietveld.
- 4- Realizar a caracterização eletroquímica do material pela técnica de carga/descarga galvanostática.

Os objetivos são ilustrados na Figura 1:

Figura 1. Objetivos geral e específicos deste projeto



23

Fonte: Elaborado pela auto

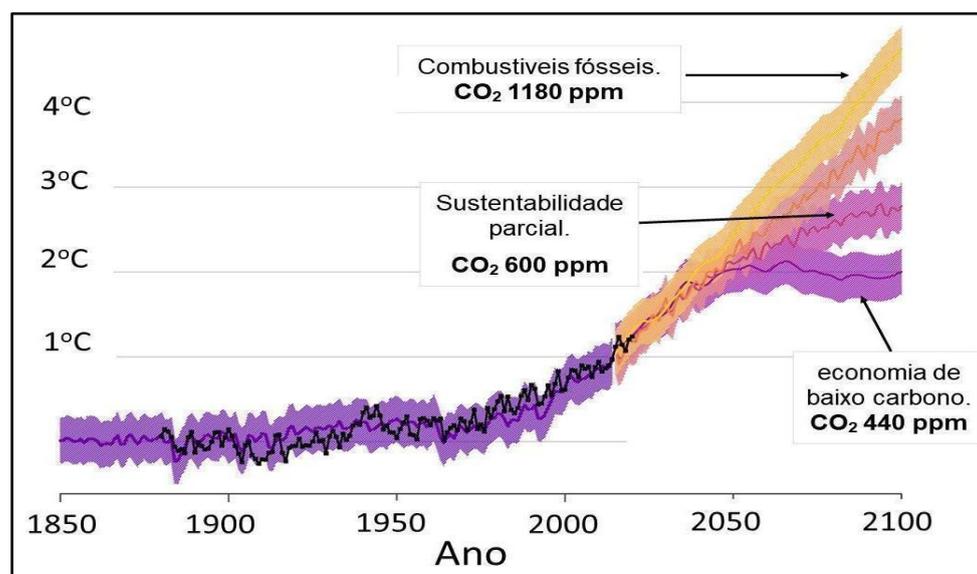
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 NECESSIDADE DE UM DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Nas últimas décadas houve uma intensificação do crescimento econômico mundial, sobretudo impulsionada pelo aumento do poder de consumo das economias que integram o BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China, África do Sul). Isso tem levado a um aumento no consumo de energia proveniente de combustíveis fósseis. Consequência disto tem sido o aumento sem precedentes na concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, registrando-se uma média mensal no mês de fevereiro de 2024 de 421,22 partes por milhão (ppm) (NOAA, 2024). Assim, uma quantidade cada vez maior de evidências científicas tem apontado para uma correlação entre o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>, um gás que maximiza a absorção de radiação infravermelha proveniente do Sol (e do centro da Terra, em menor escala) (Barbosa H., 2018), e o aquecimento da atmosfera, o que está levando a alterações climáticas, muitas delas catastróficas e irreversíveis. Este processo é conhecido como Efeito Estufa (Efeito estufa, 2023). De fato, esta problemática ambiental não constitui, de forma alguma, tema recente. Já em 1824, Jean Pierre Fourier, matemático e físico francês, alertava que o ciclo de aquecimento do ar interno de estufas destinadas ao cultivo de hortaliças, devido à alta concentração de CO<sub>2</sub> em seu interior, poderia ser reproduzido pela atmosfera terrestre, que já recebia quantidades crescentes de CO<sub>2</sub> devido à intensa atividade antropogênica observada na 1ª Revolução Industrial, em curso na Inglaterra e na Europa Ocidental como um todo, na época. O físico britânico, John Tyndall, medindo a absorção de radiação infravermelha pela molécula de CO<sub>2</sub>, propôs que os ciclos históricos de aquecimento e resfriamento globais, estes últimos representados pelas Eras Glaciais, poderiam ser correlacionados com variações históricas nas concentrações daquele gás de efeito-estufa. Em 1896, o químico sueco Svante Arrhenius, baseado em meticulosa análise de séries históricas de teores de CO<sub>2</sub> e vapor de água atmosféricos, projetou futuros aumentos de 5°C a 6°C na temperatura média atmosférica, em função da crescente concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico (ARRHENIUS, 1896) (Svante Arrhenius-global warmingart). Atualmente, especialistas alertam sobre o “*point of no return*”, período a partir do qual, se o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico continuar na taxa observada atualmente, a temperatura média da atmosfera continuará aumentando até atingir 5 ou 6 °C em relação aos níveis pré-industriais (NCCS: CENTRO NASA PARA SIMULAÇÃO CLIMÁTICA), corroborando-se assim o prognóstico de Arrhenius, citado anteriormente. Por isso, é crucial a manutenção da temperatura média global abaixo do teto de 1,5°C, através de redução drástica das emissões de gases de efeito estufa, mediante à prática de uma economia de baixo carbono. Do contrário, o processo de aquecimento global passará a ser auto-alimentado, mesmo que a emissão de gases de efeito estufa sejam repentinamente zeradas após este ponto. Projeções indicam que já estejamos

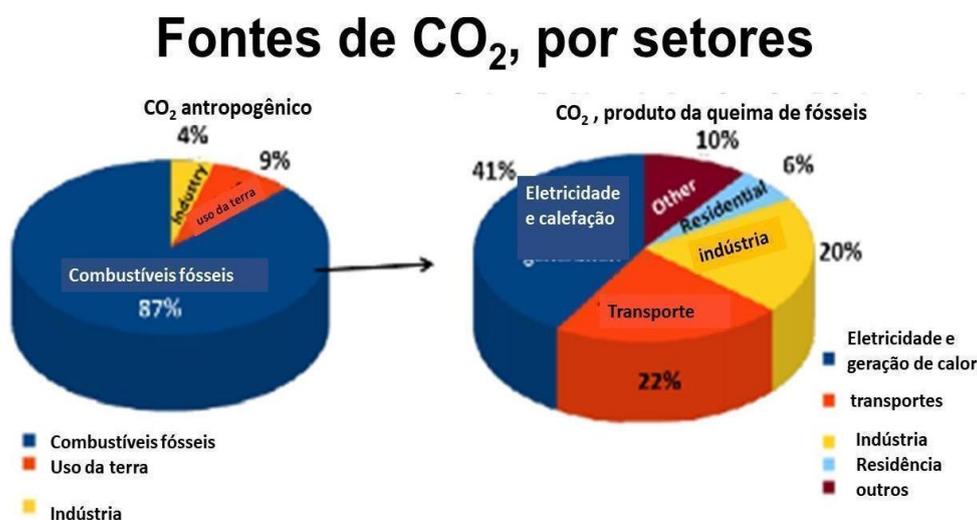
vivenciando essa época (décadas de 2020-2050), como ilustrado na Figura 2, que apresenta cenários de emissões de gases de efeito estufa e suas consequências para a temperatura média global (NCCS: CENTRO NASA PARA SIMULAÇÃO CLIMÁTICA).

Figura 2. Variação da temperatura atmosférica média global em relação à linha de base de 1880-1899, juntamente com projeções considerando diferentes cenários de concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de: (NCCS: CENTRO NASA PARA SIMULAÇÃO CLIMÁTICA).

Como ilustrado na Figura 3, do total de CO<sub>2</sub> atmosférico antropogênico, estima-se que cerca de 87% sejam provenientes da queima de combustíveis fósseis. Desta fração, 41% provêm da geração de eletricidade em termelétricas e 22% da área de transporte automotivo (Fontes de emissões de CO<sub>2</sub> por setor).

Figura 3. Fontes de CO<sub>2</sub> antropogênico.

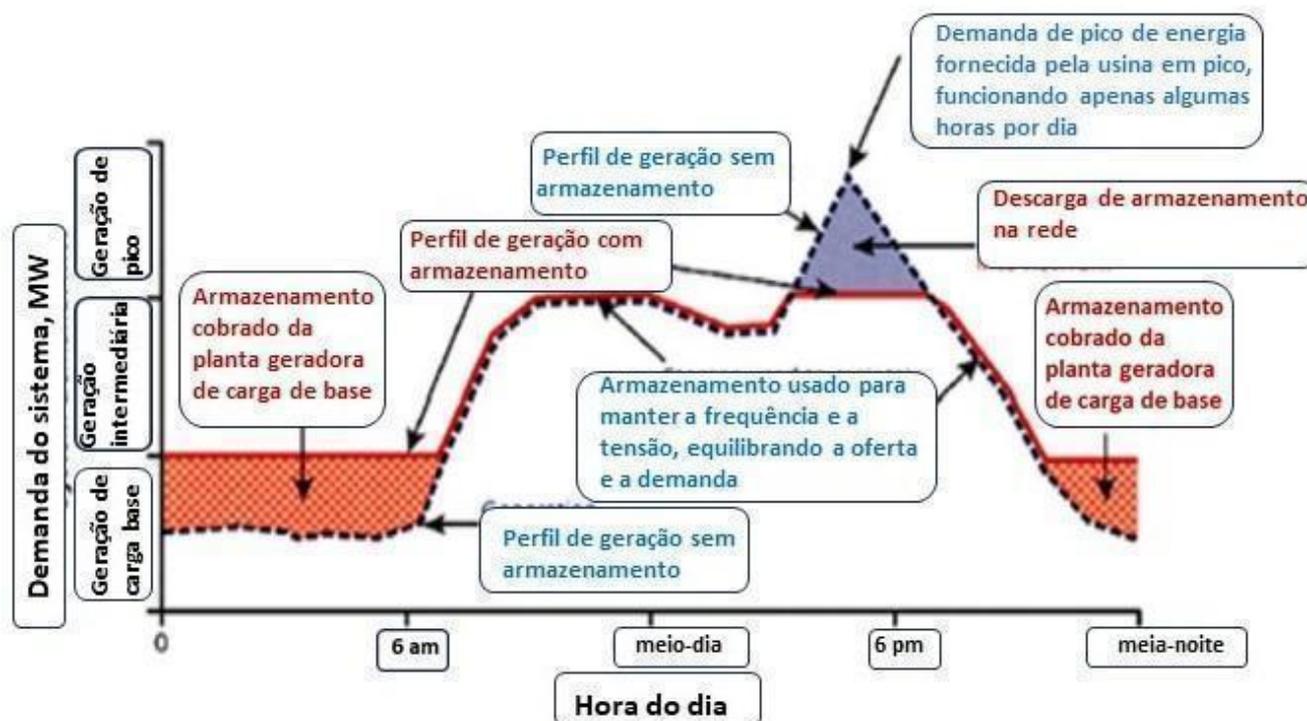
Fonte: Adaptado de: (Fontes de emissões de CO<sub>2</sub> por setor).

Em contrapartida a este cenário preocupante, multiplicam-se os esforços no sentido da implementação, ainda que de maneira incipiente, de uma economia de baixo carbono pelo setor produtivo, com as novas tecnologias de geração de energia limpa a partir de fontes renováveis tais como a hídrica, solar, eólica, biomassa, geotérmica, oceânica, etc. As novas tecnologias também já estão presentes no setor automotivo, com as montadoras empenhadas na conversão de sua produção no sentido da fabricação de veículos elétricos. Neste contexto, temos experimentado um importante movimento, no âmbito mundial, principalmente na Comunidade Europeia, no sentido da substituição da frota movida a combustíveis fósseis, por propulsão elétrica. Como exemplo temos a Noruega, que nos últimos 12 meses, com relação à data de redação deste texto, atingiu a marca de 80% das vendas de carros elétricos, colocando-se assim na vanguarda da mudança para a mobilidade movida a energia elétrica. Eles utilizam energia proveniente de hidrelétricas nesse processo de eletrificação. E o governo daquele país escandinavo tem uma meta: a partir do ano de 2025, estará proibido comprar ou importar carros movidos a combustível fóssil (ISTOÉ. Carro elétrico: a difícil transição para a sustentabilidade).

As fontes renováveis a partir das quais se produzem energia limpa citadas anteriormente, têm todas elas em comum sua natureza intermitente. Isso pressupõe a necessidade do uso de dispositivos cuja finalidade seja de armazenar energia em períodos de maior geração, para posteriormente fazer frente aos períodos de maior consumo, como ilustrado na Figura 4, que representa esquematicamente o perfil usual de consumo e geração de energia elétrica (WHITTINGHAM, 2012). Para um melhor

entendimento, será providenciada sucinta discussão sobre os tipos de armazenadores de energia, com ênfase nas baterias do tipo íon-lítio, objeto desta dissertação.

Figura 4. Perfil usual de consumo e geração de energia elétrica, ao longo de 24 horas.



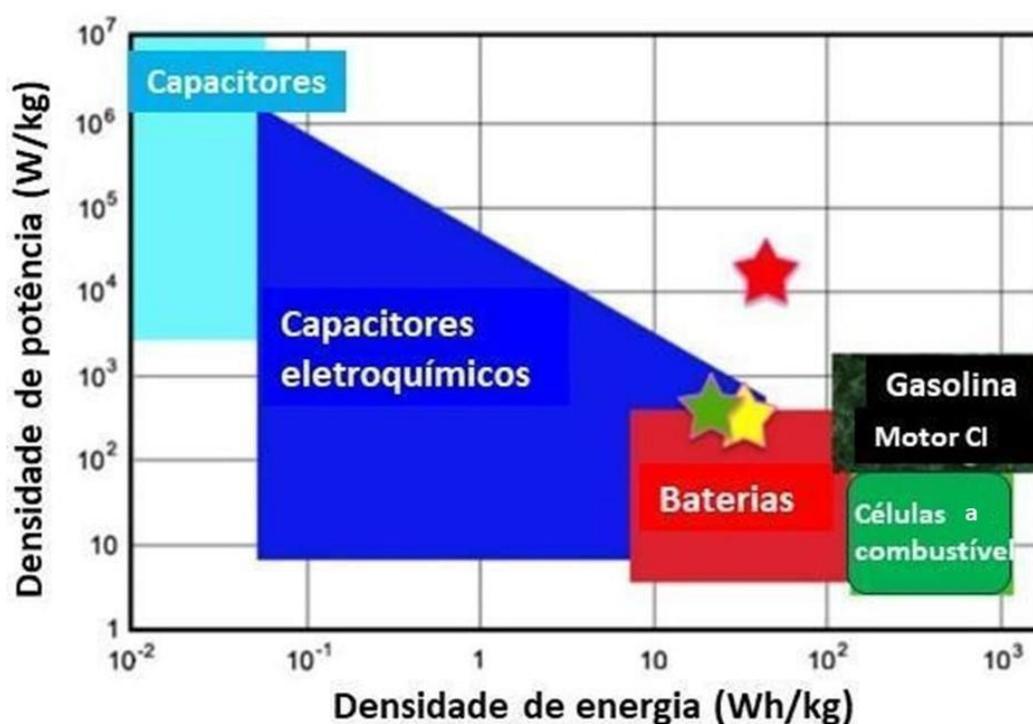
Fonte: Adaptado de (WHITTINGHAM, 2012).

### 3.2 TIPOS DE ARMAZENADORES DE ENERGIA

Há basicamente dois tipos de dispositivos armazenadores de energia: armazenadores químicos (combustíveis) e elétricos (capacitores eletroquímicos, células a combustível e baterias). Nos capacitores, a carga elétrica é armazenada em placas metálicas, separadas entre si por elementos dielétricos. A carga elétrica permanece em uma casca externa destas placas, o que obriga a um design que maximize a área superficial entre as placas. Nos capacitores eletroquímicos, há um eletrólito (líquido ou sólido, nos *setups* mais atuais) separando as placas. Nas células a combustível, é explorada a energia obtida da diferença de potencial entre reações catalíticas de oxidação e de redução, ocorrendo em compartimentos diferentes. Oxidante e redutor são introduzidos na forma de fluxos gasosos que passam pelo cátodo e pelo ânodo, respectivamente. Nas baterias eletroquímicas, também é explorada a diferença de potencial entre reações de oxidação e redução que ocorrem nos eletrodos, assim como nos capacitores eletroquímicos. A diferença é que os eletrodos (ânodo e cátodo) armazenam ou intercalam quantidades apreciáveis do íon que migra entre os eletrodos, após difusão através de um meio

eletrolítico líquido ou sólido. A figura 5 apresenta a comparação entre os armazenadores de energia em função de suas densidades de potência e de energia (WHITTINGHAM, 2012).

Figura 5. Densidade de potência versus densidade de energia, relativos a vários meios de armazenamento. Exemplos comerciais: Toyota Prius (estrela amarela); ônibus VBAE (estrela verde); motor de carro de corrida de Fórmula 1 (estrela vermelha).



Fonte: Adaptado de: (WHITTINGHAM, 2012).

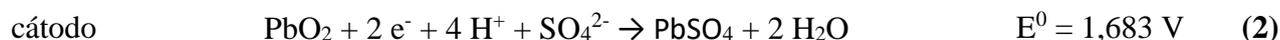
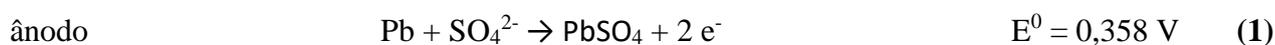
Maiores densidades de potência são observadas nos capacitores, em virtude da alta mobilidade de cargas entre as placas do capacitor. Contudo, estes dispositivos apresentam baixa densidade de energia, em virtude de a carga concentrar-se exclusivamente na superfície de suas placas. Em contrapartida, as baterias apresentam elevadas densidades de energia, em função da já mencionada alta capacidade de carga nos eletrodos, contudo com baixas densidades de potência, em função de limitações no transporte de cargas entre os eletrodos.

### 3.3 NOVAS TECNOLOGIAS: O VEÍCULO ELÉTRICO

Como mencionado anteriormente, a busca por formas mais eficientes de armazenamento de energia elétrica é central para a necessária transferência da matriz energética, baseada atualmente em *commodities* fósseis (carvão, petróleo e gás natural), para renováveis, dado o caráter intermitente desta última forma de obter energia. Desse modo, acumuladores deverão ser desenvolvidos para as

necessidades de energia de virtualmente todos os setores da sociedade, sejam famílias/domicílios, indústrias, ou outras atividades. Neste contexto, dada a importante contribuição do transporte veicular nas emissões de CO<sub>2</sub> mundiais (Figura 2), vemos atualmente uma franca - e necessária - tendência à substituição da frota de veículos movida a combustíveis fósseis para a propulsão elétrica. Nestes veículos, a energia elétrica, necessária à alimentação do motor elétrico e demais componentes, é armazenada em uma bateria, onde é gerada uma diferença de potencial que é originada entre reações redox que ocorrem entre diferentes compartimentos do dispositivo, como será explicitado com maiores detalhes posteriormente. De fato, o uso de uma bateria eletroquímica no automóvel não é novo. Os primeiros veículos elétricos foram lançados nos anos 1890. Esta tecnologia foi possível pela invenção da bateria do tipo chumbo-ácido (PAVLOV, 2011), em 1811, por parte do inventor e físico francês, Gaston Planté. Posteriormente, em 1881 este modelo foi aperfeiçoado pelo francês Camille Faure, químico, físico, engenheiro e inventor. Nestes dispositivos, é explorada a diferença de potencial entre reações que envolvem transição de estados de oxidação entre 2<sup>+</sup>/4<sup>+</sup> do elemento químico chumbo (Pb).

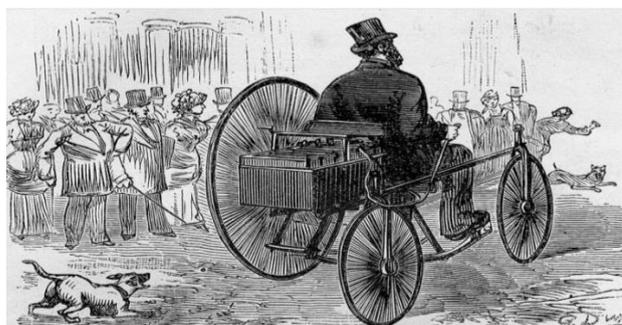
O ânodo é de chumbo (Pb), e no cátodo há um revestimento de dióxido de chumbo (PbO<sub>2</sub>). Ambos os eletrodos são imersos em uma solução de ácido sulfúrico (em torno de 5 mol L<sup>-1</sup> e cuja concentração varia durante as etapas de carga e descarga), segundo as reações (etapa de descarga):



Os potenciais-padrão são dados em [H<sup>+</sup>] = 1 mol L<sup>-1</sup>, o que gera uma pilha cujo E<sup>0</sup><sub>pilha</sub> = 2,041 V. Este potencial pode subir a um limite de 2,1 V, em soluções concentradas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 mol L<sup>-1</sup>.

Pouco depois, outro inventor e engenheiro eletricista francês, Gustave Trouvé, adaptou a recém inventada bateria de Planté-Faure e um motor elétrico Siemens a um triciclo, sendo este, em 1881, o primeiro veículo elétrico da história (Figura 6).

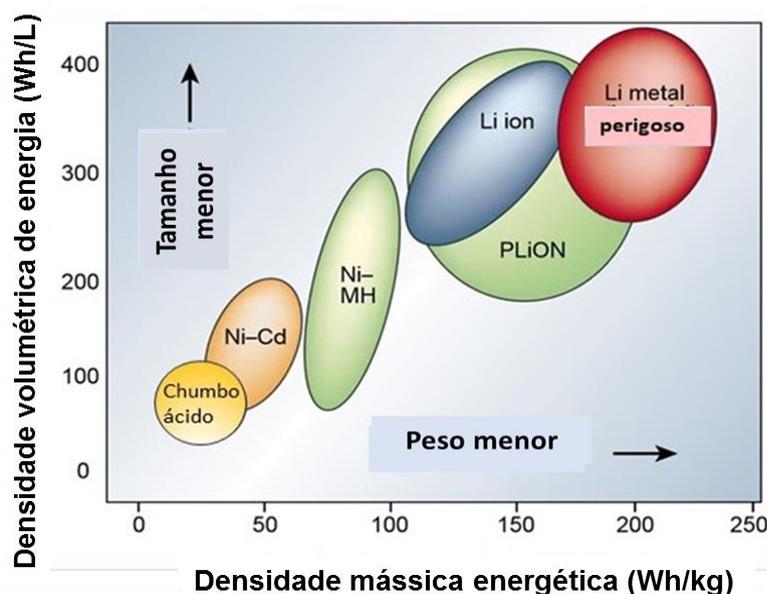
Figura 6. Alegoria do triciclo elétrico de Gustave Trouvé.



Fonte: Adaptado de: (Gustave Trouvé).

Nos veículos automotores contemporâneos, o uso da bateria chumbo-ácido, para impulsionar toda a parte elétrica, é generalizado. Isso se dá por conta de seu baixo custo e a alta reciclabilidade do chumbo, o que reduz consideravelmente o impacto ambiental do uso daquele metal pesado e tóxico. Contudo, por esta bateria apresentar baixa densidade mássica e volumétrica de energia (como apresentado na figura 7), não pode ser candidata a equipar os veículos elétricos do futuro.

Figura 7. Densidades de energia em baterias.



Fonte: Adaptado de: (DENG, 2015).

Em suma, a idéia do veículo equipado com motor elétrico não é nova, mas data ainda do final do século XIX. Os automóveis elétricos tinham à época custo e peso muito altos, enquanto muito baixa potência e autonomia. Contudo, a motorização elétrica dos transportes foi histórica, não obstante ter sido definitivamente contida pelo advento dos motores a combustão interna, movidos a produtos destilados do petróleo, em um processo que forjou união bem-sucedida entre dois setores industriais, em franco crescimento na época: as montadoras de automóveis e as refinarias de petróleo. A opção pela propulsão mecânica, movida a combustíveis fósseis, trouxe obviamente grandes vantagens financeiras às referidas cadeias produtivas, ao longo de mais de um século. Contudo, infelizmente isso tem ajudado a desencadear a situação-limite do ponto de vista ambiental, que estamos vivendo ultimamente.

Nos nossos dias, temos vivenciado outra revolução: a da indústria de dispositivos eletrônicos (telefones celulares, personal computers, tablets e outros), cuja portabilidade tem se tornado possível pelo uso de baterias do tipo íon-lítio, cada vez mais leves, duráveis e baratas, sobre o que se versará no item seguinte. Na esteira desse sucesso vem uma tendência tecnológica que será essencial no

necessário processo de redução das emissões de CO<sub>2</sub>. Tal tendência refere-se à aplicação de baterias do tipo íon-lítio para equipar redes de produção/distribuição de energia de fontes renováveis, assim como veículos automotores.

### 3.4 BATERIAS DE ION-LITIO

O lítio, que foi descoberto a partir da análise do minério petalita (LiAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) em 1817 por Johan August Arfvedson (Químico sueco, 1792-1841), trata-se do mais leve elemento alcalino, com número atômico  $Z = 3$  e com o maior potencial de eletrodo ( $E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,04 \text{ V}$ , ENH), o que o torna excelente candidato a componente de baterias, devido à sua alta densidade de energia (200-300 Wh/kg) e de carga elétrica (3860 mA h g<sup>-1</sup>). Neste contexto, baterias de lítio, utilizando ânodos de lítio metálico e cátodos de dissulfeto de titânio, com um eletrólito orgânico à base de LiClO<sub>3</sub>, foram inventadas ainda nos anos 1970, com os trabalhos de Michael S. Whittingham nos laboratórios da Exxon (New Jersey, EUA) (WHITTINGHAM, 1976). Na esteira destes trabalhos, foram patenteados diversos sistemas utilizando ânodos de lítio metálico, como apresentado na Tabela 1. Contudo, estes dispositivos apresentavam severas limitações quanto à segurança e à durabilidade.

Tabela 1. Diversos sistemas recarregáveis de baterias de lítio metálico desenvolvidos.

Sistema	Voltagem (V)	Wh/Kg	Wh/l	Empresa
Li/TiS <sub>2</sub>	2.1	130	280	Exxon (1978)
LiAl/TiS <sub>2</sub>				Hitachi (1979)
Li/Li AlCl-4SO <sub>2</sub> /C	3.2	63	208	Duracell (1981-1985)
Li/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.5	10	40	Toshiba (1989)
Li/NbSe <sub>3</sub>	2.0	95	250	Bell Lab (1983-1986)
LiAl/Polianilina	3.0	-	180	Bridgestone (1987)
LiAl/Polipirrol	3.0	-	180	Kanebo (1989)
LiAl/Poliaceno	3.0	-	-	Kanebo/Seiko (1991)
Li/MoS <sub>2</sub>	1.8	52	140	MoLi (1987)
Li/CDMO (LixMnO <sub>2</sub> )	3.0	-	-	Sanyo (1989)
Li/Li <sub>0.3</sub> MnO <sub>2</sub>	3.0	50	140	Tadiran (1989)
Li/VO <sub>x</sub>	3.2	200	300	HydroQuebec (1990)

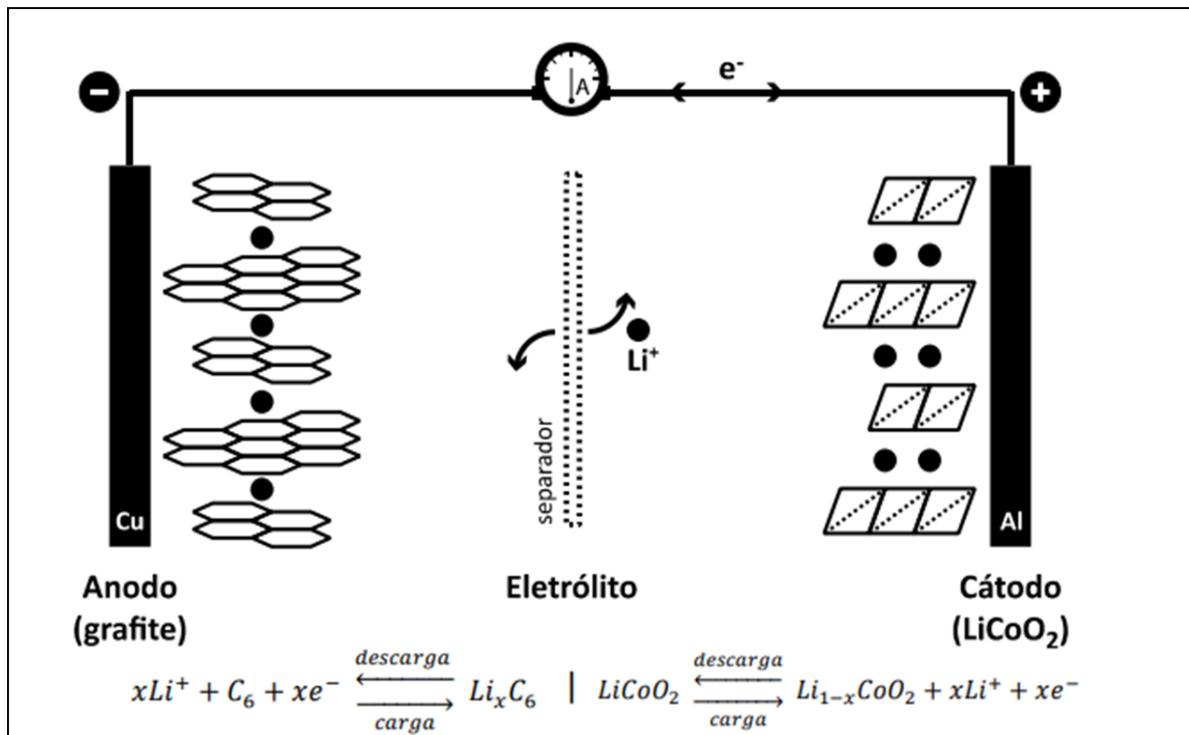
Fonte: Adaptado de: (YOSHIO; NOGUCHI, 2009).

O crescimento de lítio dendrítico no ânodo, durante a recarga da bateria, pode levar ao curto-circuito, mediante contato com o cátodo, gerando calor e aumentando assim o risco de explosão da bateria. Quanto à durabilidade, o eletrólito líquido tende a ter reações de decomposição, quando entra em contato com o reativo ânodo de lítio, com possível geração de gases ( $H_2$  e  $CO_2$ , hidrocarbonetos), o que causa perda de eletrólito, formação de uma camada apassivadora na superfície dos eletrodos, assim como aumento de pressão no interior da célula (FANG *et al.*, 2021; SCHNEIDER *et al.*, 2017). Essas preocupações forçaram a invenção de baterias com ânodos que pudessem operar com menores potenciais envolvidos nos processos de intercalação de  $Li^+$  nos eletrodos. Isso envolveria o armazenamento do lítio na forma iônica, por meio de formação de compostos de intercalação com os eletrodos (WHITTINGHAM; JACOBSON, 1982). Besenhard (BESENHARD, 1976) foi o primeiro a mostrar em 1976 que  $Li^+$  (e outros íons metálicos alcalinos) poderia intercalar-se na estrutura do grafite, mediante aplicação de potencial eletroquímico em eletrólitos não-aquosos contendo sais de metais alcalinos. Neste caso, o estado  $2s$  do  $Li^+$  interage com as orbitais  $p_z$  preenchidas presentes em sítios de C nas lamelas de carbono  $sp^2$  presentes no grafite. Isso minimiza a tendência à redução do íon  $Li^+$  a Li metálico, evitando curto-circuitos por formação de dendritos de lítio metálico. Porém, a capacidade de carga do grafite é bem mais restrita ( $372 \text{ mAh g}^{-1}$  versus  $3860 \text{ mAh g}^{-1}$  do lítio metálico). Problemas com degradação do grafite por interação com o solvente do eletrólito orgânico (carbonatos orgânicos) foram mais tarde minimizados com a descoberta de Akira Yoshino, da companhia Asahi Kasei, em 1985, de que um carbono menos grafitizado, proveniente do coque de petróleo, poderia intercalar lítio com maior resistência à degradação (YOSHINO; SANECHIKA; NAKAJIMA, 1985; WINTER; BARNETT; XU, 2018). Pesquisadores da empresa japonesa Sanyo foram os primeiros, em 1981 a patentear compostos de intercalação entre lítio e grafite. Um ano antes, Goodenough patenteara um composto de intercalação baseado em cobaltato de lítio ( $LiCoO_2$ ). Em 1991, a empresa japonesa Sony lançaria no mercado uma bateria, que ficou conhecida como de “íon-lítio”, composta por ânodo de grafite e cátodo de  $LiCoO_2$ , seguindo patentes depositadas pela empresa (YOSHIO; NOGUCHI, 2009).

Devido a essas contribuições conjuntas, que impactaram a forma com que a energia passou a ser administrada, seja em dispositivos eletrônicos ou mais atualmente, nos automóveis elétricos, M. S. Whittingham, A. Yoshino e J. Goodenough foram agraciados com o prêmio Nobel de Química, no ano de 2019.

Conforme ilustrado na Figura 8, em uma bateria do tipo íon-lítio, ambos os compartimentos anódico e catódico, são compostos de um material que pode intercalar a espécie iônica.

Figura 8. Esquema de uma célula eletroquímica de inserção de íons  $\text{Li}^+$  típica com ânodo de grafite e cátodo de  $\text{LiCoO}_2$  e semireações anódicas e catódicas.



Fonte: Adaptado de: (MENDES J., 2022).

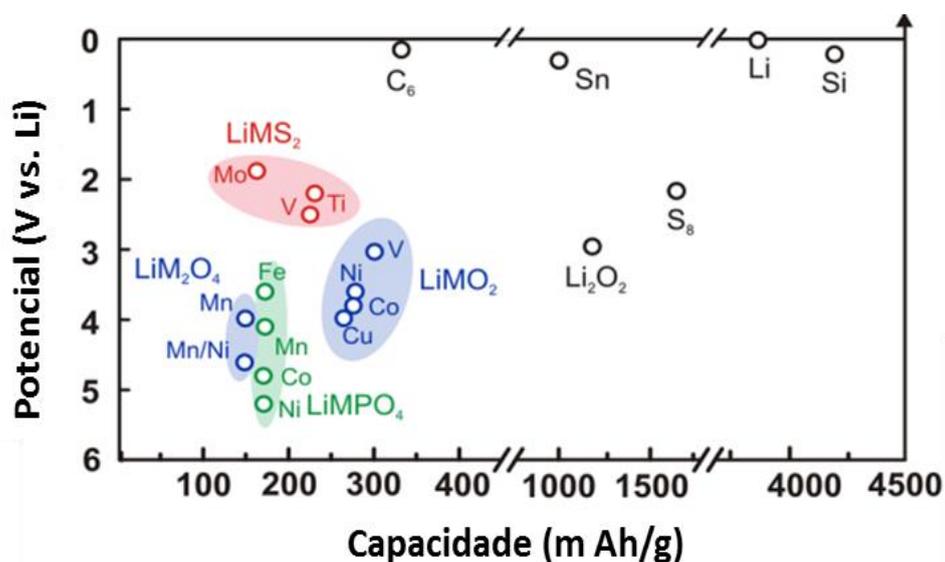
Dessa forma, em um ciclo de descarga, íons de lítio provenientes do ânodo migram ao compartimento catódico. Para compensar cargas, elétrons migram do ânodo ao cátodo via circuito eletrônico. O contrário também ocorre, na etapa de recarga da bateria, com íons de  $\text{Li}^+$  migrando do cátodo ao ânodo, mediante aplicação de potencial elétrico na parte eletrônica do circuito, no sentido de bombear elétrons do cátodo ao ânodo. O íon de lítio é utilizado na quase totalidade deste tipo de baterias, devido a seu pequeno tamanho (raio  $\text{Li}^+$ : 134 pm; raio  $\text{Li}^0$ : 167 pm), que lhe permite rápida cinética de intercalação pelos materiais de eletrodo. Contudo, muitas pesquisas têm sido feitas no sentido da substituição do íon lítio por outros metais alcalinos (Na, K), alcalino terrosos (Mg, Ca), ou mesmo Zn ou Al, disponíveis em maiores concentrações na crosta terrestre e, portanto, mais baratos (YANRONG *et al.*, 2016).

### 3.4.1 NOVOS MATERIAIS PARA A FABRICAÇÃO DE BATERIAS ÍON-LÍLIO

Qualquer que seja a sua aplicação, seja em redes de distribuição elétrica ou em veículos elétricos, as baterias devem ainda sofrer muitas melhorias no que tange à: i) capacidade de carga; ii) rapidez na recarga; iii) durabilidade, iv) densidade mássica e volumétrica de energia v) custo financeiro e ambiental dos insumos utilizados na sua fabricação e vi) reciclabilidade. Neste sentido, tem sido intensa a pesquisa por novos materiais para a fabricação de baterias. Dos vários componentes daquele dispositivo eletroquímico, a natureza dos materiais de eletrodo (cátodo e ânodo) é obviamente crítica para um bom desempenho do dispositivo. Cátodos baseados em óxidos mistos de Ni e Co têm sido amplamente utilizados, desde que foram propostos comercialmente pela Sony, nos anos 1990, como já mencionado, para aplicações em dispositivos eletrônicos (XIE; LU, 2020; MANTHIRAM, 2020) e esta tecnologia tem sido estendida a aplicações tanto móveis (veículos elétricos) quanto estacionárias (para armazenamento de energia de fontes renováveis). Com relação ao ânodo, o maior potencial eletroquímico é obtido utilizando uma folha de lítio metálico como ânodo. Contudo, como já mencionado, por razões de segurança, o grafite e suas variações químicas, tem sido utilizado como material anódico, na maioria das baterias íon-lítio comerciais (KIM *et al.*, 2020). O lítio iônico pode intercalar-se reversivelmente entre os planos hexagonais do grafite. Contudo, devido a limitações relacionadas à baixa capacidade de carga, instabilidade mecânica e reatividade face ao eletrólito (RODRIGUES *et al.*, 2017; GAUTHIER *et al.*, 2015), a pesquisa por materiais de ânodo alternativos ao carbono tem sido intensa (ZHANG *et al.*, 2021). As principais abordagens de materiais de ânodo para baterias íon-lítio, alternativos ao grafite, são: ânodos de ligas metálicas e compostos de metais de transição (ZHANG *et al.*, 2021).

Os ânodos metálicos podem ser de Al, Sn, Ag, Mg, Sb e Si (XIE; LU, 2020). As principais vantagens dos ânodos metálicos são a alta condutividade eletrônica e a alta capacidade de carga, como pode ser observado na Figura 9, que demonstra, à guisa de exemplo, as capacidades de carga para alguns ânodos metálicos (Si, Li e Sn), sendo, portanto, promissores para aplicações em veículos elétricos (MANTHIRAM, 2020). Contudo, problemas com a alta variação volumétrica em ciclos de carga/descarga e a formação de subprodutos da decomposição do eletrólito orgânico sobre a superfície do ânodo podem limitar a durabilidade do ânodo, ao longo dos ciclos de carga/descarga (EVERS, 2023; PENG *et al.*, 2022). Os ânodos formados por óxidos de metais de transição (cerâmicas) também têm sido muito estudados, devido à sua maior durabilidade.

Figura 9. Potenciais eletroquímicos de materiais anódicos e catódicos em uma bateria.



Fonte: Adaptado de: (GAUTHIER *et al.*, 2015).

### 3.4.2 MATERIAIS CERÂMICOS PARA ÂNODOS DE BATERIAS ÍON-LÍTIO

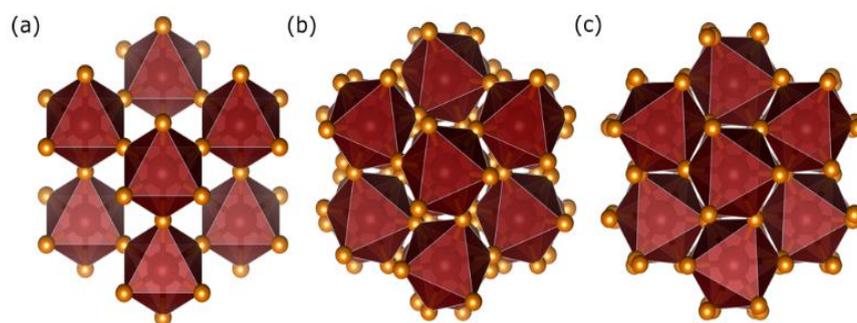
Para aumentar a vida útil dessas baterias, a busca por materiais de eletrodos que apresentem uma maior durabilidade tem sido muito intensa. Neste contexto, os óxidos de metais de transição apresentam importantes características como:

#### (i) Possibilidade de intercalação de íons de $\text{Li}^+$ :

Dentre os materiais de ânodo, óxidos de metais de transição dos grupos 4 a 6 (grupos do Ti (Ti), V (V, Nb e Ta) e Cr (Cr, Mo e W)) têm sido particularmente investigados. Estes metais, em suas formas iônicas mais estáveis, apresentam configuração  $nd^0$  ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ),  $nd^2$  ( $\text{V}^{3+}$ ) e  $nd^4$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Estes íons em um ambiente de ânions  $\text{O}^{2-}$  tendem a apresentar geometria octaédrica. Isso pode ser explicado tanto do ponto de vista: i) geométrico, pelo qual a relação entre os raios do cátion e do ânion ( $\text{O}^{2-}$ ), estando entre 0,414 e 0,732, minimiza a repulsão causada pela excessiva aproximação dos ligantes  $\text{O}^{2-}$  entre si (MULLER, 2006, p. 53 e 166), quanto pela: ii) Teoria do Campo Cristalino, proposta por H. Bethe e van Vleck nos anos 1930, pela qual a estabilização da estrutura octaédrica de ligantes  $\text{O}^{2-}$  é máxima nas configurações eletrônicas citadas acima, especialmente nos íons metálicos do 4º e 5º períodos (Nb, Mo, Ta, W). Da mesma forma, para minimizar a repulsão entre os cátions metálicos de alta relação carga/raio, via maximização das distâncias entre os mesmos, há a tendência à formação de estruturas do tipo  $\text{ReO}_3$  (óxido de Rênio), representadas por uma rede 3D de octaedros

conectados majoritariamente por vértices de oxigênio (HAN *et al.*, 2016), como ilustrado na Figura 10 a. Esta estrutura permite a existência de interstícios dodecaédricos dotados de elevada densidade eletrônica e com dimensões suficientemente grandes para a intercalação de íons, tais como  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  (HAN *et al.*, 2016), o que levaria a uma maior capacidade de carga do material, ao longo de ciclos de carga/descarga. Contudo, há que se mencionar que o  $\text{ReO}_3$  apresenta grande diminuição na capacidade de carga, ao longo dos ciclos de (de)intercalação de  $\text{Li}^+$ , em virtude da formação irreversível de fases de  $\text{LiReO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{ReO}_3$  onde a conectividade entre as unidades octaédricas  $\text{ReO}_6$  apresentam-se alteradas, de modo que os espaços intersticiais entre elas seja reduzido (BASHIAN *et al.*, 2018), como ilustrado na Figura 10 b.

Figura 10. (a) Estrutura típica de  $\text{ReO}_3$ , com íons metálicos de transição localizados no interior de octaedros formados por íons de  $\text{O}^{2-}$ . Os octaedros formam estruturas com sítios dodecaédricos com elevada densidade eletrônica, capazes de abrigar cátions metálicos, como o  $\text{Li}^+$ . (b) Formação irreversível de fases de  $\text{LiReO}_3$  e (c)  $\text{Li}_2\text{ReO}_3$ , durante o processo de litiação do  $\text{ReO}_3$ .



Fonte: Adaptado de: (BASHIAN *et al.*, 2018).

**(ii) Presença de íons metálicos no ânodo capazes de mudar reversivelmente seu estado de oxidação e em potenciais menos positivos que o cátodo:**

Os íons metálicos presentes nos ânodos cerâmicos devem apresentar pares redox em potenciais suficientemente menos positivos que os observados nos cátodos, como pode ser observado na Figura 9, que apresenta um diagrama de potenciais vs. capacidade de carga, explicitando a diferença entre materiais anódicos (parte superior da figura) e catódicos (parte inferior da figura) (GAUTHIER *et al.*, 2015). A diferença de potencial entre os eletrodos torna a transferência eletrônica e iônica ânodo-cátodo termodinamicamente favorável.

Neste sentido, a natureza do íon metálico presente no ânodo é obviamente de fundamental importância, visto que a intercalação reversível do íon metálico alcalino pressupõe a possibilidade de variação reversível dos estados de oxidação formais dos metais de transição que compõem o óxido. Neste caso, quanto maior for o número de estados de oxidação acessíveis nos metais de transição presentes no ânodo de óxido metálico, maior será a capacidade de carga do eletrodo. Neste sentido, temos o vanádio e o nióbio, que podem assumir diferentes estados de oxidação entre  $5^+$  e  $3^+$ . Temos também o Mo e W, que podem assumir estados  $6^+$  a  $2^+$ . E temos também o Ti, que apresenta redução reversível envolvendo apenas os estados  $3^+$  e  $4^+$ . Contudo, sua baixa massa molar leva a elevadas capacidades de carga, fazendo-o ótimo candidato a material de ânodo, especialmente em combinação com outros metais dos grupos V e VI. A Tabela 2 apresenta listagem de alguns óxidos metálicos e suas respectivas capacidades teóricas de carga, em mA h g<sup>-1</sup>.

Tabela 2. Dados sobre óxidos de metais de transição dos grupos 4, 5 e 6, potencialmente úteis para uso como ânodo.

Óxido	E <sub>ox./red.</sub> <sup>0</sup> (V), vs. ENH*	Capacidade de carga (mAh g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	E <sub>4+/3+</sub> : -0,56	335,6 (TiO <sub>2</sub> )
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	E <sub>5+/3+</sub> : 0,668	
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E <sub>3+/2+</sub> : -0,255	589,6 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	E <sub>2+/0</sub> : -1,13	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	E <sub>5+/3+</sub> : - 0,1	403,3 (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E <sub>3+/2+</sub> : - 0,424	705,4 (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
WO <sub>3</sub>	E <sub>6+/5+</sub> : - 0,029	346,8 (WO <sub>3</sub> )

\*Eletrodo normal de hidrogênio (ATKINS *et al.*, 2010).

Fonte: Elaborado pela autora.

**(iii) Potencial de intercalação do lítio iônico mais positivo que o potencial de redução do eletrólito**, como ilustrado na Figura 11, que minimiza a redução anódica do eletrólito, durante a etapa de recarga e leva a maior estabilidade da interface ânodo/eletrólito líquido, e portanto, maior durabilidade.

Figura 11. Comparação entre os potenciais de uma bateria e o intervalo de estabilidade do eletrólito.

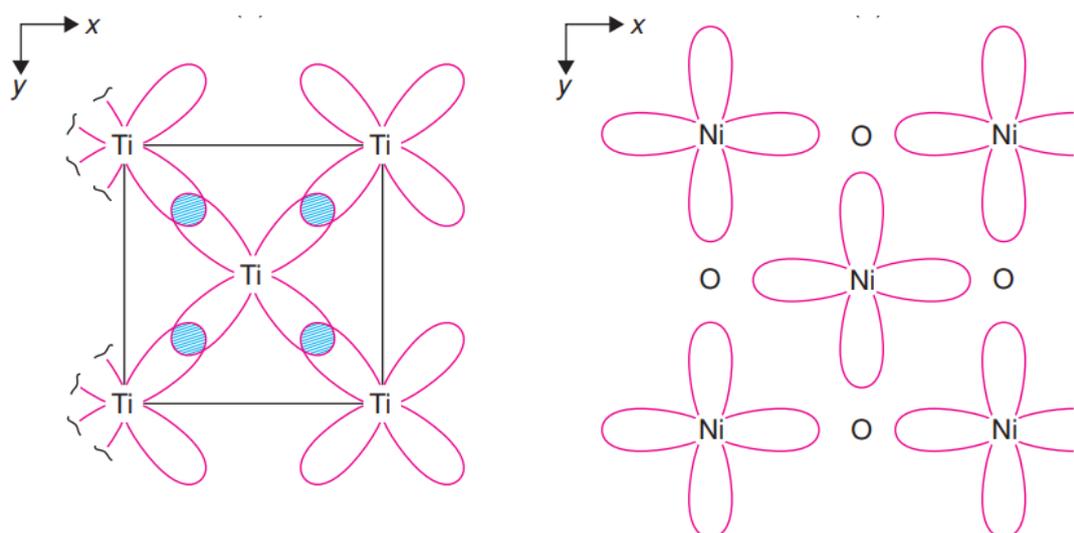


Fonte: Adaptado de: (GAUTHIER *et al.*, 2015).

**(iv) Alta condutividade eletrônica e iônica:** O eletrodo de uma bateria do tipo íon metálico (por exemplo, íon lítio) funciona, como já mencionado, a partir da intercalação reversível de íons metálicos na sua rede cristalina. No caso específico de um ânodo, na etapa de recarga, íons de lítio são intercalados no material, ao mesmo tempo em que suas cargas positivas são compensadas por elétrons provenientes do circuito eletrônico. O contrário ocorre na etapa de descarga, com a liberação simultânea de elétrons pelo circuito elétrico e de íons  $\text{Li}^+$  pelo ânodo. Observa-se, portanto, que o material de ânodo (e do cátodo) deve ser caracterizado idealmente por possuir alta condutividade iônica e eletrônica. Contudo, óxidos metálicos são caracterizados por sua baixa condutividade eletrônica, especialmente óxidos de metais de transição dos grupos 5 a 11, basicamente em consequência do desacoplamento entre os orbitais evanescentes  $d$  dos íons metálicos por conta de sua localização restrita em torno do núcleo metálico, por um lado; e por outro lado, pelo distanciamento entre os núcleos causado pela existência de átomos de oxigênio (íons  $\text{O}^{2-}$ ), em forma de ligações M-O-M (M = íon metálico). Desta forma, não há formação de banda de estados eletrônicos parcialmente preenchida, requisito essencial para a condutividade metálica, no contexto da Teoria de Bandas (WEST, 2014). Adicionalmente, nestes óxidos há baixa população de elétrons em estados de fronteira, sobretudo em estados  $d$ ; e, por último, a restrição dos estados  $sp$  em torno dos núcleos de oxigênio, que dificultam a transferência de elétrons pela rede cristalina. Contudo, metais do grupo 4 a 6 são caracterizados pela deslocalização dos estados  $d$  em íons com baixo estado de oxidação, derivada da menor interação dos mesmos com o núcleo. Dessa forma, no contexto de um sólido binário (um óxido, por exemplo), forma-se banda de estados  $d$  que, se parcialmente preenchida por elétrons (no caso de óxidos cujo metal

assuma baixos estados de oxidação (por exemplo,  $\text{Ti}^{3+}$  ( $d^1$ ),  $\text{Nb}^{3+}$  ( $d^2$ ),  $\text{W}^{4+}$  ( $d^2$ )), pode impactar positivamente a condutividade eletrônica do óxido (WEST, 2014). À guisa de ilustração, é apresentada na Figura 12 uma visão esquemática de orbitais d dos íons  $\text{Ti}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em  $\text{TiO}$  e  $\text{NiO}$  cúbicos. No  $\text{TiO}$ , os estados  $3d^2$  do  $\text{Ti}^{2+}$  formam uma banda de estados parcialmente preenchida, o que contribui para o aumento da condutividade daquele sólido. No entanto, no  $\text{NiO}$ , os estados  $3d^8$  são muito restritos aos núcleos de Ni para chegar a interagir entre si. Isso faz com que o  $\text{NiO}$  seja um semicondutor de *bandgap* largo, exibindo condutividade eletrônica bem abaixo dos monóxidos metálicos cúbicos mais leves no período (exemplo:  $\text{TiO}$  e  $\text{VO}$ ).

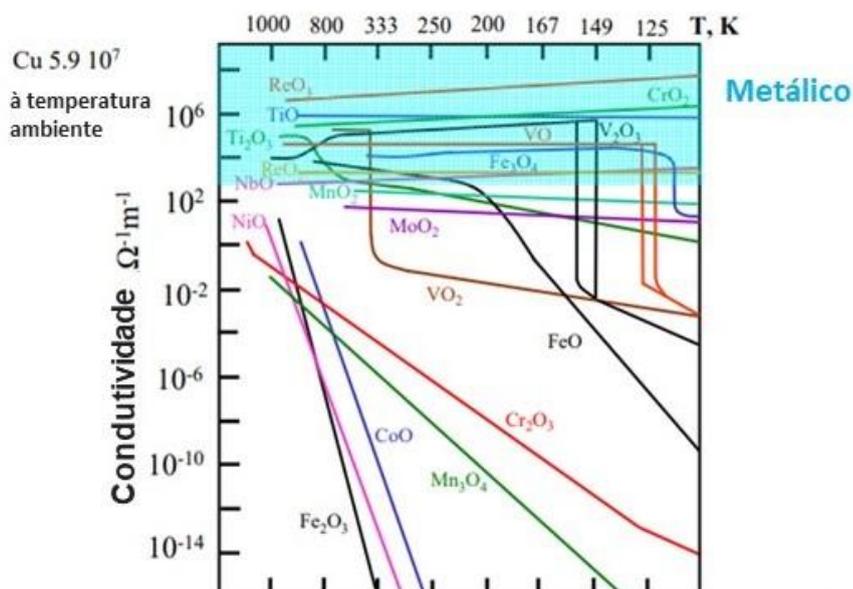
Figura 12. Estruturas de  $\text{TiO}$ , condutivo, evidenciando a interação entre os orbitais deslocalizados  $d_{xy}$  (os quais formam banda  $t_{2g}$ , juntamente com os orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ); e de  $\text{NiO}$ , isolante, evidenciando orbitais  $d_{x^2-y^2}$  localizados, por isso não interagentes.



Fonte: Adaptado de WEST (WEST, 2014).

Na Figura 13 são apresentados dados de condutividade elétrica de vários óxidos metálicos, em função da temperatura. Observa-se, em geral, que óxidos de metais localizados nos grupos 4, 5 e 6, e com baixos estados de oxidação tendem a apresentar condutividades eletrônicas de caráter metálico.

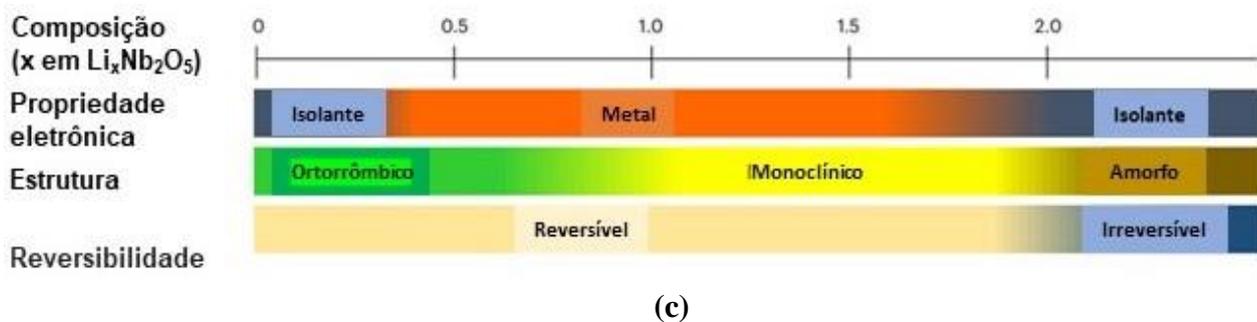
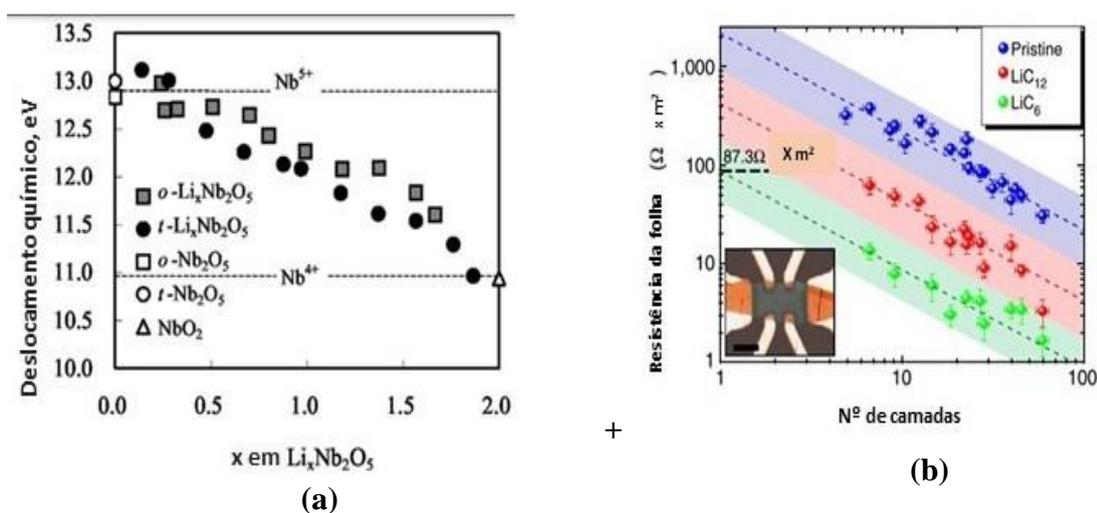
Figura 13. Condutividades eletrônicas para diversos óxidos metálicos.



Fonte: Adaptado de: (SCHAUMBURG, 1994).

Por outro lado, espera-se também que a inclusão de íons metálicos alcalinos (por exemplo  $\text{Li}^+$ ) na rede cristalina de um sólido também possa contribuir para o aumento da condutividade do material (GAUTHIER *et al.*, 2015; SCHAUMBURG, 1994; JULIEN *et al.*, 1985; JULIEN, NAZRI, 1994; BAO *et al.*, 2014), já que isso estaria correlacionado com a redução parcial dos íons constituintes da rede e portanto injeção de elétrons na banda de condução do sólido (KODAMA *et al.*, 2006; HAN *et al.*, 2023), como mostrado na Figura 14a, que apresenta a redução progressiva de  $\text{Nb}^{5+}$  a  $\text{Nb}^{4+}$  em função da carga de  $\text{Li}^+$ , evidenciado pelo deslocamento da borda K no espectro de absorção de raios X, no sentido de valores menores (Figura 14a) (KODAMA *et al.*, 2006); pela queda na resistência areal do grafite (Fig. 14b) (BAO *et al.*, 2014) em função do teor de lítio. A figura 14 c (HAN *et al.*, 2023) evidencia a influência do teor de  $\text{Li}^+$  na composição fásica e nas propriedades eletrônicas da nióbia, sendo que aquele óxido vai de isolante a condutor quase-metálico, em função do teor de  $\text{Li}^+$ .

Figura 14. (a) Deslocamentos químicos da borda K do Nb, em função do teor de lítio, durante a intercalação de Li em eletrodos de nióbia ortorrômbica e tetragonal. (b) Resistência areal em função da espessura de um filme de grafite, evidenciando a queda da resistência (e aumento da condutividade) do grafite, em função do teor de Li intercalado eletroquimicamente. (c) Evolução das propriedades eletrônicas e de tipo de estrutura cristalina de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , em função da concentração de Li intersticial. Contudo, há casos em que efeito inverso é observado (CHAKLANABISH; MAITI, 1986).



Fonte: Adaptado de: (HAN *et al.*, 2023), KODAMA (KODAMA *et al.*, 2006) e BAO (BAO *et al.*, 2014).

Dentre os materiais cerâmicos para uso como ânodo de bateria, destacam-se os que são baseados nos óxidos de titânio e nióbio, sobretudo  $\text{Li}_5\text{Ti}_x\text{O}_y$  e  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Reunindo características interessantes, tais como relativa alta capacidade de carga, cinética de transporte de íons pelos interstícios da rede e durabilidade; estes materiais já são empregados em baterias comerciais. Destaque especial deve ser dado ao nióbio, metal cujas reservas mundiais estão concentradas no Brasil. Por isso, prosseguimento

será dado a este trabalho com uma descrição sobre aspectos pertinentes àquele metal de transição do 4º período da Tabela Periódica.

### 3.5 O NIÓBIO

A descoberta de um novo elemento metálico, quimicamente muito parecido ao tântalo, foi relatada inicialmente por Charles Hatchett em 1801, quem o batizou com o nome Colúmbio. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose relatou a descoberta de um suposto outro elemento no minério de tântalo, ao qual deu nome de Nióbio, em referência à deusa grega Níobe, filha de Diane e Tântalo, segundo a mitologia grega. Mais tarde, descobriu-se que os elementos colúmbio e nióbio tratavam-se, na realidade, do mesmo elemento. O nióbio, elemento 41, ponto de fusão de 2477 °C é o mais leve dentre os metais refratários, utilizado principalmente na fabricação de aços especiais para gasodutos e para propulsores de avião (DEARDO, 2003). Em menores quantidades, o nióbio é utilizado na fabricação de ímãs supercondutores (PROZOROV; ZAREA; SAULS, 2022), para aplicações médicas.

Do ponto de vista estrutural, com uma configuração eletrônica de [Kr] 4d<sup>0</sup>5s<sup>1</sup>, o nióbio tende, em presença de oxigênio, a formar óxidos estáveis, com fortes ligações Nb-O, seguindo a tendência entre os metais refratários de transição dos grupos 3 ao 5. Neste sentido, formam-se compostos onde o Nb assume diversos estados de oxidação entre Nb (II) a Nb(V) sendo o último, o mais estável (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997), formando um composto Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (nióbia) (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

Do ponto de vista eletrônico, a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um semicondutor de *bandgap* largo, com valores de *bandgaps* reportados entre 3,1 e 5,3 eV e baixa condutividade ( $\sigma = 3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ ) (RANI *et al.*, 2014). Este comportamento pode ser explicado, no contexto da Teoria de Bandas, pela formação de banda de condução desocupada entre estados 4d vazios (KURMAEV *et al.*, 2002), o que é consistente com a configuração eletrônica dos íons de Nb<sup>5+</sup> é [Kr] 4d<sup>0</sup> 5s<sup>0</sup>. No contexto de seu possível uso como material de ânodo para baterias, que será descrito posteriormente em parte desta Revisão Bibliográfica, fato é que sua utilização, ainda restringida por sua baixa condutividade elétrica, é seriamente considerada, devido às características positivas, tais como alta capacidade de carga, robustez mecânica e química e janela de potenciais de intercalação localizada no intervalo de estabilidade do solvente.

Do ponto de vista da ocorrência na crosta terrestre, o nióbio, juntamente com o tântalo, aparece em ampla gama de formações minerais, cuja fórmula geral é A<sub>n</sub>B<sub>m</sub>X<sub>p</sub>, onde os sítios A são geralmente ocupados por cátions volumosos (Ca<sup>2+</sup>, Ln<sup>3+</sup>, U<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, Na<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) e os sítios B são ocupados por Nb<sup>5+</sup> ou Ta<sup>5+</sup>. X são ânions (O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, etc). Os minerais contendo nióbio mais importantes são a columbita (Fe,Mn)(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (~50% a 67% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e o pirocloro (Ca,Na)<sub>2</sub>(Nb,Ta,Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH,F) com teores de nióbia variando entre 40% e 70%. As maiores reservas

de Nióbio encontram-se no Brasil (98.4%), Canadá (1.11%) (GASIK, 2013). No Brasil, as principais minas estão localizadas nas cidades de Araxá (MG) e Catalão (GO), administradas, respectivamente pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) e Anglo-American, como apresentado na tabela 3, que descreve os principais minérios e suas localizações de exploração.

Tabela 3. Minérios e principais regiões de exploração de nióbio.

Estado (mineral)	Quantidade (ton.)	Teor médio Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
MG (pirocloro)	132.501	53,93
GO (pirocloro)	20.208	52,35
AM (columbita)	16.815	10,00
RO (columbita)	5.160	9,24
<b>TOTAL</b>	<b>174.683</b>	

Fonte: Adaptado de: (PINHEIRO; FERREIRA; NEVES, 2016).

A quase totalidade do nióbio produzido é para fabricação de liga ferro-nióbio, utilizada como insumo na fabricação de aços especiais. Contudo, o baixo valor de comercialização deste insumo (que, até a edição desta dissertação no ano de 2024, estava por volta de US\$ 45,00 o quilo (Globe Metals & Mining, 2023), somado às propriedades especiais que este elemento apresenta, tem motivado muitos esforços em pesquisa e desenvolvimento no sentido de se descobrir novas aplicações tecnológicas que possam aumentar seu valor agregado. Cabe-nos então, mencionar aqui que o presente trabalho pretende ser contribuição neste sentido.

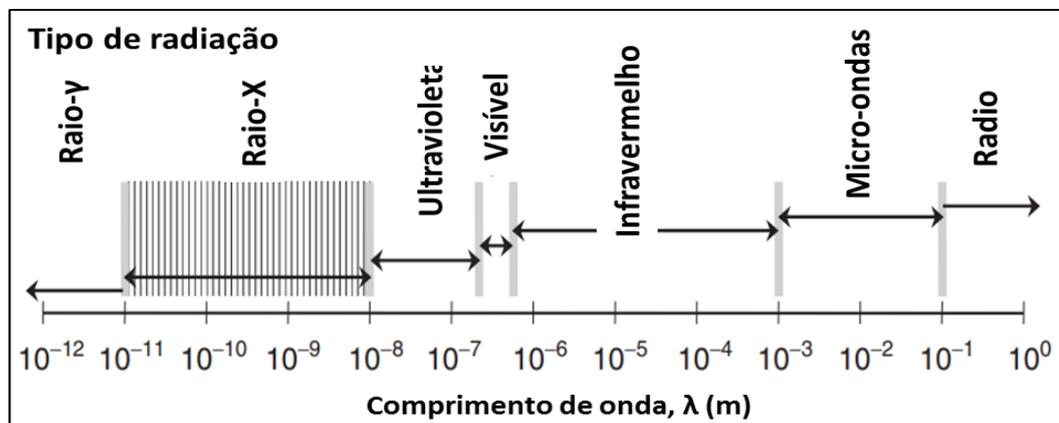
### 3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS PARA ELETRODOS

#### 3.6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na esteira da ampla experimentação com descargas elétricas em tubos evacuados, realizadas por vários cientistas no limiar entre os séculos XIX e XX, que levaram à descoberta, dentre outras, da natureza divisível do átomo, o físico alemão Wilhelm Röntgen descobriu em 1895 uma classe de emissão proveniente da aplicação de diferenças de potencial da ordem de kV entre eletrodos metálicos. Tais emissões tinham alto poder de penetração na matéria. Batizados como raios X, dada sua natureza desconhecida à época, aquelas emissões são caracterizadas por radiação eletromagnética com

comprimentos de onda no intervalo entre  $10^{-9}$  m a  $10^{-11}$  m, como ilustrado na Figura 15 abaixo, que apresenta as diversas regiões de comprimentos de onda do espectro eletromagnético.

Figura 15. Intervalo de comprimentos de onda pertinentes a radiação X.



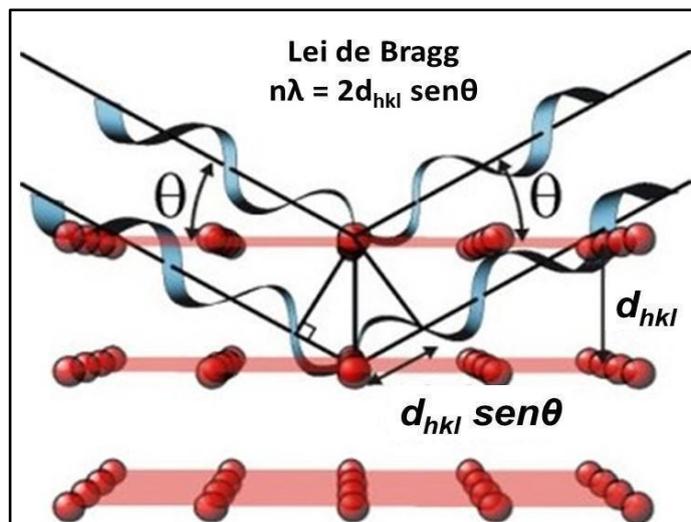
Fonte: Adaptado de: (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009).

Neste intervalo de comprimentos de onda, a radiação X torna possível a caracterização cristalográfica de materiais, ou seja, possibilita o conhecimento da estrutura cristalina e da composição física em um material sólido e cristalino. O físico Max von Laue descobriu o fenômeno de difração de raios X em cristais iônicos, confirmando a natureza ondulatória da radiação X. Ao mesmo tempo, essa descoberta deu início ao seu uso no estudo da estrutura atômica em materiais cristalinos. Em 1912, W. L. Bragg propôs, assertivamente, que a radiação incidente sobre átomos organizados em planos cristalinos, caracterizados por coordenadas cristalográficas  $hkl$ , pode ser refletida por tais planos em ângulos de incidência os quais permitam que a distância percorrida pelas ondas seja proporcional ao comprimento de onda da radiação X incidente. Em outros ângulos, as ondas refletidas tendem a desaparecer por interações essencialmente destrutivas entre si. De um ponto de vista quantitativo, conforme ilustrado na Figura 16, a distância percorrida pela radiação entre os planos cristalinos, em um dado ângulo de incidência  $\theta_B$  deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda  $\lambda$ , da radiação incidente. Tal relação é conhecida como a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_B$$

onde  $n\lambda$  é o comprimento de onda da radiação X (com  $n = 1, 2, 3, \dots$ ), monocromática, incidente;  $d_{hkl}$  é a distância entre planos de coordenadas  $hkl$  e  $\theta_B$  é o ângulo de incidência de Bragg onde se observa radiação refletida.

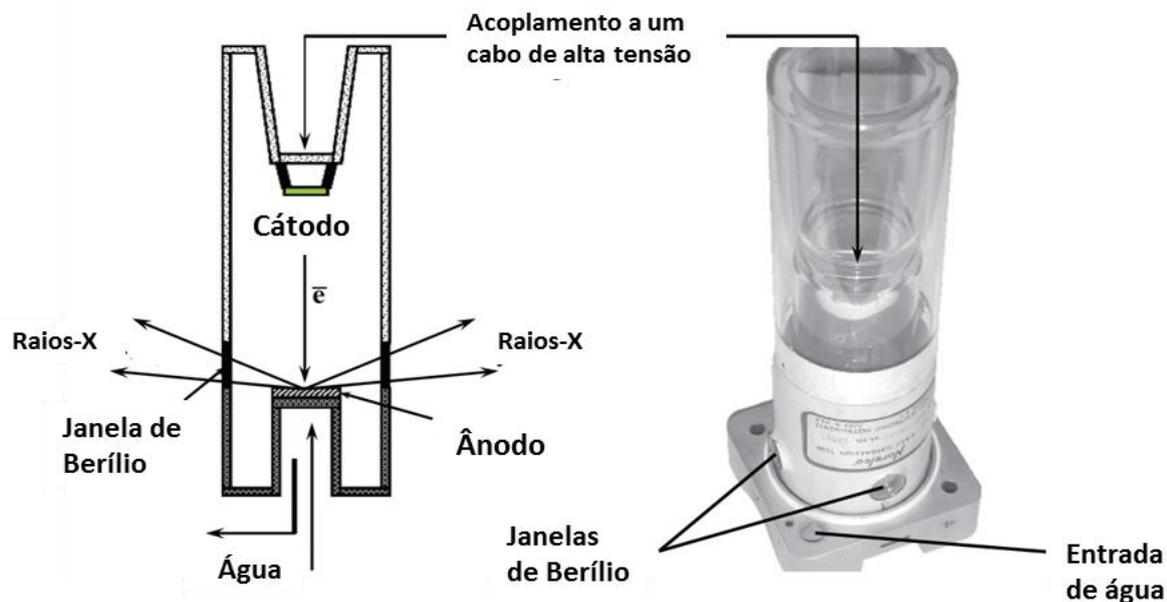
Figura 16. Esquema indicando a interação de um feixe de raios X com átomos localizados em planos cristalinos paralelos. A radiação emergirá da superfície da amostra desde que  $n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta_B$ .



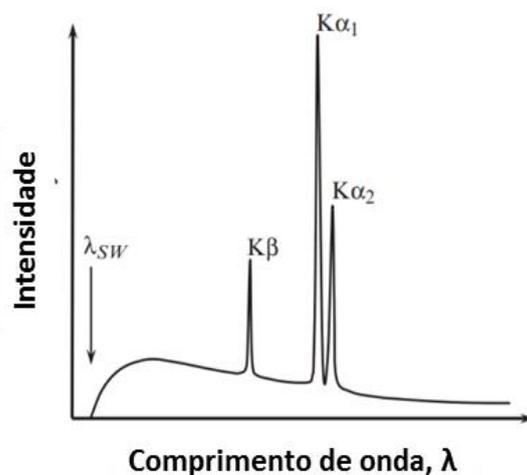
Fonte: Adaptado de: (X-ray diffraction, Department of Chemistry. AARHUS UNIVERSITY, 2023).

Em um difratômetro convencional, a geração de raios X é feita em um dispositivo chamado “tubo de raios X” (Figura 17a) (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009, p. 112) que consiste no bombardeamento de anodos metálicos com elétrons de alta energia, acelerados por campos elétricos intensos, da ordem de kV. Nessas condições, há, a partir do anodo, a geração de radiações cujos comprimentos de onda são distribuídos de tal maneira que há a formação de picos de intensidade, correspondentes a emissões discretas de radiação proveniente de transições entre estados eletrônicos dos átomos componentes do material anódico. Adicionalmente, há também formação de uma linha de base correspondente a geração de fótons de raios X a partir da desaceleração dos elétrons previamente à sua colisão com o anodo (radiação *bremsstrahlung*) (=brilho).

Figura 17. Emissões de Raios X. (a) Tubo selado de raios X (direita), com seu esquema de funcionamento (esquerda). (b) Espectro (qualitativo) de emissão de raios X.



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de: (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009, p. 112; PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009, p. 274 e DOLENKO *et al.*, 2017).

A figura 17b (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009, p. 274) ilustra o esboço de um espectro de emissão de radiação típico. Os picos de radiação X de maior intensidade, mencionados anteriormente, são relevantes para uso em Difractometria de Raios X. Eles são provenientes do decaimento  $2p \leftarrow 1s$ . Devido a acoplamentos entre o momento angular orbital e o momento angular de spin no átomo, ocorre quebra de degenerescência entre orbitais  $2p$ , em um efeito que passa a ser relevante em elementos com

$Z > 21$ , pelo qual os estados  $2p$  geram dois estados:  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ , correspondentes, respectivamente, a estados com  $|m_l| = 1$ ;  $|m_s| = 1/2$  e  $|m_l| = 0$ ;  $m_s = 1/2$ . No contexto da geração de raios X em um ânodo, o decaimento de um elétron excitado de estados  $2p$  a  $1s$  gera, portanto, fótons de radiação X com comprimentos de onda próximos entre si. Tais emissões são chamadas  $K_{\alpha,1}$  e  $K_{\alpha,2}$ , (DOLENKO *et al.*, 2017) e são específicas para cada elemento metálico que é considerado como anodo em tubos de Raios X, como indicado na Tabela 4. Há que se mencionar também a emissão  $K\beta$  (decaimento  $3p \leftarrow 1s$ ) que, ocorrendo com intensidade considerável, deve ser filtrada da radiação  $K\alpha$  que deverá incidir sobre a amostra, utilizando-se de filtros metálicos como indicado na Tabela 4, que apresenta os comprimentos de onda e filtros associados aos diferentes tipos de ânodo utilizados em difratômetros de raios X (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009, p. 115).

Tabela 4. Comprimentos de onda característicos para os principais ânodos usualmente empregados em Difratômetros de raios X.

Material anódico	Comprimento de onda, $\lambda$ (Å)			Filtro $\beta$
	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$	
Cr	2.28975(3)	2.293652(2)	2.08491(3)	V
Fe	1.93608(1)	1.94002(1)	1.75664(3)	Mn
Co	1.78900(1)	1.79289(1)	1.62082(3)	Fe
Cu	1.5405929(5)	1.54441(2)	1.39225(1)	Ni
				Nb
Mo	0.7093171(4)	0.71361(1)	0.63230(1)	Zr

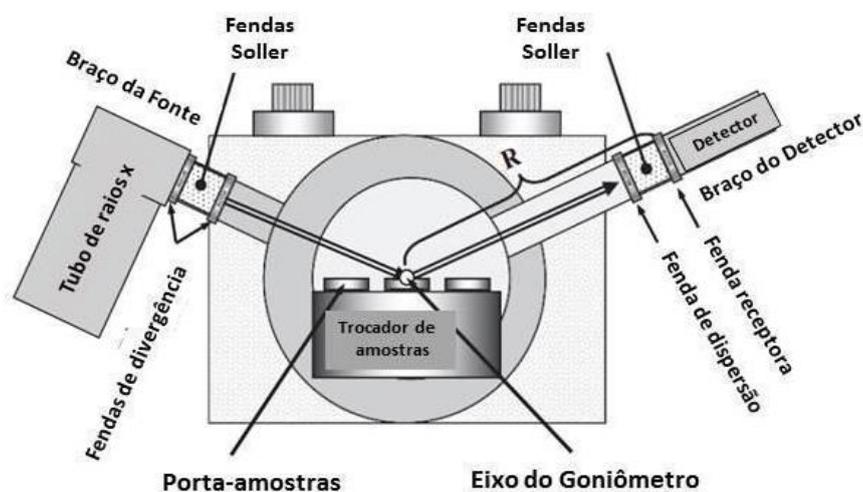
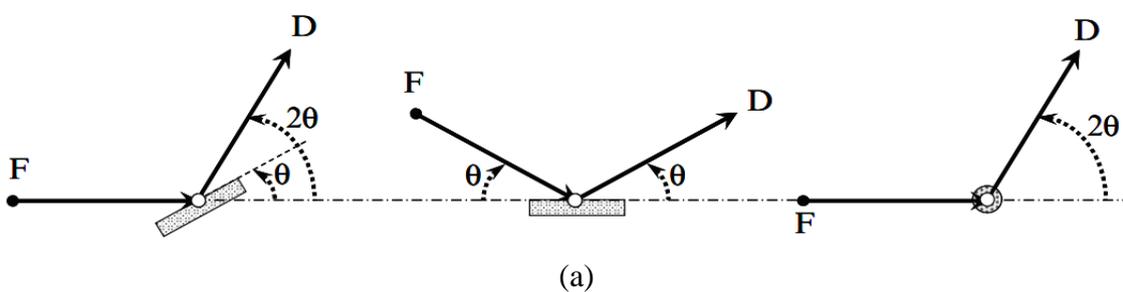
Fonte: Adaptado de: (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009, p. 115).

### 3.6.1.1 O MÉTODO DO PÓ

A maioria das amostras reais, inclusive as que foram consideradas no presente estudo, estão na forma de pós policristalinos, com tamanhos médios de partículas da ordem de micrômetros ou nanômetros. Embora nas amostras em pó falte a tridimensionalidade e o arranjo ordenado de longa distância de um monocristal, ainda assim se pode ter informações muito importantes sobre a sua estrutura cristalina e composição de fases. Um difratograma típico é apresentado em um espaço bidimensional de intensidade de radiação detectada pelo ângulo de incidência/reflexão:  $2\theta$ . Existem basicamente duas geometrias de análise em difração do pó: a geometria Debye-Scherrer, e a Bragg-Brentano. Basicamente, a diferença entre as duas geometrias é função da forma da amostra. Na geometria Bragg-Brentano, a amostra é acondicionada em um porta-amostras específico na forma de moeda (fig

18 a.1 e a.2), enquanto na Debye-Scherrer, a amostra em pó é acondicionada em um capilar de quartzo (fig. 18 a.3).

Figura 18. (a) Esquema das principais geometrias utilizadas em difração do pó: (a1) Bragg-Brentano, fonte de raios X fixa, com porta amostras e detector com ângulos variáveis em relação à radiação incidente (normalmente utilizadas em linhas de luz síncrotron); (a2) Bragg-Brentano, fonte de raios X e detector com ângulos variáveis (usual em difratômetros convencionais); (a3) Debye-Scherrer, fonte de raios X fixa e detector com ângulos variáveis, amostra contida em capilar de quartzo. (b) no contexto de um difratômetro convencional, explicitando o tubo de raios X, o porta-amostra (ao centro do goniômetro) e o braço do detector. R e o raio do goniômetro.



(b)

Fonte: Adaptado de: (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009, p. 282).

Em seguida vamos discutir sucintamente os fatores amostrais e instrumentais mais pertinentes à interpretação quantitativa de um difratograma de raios X, visto que análise utilizando tais parâmetros deverá ser empregada no presente trabalho.

Os principais pontos em um difratograma são a posição do pico (em termos de ângulos  $2\theta$ ), a intensidade e a forma do pico. A tabela 5 indica os principais fatores que influenciam cada um dos referidos pontos.

Tabela 5. Fatores de estrutura cristalina, natureza da amostra e de instrumentação que influenciam a forma de um difratograma.

Componente-padrão	Estrutura do cristal	Propriedade da amostra	Parâmetro instrumental
Posição do pico ( $2\theta$ )	Parâmetros de célula unitária: (a,b,c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )	Absorção, porosidade	Radiação (comprimento de onda). Alinhamento do instrumento/amostra. Divergência axial do feixe.
Intensidade do pico	Parâmetros atômicos (x,y,z,B)	Orientação preferencial, Absorção, porosidade	Geometria e configuração. Radiação (Lorentz, polarização).
Forma do pico	Cristalinidade, desordens, defeitos.	Tamanho de grão, stress cristalográfico	Radiação (pureza espectral, geometria, condicionamento do feixe).

Fonte: Adaptado de: (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009, p. 160).

A posição do pico é definida pelo valor de  $2\theta$  relacionado aos parâmetros de célula unitária (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) das estruturas cristalinas contidas na amostra, acrescido, na geometria de Bragg-Brentano, de um valor ( $\Delta 2\theta$ ) que engloba uma série de fatores de correção, como indicado nas relações 1 e 2.

$$2\theta_{obs} = 2\theta_{calc} + \Delta 2\theta \quad 1$$

$$\Delta 2\theta = \frac{p_1}{\tan 2\theta} + \frac{p_2}{\sin 2\theta} + \frac{p_3}{\tan \theta} + p_4 \sin 2\theta + p_5 \cos \theta + p_6 \quad 2$$

onde **p1** e **p2** são fatores de correção por divergência axial.

$$p_1 = -\frac{h^2 K_1}{3R^2}; \quad p_2 = -\frac{h^2 K_2}{3R^2} \quad 3$$

**h** é o comprimento da amostra, no eixo paralelo ao goniômetro. **K1** e **K2** são constantes determinadas pelos colimadores, **R** é o raio do goniômetro.

**p3** é o termo referente à divergência no plano da amostra ( $\alpha$ ), devida à sua não-curvatura,  $K_3$  é uma constante.

$$p_3 = -\frac{\alpha^2}{K_3} \quad 4$$

**p4** é o parâmetro relacionado ao deslocamento por transparência da amostra. A absorvância efetiva linear ( $\mu_{\text{eff}}$ ) é grande em amostras pouco absorventes, formadas por elementos químicos leves, mas desprezível em materiais absorventes, formados por átomos pesados.  $R$  é o raio do goniômetro.

$$p_4 = \frac{1}{2\mu_{\text{eff}}R} \quad 5$$

O parâmetro **p5** é referente ao deslocamento da amostra ( $s$ ), com relação ao eixo do goniômetro. A correção pode ser considerável, se não houver uma forma reprodutível de controlar a posição da superfície da amostra.  $R$  é o raio do goniômetro

$$p_5 = -\frac{2s}{R} \quad 6$$

O parâmetro **p6**, conhecido como deslocamento do zero do goniômetro (zero-shift) é necessário quando não há um alinhamento apropriado do goniômetro, ou em situações onde tal alinhamento não é possível, como na Difractometria por difração de nêutrons. Em todo caso, se houver alinhamento adequado, este último parâmetro é desprezível.

As intensidades dos picos são relacionadas aos parâmetros pertinentes aos átomos (posições fracionárias  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , ocupações fracionárias, parâmetros térmicos) contidos nas estruturas cristalinas componentes da amostra. Contudo, fatores outros, tanto referentes à amostra (orientação preferencial, absorção e porosidade da amostra) como referentes ao instrumento também devem ser incluídos na análise das intensidades dos picos, que, portanto, são definidas pela reação 3:

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |\mathbf{F}_{hkl}|^2 \quad 7$$

onde  $\mathbf{K}$  é um fator de escala;  $p_{hkl}$  é o fator de multiplicidade, que quantifica o número de reflexões equivalente em uma determinada família de planos;  $L_{\theta}$  é o fator de Lorentz;  $P_{\theta}$  é fator de polarização da radiação eletromagnética espalhada;  $A_{\theta}$ , que quantifica a eventual absorção de radiação incidente e refletida, pela amostra;  $T_{hkl}$  é fator de orientação preferencial, relacionado a uma eventual

distribuição não aleatória de orientações cristalinas na amostra.  $F_{hkl}$  é o fator de estrutura, dependente da natureza e da posição relativa dos átomos na rede cristalina da amostra.

A forma do pico (caracterizada por sua largura à meia-altura, FWHM), é influenciada por fatores relacionados à amostra e ao instrumento. Os fatores amostrais que influenciam a FWHM são o tamanho médio de cristalito  $D$  e a presença de microdeformação  $\epsilon$ , caracterizada pela presença de irregularidades atômicas pontuais devidas à tensão mecânica ou à microestruturação do material. Finalmente, quanto ao instrumento, a FWHM deverá ser influenciada pela pureza espectral da radiação incidente e por fatores geométricos do instrumento. Julga-se apropriado aqui apresentar uma breve discussão sobre a extração de informações quantitativas da distribuição de FWHM's dos picos de um difratograma. As FWHM's dos picos possuem basicamente duas componentes: a largura instrumental e a largura da amostra. Para fins de análise quantitativa de um difratograma de raios X, é necessário então definir a contribuição instrumental às FWHM's fazendo uma medida difração de raios X, nas mesmas condições a serem utilizadas nas amostras, em um material cuja cristalinidade e demais parâmetros cristalinos (parâmetros de célula, posições atômicas, tamanho médio de partículas) sejam conhecidos e certificados. Usualmente o LaB<sub>6</sub> certificado por algum laboratório de Metrologia é empregado para tal análise. Há diversas funções que podem ser utilizadas para modelar a FWHM dos picos em DRX (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009, p. 170). No presente trabalho será considerada uma função que utiliza combinação de funções gaussiana  $G$  e lorentziana  $L$  para modelar a distribuição das FWHM em função dos ângulos de difração  $\Theta$ . Tal função é conhecida como Thompson-Cox-Hastings (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987). As funções  $G$  e  $L$ , apresentadas nas equações 8 e 9, dependem respectivamente, de parâmetros conhecidos como  $U, V, W, Z$  (CAGLIOTI; PAOLETTI; RICCI, 1958) e  $X, Y$ . Tais parâmetros podem ser otimizados durante o procedimento de refinamento de Rietveld, como será mostrado na próxima seção.

$$\Gamma_G = \left( U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \right)^{1/2} \quad 8$$

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta \quad 9$$

### 3.6.1.2 REFINAMENTO DE RIETVELD

Uma maneira de se obter informações quantitativas quanto a parâmetros cristalinos da amostra (posições atômicas, ocupações fracionárias, parâmetros de célula, tamanhos médios de cristalito, etc) é a que foi proposta pelo físico e cristalógrafo holandês Hugo Rietveld. Segundo o método de Rietveld, como ficou conhecido, o sinal de intensidade vs.  $2\theta$  é modelado pelo método dos mínimos quadrados, pelo qual o padrão de difração da amostra é modelizado por um ou vários padrões de difração de fases cristalinas que se suspeita existirem na amostra. Neste caso, busca-se a minimização do somatório dos quadrados das diferenças entre as intensidades observada ( $Y_i^{obs}$ ) e calculada ( $Y_i^{calc}$ ) do modelo cristalográfico utilizado. Neste contexto, os parâmetros estatísticos de controle de qualidade do ajuste são:

- **fator  $R_{wp}$  (weighted R parameter (parâmetro R ponderado))**: que representa o somatório das diferenças quadráticas entre as intensidades observada e calculada, normalizadas pelo somatório dos quadrados das intensidades observadas.

$$R_{wp} = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad 10$$

onde  $Y_i^{obs}$  e  $Y_i^{calc}$  são as intensidades observada (experimental) e calculada a partir do modelo, respectivamente; e  $w_i = 1/(Y_i^{obs})^2$ .

- **fator  $R_{exp}$**

$$R_{exp} = \left[ \frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad 11$$

que leva em consideração a diferença entre o número de pontos no difratograma experimental ( $n$ ) e o número de parâmetros utilizados no ajuste ( $p$ ), normalizadas pelo somatório dos quadrados das intensidades observadas.

É muito comum também a consideração do parâmetro GOF (*goodness of fit (qualidade de ajuste)*), ou  $\chi^2$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n - p} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

Embora não haja consenso sobre uma faixa de valores aceitáveis, alguns autores sugerem valores-limite, acima dos quais pode haver suspeitas sobre a assertividade dos modelos utilizados no refinamento. Tais limites (TOBY, 2006) são  $R_{wp}$  e  $R_{exp} < 10\%$ ,  $1 < \chi^2 < 4$ . Contudo, o principal avaliador da qualidade de um ajuste é, além da adequação química do modelo à amostra, o aspecto visual de sobreposição dos picos teóricos aos experimentais.

### 3.6.1.3 INFORMAÇÕES OBTIDAS A PARTIR DAS LARGURAS DOS PICOS DE DIFRAÇÃO

Além da posição ( $2\theta$ ) e intensidades relativas dos picos presentes no padrão de difração de um material, as larguras dos picos também contêm informação importante sobre o sistema. A largura do pico de um difratograma é, como mencionado anteriormente, devida a fatores ligados ao equipamento e a fatores da amostra (microdeformação e tamanho médio de cristalitos). A microdeformação está ligada, como já mencionado, a desvios microscópicos da estrutura cristalina do material, dependentes das condições de preparação do material, não-estequiometria, etc. Por outro lado, os materiais são usualmente formados por partículas que, por sua vez, são compostas por pequenos domínios cristalinos denominados cristalitos cujos tamanhos, função da natureza do material e de sua forma de preparação, podem assumir tamanhos que vão da escala de nanômetros a micrômetros. Portanto, para uma análise do efeito da textura da amostra na largura dos picos de difração faz-se necessário o desconto dos efeitos instrumentais no alargamento dos picos. Tal procedimento é conseguido quando um difratograma de um material-padrão de alta pureza, tamanhos de cristalitos grandes e sem microdeformação é obtido e que, portanto, não exercerá contribuição para a largura dos picos no difratograma. Por isso, a largura dos picos no difratograma do padrão terá apenas a contribuição da largura instrumental. Cabe ressaltar aqui que o controle do tamanho médio dos cristalitos que formam um material de eletrodo de bateria é essencial para sua performance e por isso a análise da microestrutura e tamanho médio de cristalitos será providenciada nesta dissertação.

Scherrer demonstrou haver relação (inversa) entre o tamanho de cristalito ( $D$ ) e a largura dos picos de difração de um material, segundo a fórmula:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad 13$$

onde  $0,9 < k < 1$  representa o fator ligado à forma dos cristalitos,  $\beta_D$  é a largura à meia-altura (FWHM) do pico de difração da amostra (subtraída a largura instrumental), cujo centróide é localizado no ângulo  $\theta$ .

No contexto de modelos que visam à descrição não apenas do parâmetro  $D$ , mas também da microdeformação cristalina do material  $\varepsilon$  (devida a defeitos de cristalinidade dos cristalitos), existem modelos que levam em consideração que as contribuições da amostra e o equipamento, na largura dos picos de difração podem ser deconvoluídas, usando perfis lorentzianos (L) (modelo Williamson-Hall), gaussianos (G) (Modelo Size-Strain) e uma combinação de ambos (G+L) (modelos Halder-Wagner). Relações podem ser obtidas entre as larguras à meia altura dos picos (corrigidas de suas respectivas contribuições instrumentais) e os valores de ângulo  $\theta$ , com as quais os parâmetros  $D$  e  $\varepsilon$ , podem ser estimados. Tais relações, apresentadas na Tabela 6 abaixo, serão posteriormente utilizadas. Uma descrição pormenorizada destes modelos foge ao escopo desta Dissertação, sendo o leitor referenciado ao elucidativo trabalho de GIRÃO MAIA e SASAKI (MAIA, 2023).

Tabela 6. Principais modelos utilizados na estimativa de tamanho de cristalito (D) e presença de microdeformação ( $\epsilon$ ).

MODELO	EQUAÇÃO	
Scherrer	$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta}$	13
Williamson-Hall	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \epsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda}$	14
Size-Strain Plot	$\frac{d^2 \beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{k}{D}\right)^2 d^2 + 2\pi \langle \epsilon \rangle_{rms}^2$	15
Halder-Wagner	$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{k}{D} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + 4\epsilon^2$	16
	onde:	
	$d^* = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$	
	$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$	

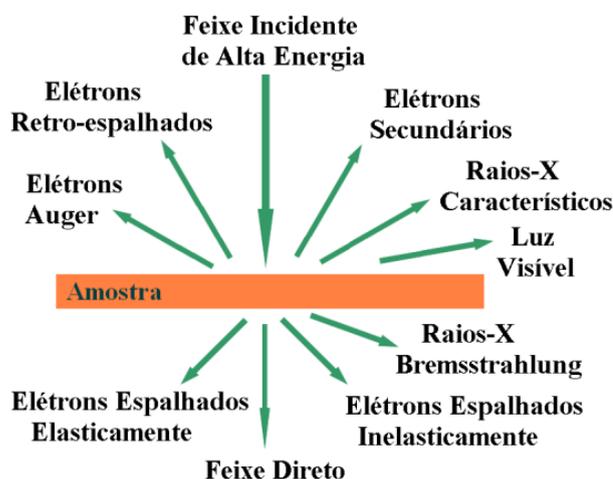
Fonte: Adaptado de: (MAIA, 2023).

### 3.6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM) / ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ELÉTRONS (EDS)

A formação de imagens microscópicas da estrutura cristalográfica de uma amostra (na atualidade, a mais alta resolução obtida é de 0,08 nm) permite a observação das posições dos átomos. Esta técnica é baseada na interação entre elétrons de alta energia e a amostra. Quando elétrons provenientes de uma fonte emissora (W, LaB<sub>6</sub>) são acelerados contra um alvo e focados magneticamente no interior

de uma câmara evacuada, diversos fenômenos podem ocorrer, como ilustrado na Figura 19, que mostra os efeitos de um feixe de elétrons incidentes sobre uma amostra.

Figura 19. Fenômenos associados à incidência de um feixe de elétrons de alta energia sobre uma amostra.



Fonte: Adaptado de: (ISOPPO, 2023).

O equipamento onde isto se realiza denomina-se Microscópio Eletrônico de Transmissão. A resolução desse microscópio é função do comprimento de onda associado aos elétrons incidentes ou indiretamente de sua energia, segundo equação abaixo:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad 17$$

onde **h**, **m<sub>0</sub>**, **e**, **c** e **V** são, respectivamente, a constante de Planck, a massa de repouso do elétron, a carga do elétron, a velocidade da luz no vácuo e a tensão de aceleração no microscópio.

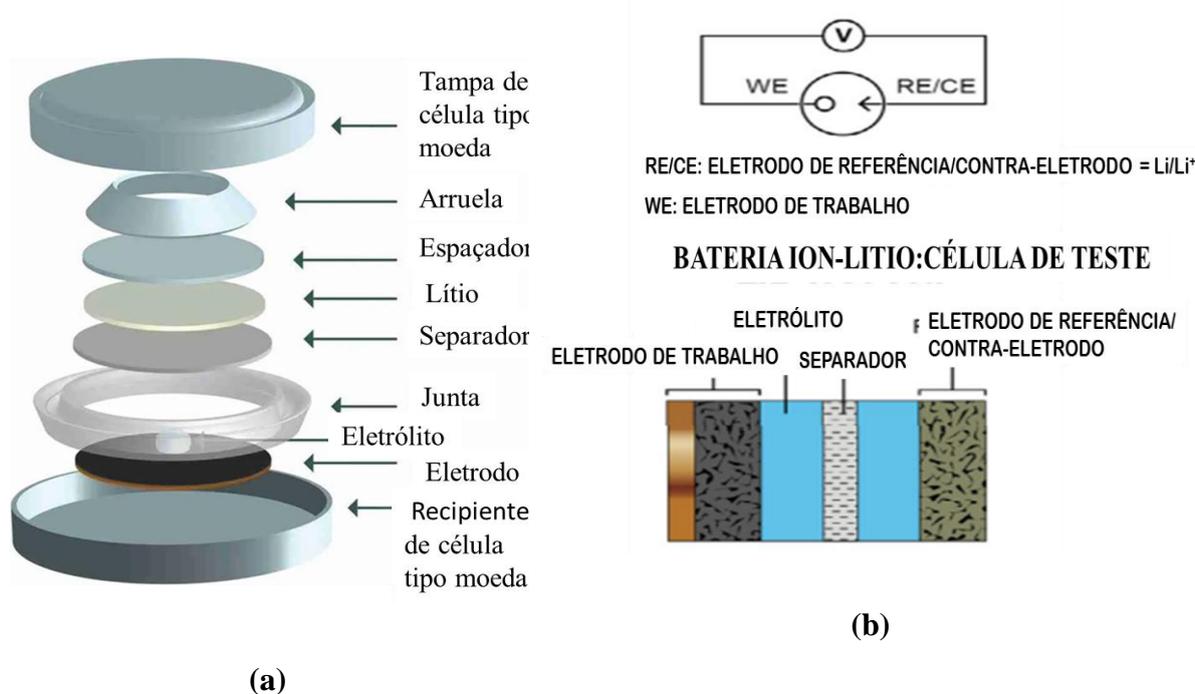
Além de imagens com resolução atômica, que permitem a análise da distribuição de tamanhos de cristalitos, assim como o estudo da composição química ou defeitos cristalinos, a microscopia eletrônica de transmissão também permite a análise química com resolução espacial, pela análise dos raios X característicos gerados pelo choque entre o feixe eletrônico e os átomos dos elementos químicos constituintes da amostra. Neste sentido, a técnica é conhecida como Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

### 3.6.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

#### 3.6.3.1 A CÉLULA ELETROQUÍMICA

Quando se deseja estudar o comportamento eletroquímico de um material de eletrodo, pode-se lançar mão de uma célula eletroquímica dotada do eletrodo de trabalho, que contém o material a ser estudado e um contra eletrodo metálico cuja função é fechar o circuito eletroquímico, desde que o mesmo não apresente transformações na interface eletrodo-eletrólito que possam alterar muito os valores de potenciais observados. Alternativamente, pode-se também utilizar um terceiro eletrodo, o de referência, que não se altera ao longo do experimento eletroquímico. Contudo, é muito comum na literatura a célula de dois eletrodos, especialmente quando se utiliza a configuração de pilha do tipo moeda, apresentada na Figura 20a. O material a ser estudado é transformado em um eletrodo de trabalho, usualmente na forma de um compósito com carvão ativo (para aumentar a condutividade) e um polímero, este último, para formar uma rede tridimensional porosa que contenha o compósito (carbono + material de eletrodo), juntamente com o eletrólito. As medidas eletroquímicas são feitas contra um eletrodo de lítio, ambos os eletrodos imersos em uma solução contendo o eletrólito composto por um sal de Li (usualmente  $\text{LiPF}_6$  ou  $\text{LiClO}_4$ ) dissolvido em uma mistura de líquidos orgânicos polares formada frequentemente por carbonato de propileno, carbonato de etileno e carbonato de metila. Precauções devem ser tomadas no sentido de se minimizar a presença de água e/ou ar no sistema. Por isso, todo o processo de montagem da bateria moeda deve ser feito em uma *glove-box*, sob atmosfera inerte.

Figura 20. (a) Esquema de uma célula do tipo moeda, evidenciando o lítio como contra-eletródo em relação ao eletródo de trabalho, que é composto por uma pasta contendo o material de eletródo misturado com carvão ativado. (b) Esquema da meia-célula utilizada neste trabalho.

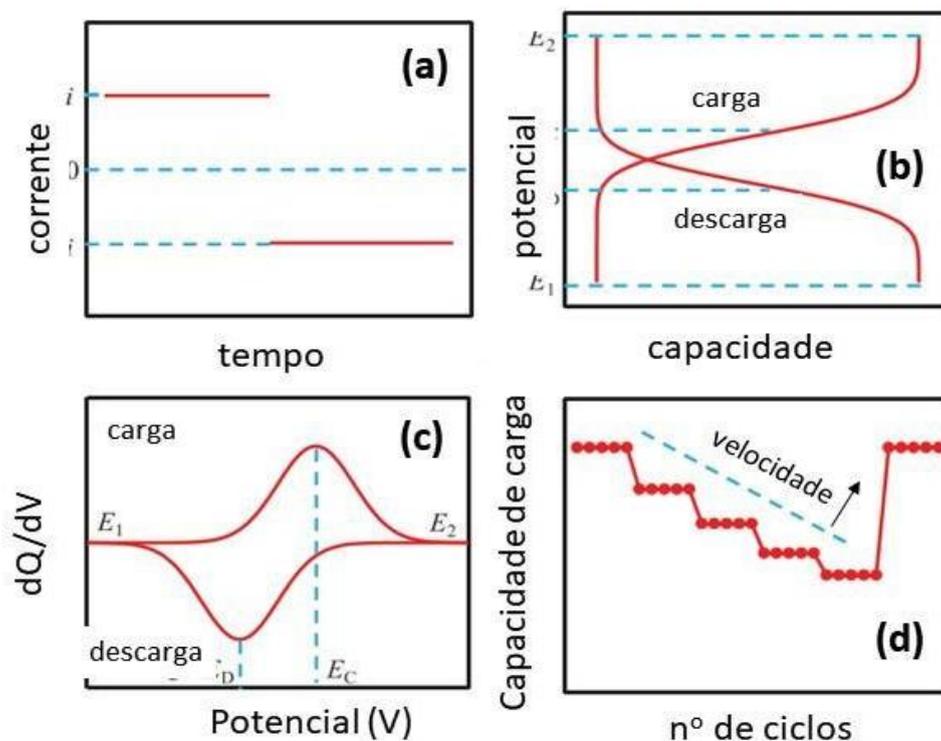


Fonte: Adaptado de: (LANDT, 2023; NÖLLE *et al.*, 2020).

### 3.6.3.2 MEDIDAS DE CARGA/DESCARGA GALVANOSTÁTICAS

Esta técnica consiste na avaliação da capacidade de carga ( $Q$ ) do eletródo em regime de corrente constante (galvanostática), obtida pela evolução temporal de um intervalo de potenciais ( $V$ ) aplicado entre o eletródo de trabalho e um contra-eletródo (o qual, como já indicado anteriormente, é uma placa de lítio metálico, no contexto da bateria íon-lítio, do tipo moeda), até que a carga teórica total do material seja alcançada. A Figura 21 mostra qualitativamente as variações da corrente (Fig. 21a), dos potenciais (Fig. 21b) e das capacidades de carga (Fig. 21d) ao longo deste experimento.

Figura 21. Informações obtidas da técnica de carga e descarga galvanostática: a) evolução temporal da corrente aplicada, b) curvas de V vs. Q obtidas e c) curvas de  $dQ/dV$  vs. V obtidas, a partir das curvas de V vs. Q (Figura 21 b), evidenciando os potenciais onde os diferentes processos eletródicos relativos à carga/descarga de  $\text{Li}^+$  no eletrodo, acontecem.



FONTE: Adaptado de: (YANG; ROGACH, 2019).

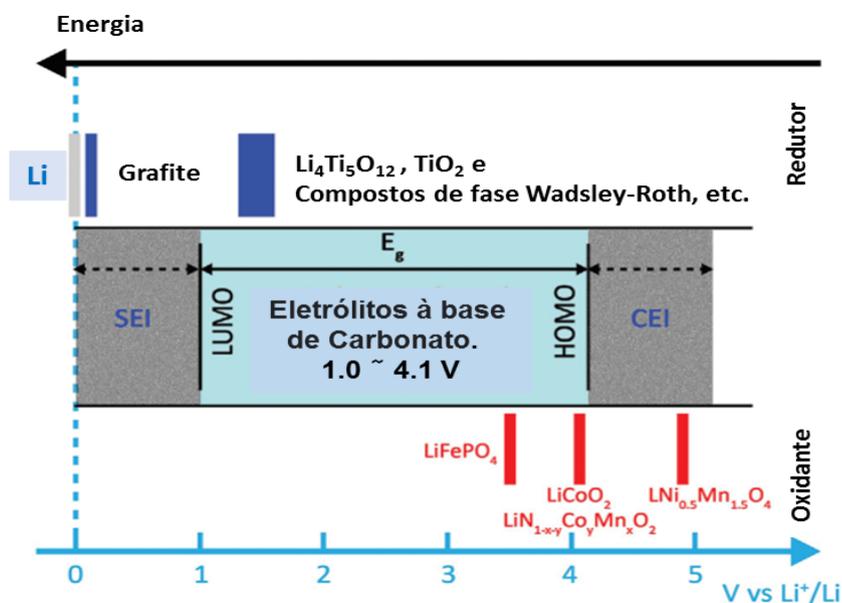
Após uma etapa de recarga, o ciclo é completado quando o sinal dos potenciais é revertido para provocar a descarga (galvanostática) do material (Figura 21 a e b). Tais ciclos de carga e descarga podem ser realizados em diversos valores de corrente constante e, portanto, em diferentes velocidades de carga e descarga (Figura 21 d) (YANG; ROGACH, 2019). Assim, se, por exemplo, deseja-se estudar a carga/descarga do ânodo em uma corrente referente a 10% do valor necessário à carga total do material em 1h (baixa velocidade de carga/descarga), faz-se dois pulsos galvanostáticos de carga e descarga, respectivamente, de modo que um ciclo completo levaria 20 h a esta corrente, em um processo que será designado por 0,1 C. Se, ao contrário, deseja-se estudar o comportamento de carga/descarga em uma corrente igual a 20 vezes a corrente necessária à carga/descarga do material em 1h, faz-se o procedimento a corrente constante por 0,05 h (3 min.). Tal condição será designada por 20 C. Em um experimento típico de carga e descarga galvanostática, gera-se uma curva de potencial (V) vs. capacidade de carga (Q) que poderá apresentar *plateaus* que podem corresponder a diferentes processos que envolvam a intercalação e rearranjo da espécie eletroativa no eletrodo. Para uma melhor

determinação dos potenciais onde os diferentes processos eletrodicos acontecem, é também usual a apresentação da curva em termos de  $dQ/dV$  vs.  $V$  (Figura 21 c) onde máximos e mínimos deverão representar os *plateaus* na curva  $V$  vs.  $Q$  acima referida e, portanto, deverão indicar os potenciais ( $V$ ) onde acontecem os diferentes processos eletrodicos.

### 3.7 ÓXIDOS METÁLICOS COMO MATERIAIS DE ÂNODO

Com relação aos ânodos à base de óxidos metálicos, há uma ampla gama de materiais que têm sido consideradas na literatura (DU *et al.*, 2022). A Figura 22 apresenta um esquema de energia e potenciais evidenciando as energias de diversos eletrodos de óxidos metálicos, assim como a região de estabilidade do eletrólito (YANG; ZHAO, 2023). Como pode ser observado naquela figura, na escala de potenciais, a posição assumida pelos ânodos de óxidos metálicos, (comparado com o ânodo de Li metálico), contribui para a diminuição da potência da bateria, uma vez que a diferença de potencial com relação ao cátodo é menor. Contudo, este potencial concorre para uma menor reatividade do eletrólito na interface ânodo/eletrólito, o que leva a um sistema mais durável ao longo dos ciclos de descarga/recarga.

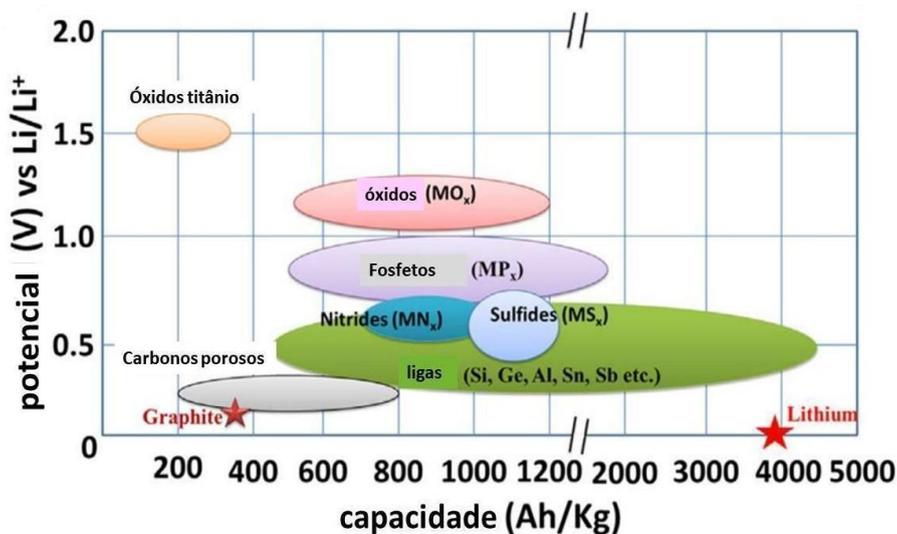
Figura 22. Esquema de energia e potenciais de materiais de eletrodo, evidenciando o intervalo de estabilidade de eletrólitos de carbonatos orgânicos.



Fonte: Adaptado de: (YANG; ZHAO, 2023).

Além disso, como é mostrado na Figura 23, esses materiais (óxidos) apresentam maior capacidade de carga teórica em comparação com o grafite, devido à existência de possíveis pares redox na sua estrutura.

Figura 23. Diferentes materiais de ânodo e suas respectivas regiões de E(V) vs. capacidade específica de carga (Ah/Kg).



Fonte: Adaptado de: (GORIPARTI *et al.*, 2018).

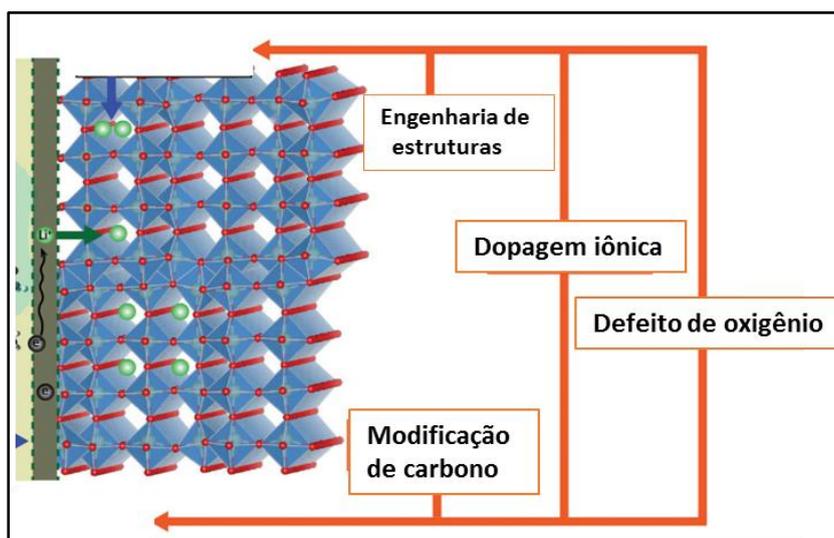
Dentre os elementos metálicos utilizados como ânodos, encontram-se os localizados nos grupos 4 a 6 da Tabela Periódica (grupos do Ti e V). Estes elementos possuem em comum a formação de fortes ligações químicas com o oxigênio (KLAUS; MOLTVED; KASPER, 2019), daí a alta estabilidade química apresentada pela maioria dos compostos binários entre estes metais e o oxigênio. Além disso, a possibilidade de assumirem múltiplos estados de oxidação formais impacta positivamente a capacidade de carga, uma vez que, ao reduzirem-se reversivelmente, podem permitir a intercalação reversível de cátions externos ao óxido (por exemplo,  $\text{Li}^+$ ).

Outra característica importante para uso como eletrodo de baterias, o metal deve ser leve e assim formar óxidos de relativa baixa densidade. Neste contexto, temos *a priori* os óxidos de titânio e de vanádio como os mais apropriados para uso como anodo em baterias, pois reúnem como características, relativa baixa densidade e a possibilidade de variar seu estado formal de oxidação via alteração da natureza e quantidade de ligantes em sua esfera de coordenação. De fato, o vanádio tem sido considerado como elemento dopante em eletrodos de bateria, pelas características acima citadas (KLAUS; MOLTVED; KASPER, 2019; QU *et al.*, 2023; LY *et al.*, 2013; CHANDEL; KIM; RAI, 2022). Por outro lado, ânodos de óxidos de vanádio também têm sido explorados (XIAOYAN *et al.*, 2023; BO *et al.*, 2023), contudo de maneira relativamente restrita, devido a problemas relacionados à solubilidade de óxidos de vanádio no eletrólito líquido. Além disso, há que se dizer que esses materiais esbarram no problema da baixa condutividade eletrônica, o que tem seriamente limitado o horizonte de aplicabilidade destes materiais em dispositivos reais. No sentido de se aumentar a condutividade destes

materiais, várias estratégias têm sido empregadas (YANG; ZHAO, 2021; DENG *et al.*, 2019; SCHÄFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966), como ilustrado na Figura 24. Tais estratégias consistem, basicamente, da:

- a- Formação de compósitos com carbono, via mistura física ou deposição de carbono;
- b- Redução parcial, por tratamento térmico sob atmosfera redutora ( $H_2$ );
- c- Dopagem com outros íons metálicos.

Figura 24. Estratégias empregadas para aumentar a condutividade destes materiais.



Fonte: Adaptado de: (SCHÄFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966).

Com base no que foi discutido até agora, no tocante ao desenvolvimento de materiais de eletrodo a base de cerâmicas, assim como à importância de se explorar a Química do Nióbio, dada a sua relativa abundância no território nacional, segue-se uma revisão bibliográfica tratando de trabalhos envolvendo ânodos de nióbia, em seus diferentes polimorfos. Ênfase será dada aos trabalhos envolvendo modificação com W, Ti e Ni. Os primeiros (W, Ti), dada a sua recorrência na literatura e por apresentarem ideias potencialmente úteis na interpretação dos trabalhos sobre niobatos de níquel, tema da presente Dissertação.

### 3.8 PENTÓXIDO DE NIÓBIO COMO MATERIAL DE ÂNODO

O pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) possui estrutura baseada na existência de octaedros distorcidos de  $NbO_6$  conectados entre si por vértices e arestas. Estas fases de  $Nb_2O_5$  foram classificadas segundo designação proposta por Schäfer e colaboradores (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; SCHÄFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966), baseada em palavras alemãs, referentes a certas características da fase em questão. A Tabela 7 resume as principais fases observadas, com a estequiometria

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As formas Z (estável somente em altas pressões) e T constituem curiosa exceção à formação de octaedros NbO<sub>6</sub> por possuírem íons de Nb<sup>5+</sup> no interior de gaiolas de ligantes O<sup>2-</sup> em forma de bipirâmides pentagonais e hexagonais, respectivamente.

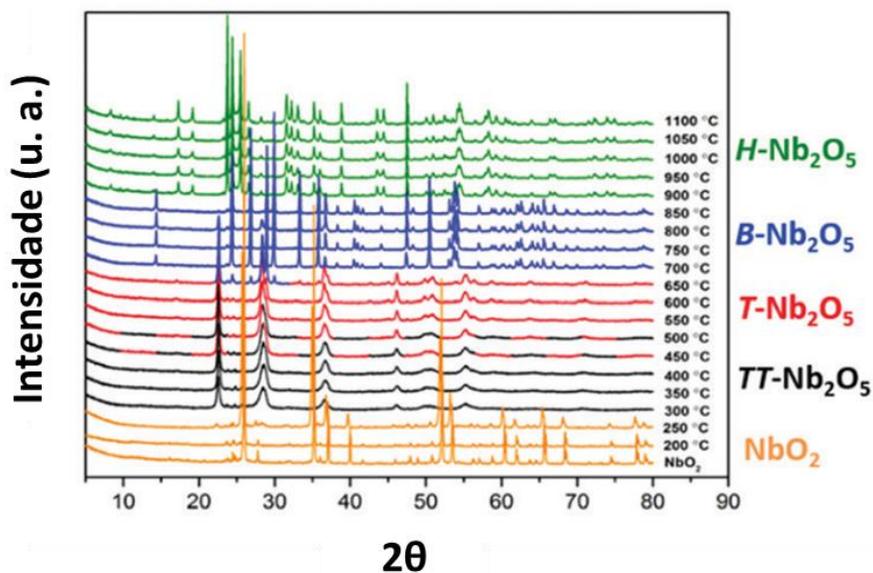
Tabela 7. Polimorfos do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016) com designações propostas por Schäfer (SCHÄFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966).

Designação	Sistema cristalino	Parâmetros de célula
T ( <i>Tief</i> (baixo))	ortorrômbica	a=6,175 Å b=29,175 Å c= 3,93 Å
B ( <i>Blätter</i> (folhas))	monoclínica	a=12,73 Å b=4,88 Å c= 5,56 Å α=105,1°
H ( <i>Hoch</i> (alto))	monoclínica	a=21,153 Å b=3,8233 Å c= 19,356 Å α=119,80°
N ( <i>Nadeln</i> (agulhas))	monoclínica	a=28,51 Å b=3,830 Å c= 17,48 Å β=120,80°
Z	monoclínica	a=5,219 Å b=4,699 Å c= 5,928 Å β=108,56°
R	monoclínica	a=12,79 Å b=3,826 Å c= 5,983 Å β=90,75°
M ( <i>Medium</i> )	tetragonal	a=20,44 Å c=3,832 Å
P ( <i>Prismen</i> )	tetragonal	a=3,876 Å c=25,43 Å
TT ( <i>Tief-Tief</i> )	pseudo-hexagonal	a = 3.607 Å/a = 3.600 Å c= 3.925 Å/c = 3.919 Å
	monoclínico	a=7,23 Å b=15,7 Å c= 7,18 Å β=119,08°

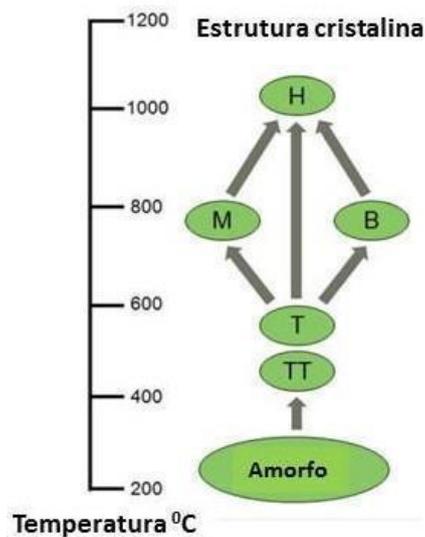
Fonte: Adaptado de: (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

As diversas possibilidades de conexões entre esses octaedros levam a estruturas polimórficas com diversos graus de distorção octaédrica (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Isso constitui uma multiplicidade de polimorfos, que se formam em diferentes intervalos de temperatura, como indicado na Figura 25.

Figura 25. Polimorfos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e suas faixas de temperatura. (a) Difratomogramas obtidos a partir da termo-oxidação de  $\text{NbO}_2$ , mostrando as várias fases formadas. (b) Esquema das fases formadas.



(a)



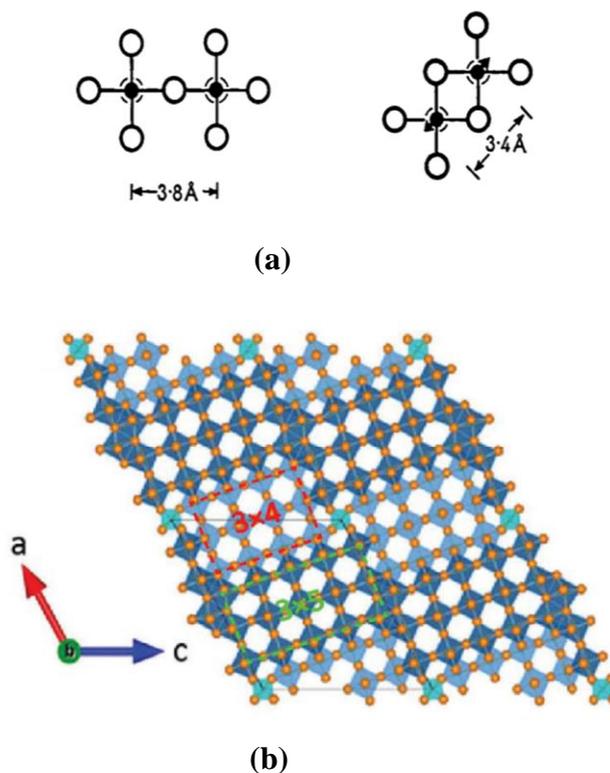
(b)

Fonte: Adaptado de: (GRIFFITH *et al.*, 2016; KO; WEISSMAN, 1990; RANI *et al.*, 2014).

Dentre todas as fases, a  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  (cuja célula unitária é apresentada na Figura 24 (b), abaixo) é a mais estável termodinamicamente, sendo obtida por tratamentos térmicos de óxidos de nióbio a  $T > 900\text{ }^\circ\text{C}$ , sob fluxo de ar (GATEHOUSE; WADSLEY, 1964; KATO, 1976). Por conta de sua estabilidade e de sua fácil obtenção com alta pureza fásica, a  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  é usualmente a mais examinada em estudos. Esta estrutura é caracterizada por uma rede de blocos 2D de octaedros conectados por vértices, de dimensões, em número de octaedros, de  $3 \times 4$  e de  $3 \times 5$ . Há também posições onde o íon  $\text{Nb}^{5+}$  encontra-se em um ambiente tetraédrico (GATEHOUSE; WADSLEY, 1964; KATO, 1976). Tais blocos são conectados entre si por octaedros que compartilham arestas entre si.

A Figura 26 (a) mostra os diferentes tipos de conectividade entre octaedros  $\text{NbO}_6$ . A Figura 26 (b) mostra uma célula unitária evidenciando os arranjos dos blocos de octaedros  $\text{NbO}_6$ . Estas junções entre blocos, caracterizada localmente por um número menor de ligações Nb-O, são conhecidas como planos de distorção (*shear planes*).

Figura 26. (a) Diferentes tipos de conectividade entre octaedros  $\text{NbO}_6$ . (b)  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ , mostrando blocos de octaedros  $\text{NbO}_6$  conectados entre si por vértices (de  $\text{O}^{2-}$ ) nas dimensões  $3 \times 4$  e  $3 \times 5$ . Os diferentes blocos conectam-se entre si por lados (*shear planes*). Colorações diferentes nos blocos de octaedros evidenciam a não-coplanaridade dos mesmos.



Fonte: Adaptado de (GRIFFITH *et al.*, 2016).

Como mencionado anteriormente, muitos estudos têm sido efetuados no sentido de se explorar a nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), em seus diversos polimorfos, como material de eletrodo. A intercalação reversível de  $\text{Li}^+$  em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi estudada pela primeira vez por BARD (REICHMAN; BARD, 1980), utilizando eletrólito de  $\text{LiClO}_4$ , em solvente orgânico, segundo a reação x.



KUMAGAI (KUMAGAI *et al.*, 1999) estudando o efeito da carga de Li em diferentes polimorfos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , observou por DRX em diferentes condições de carga de Li que, enquanto as fases ortorrômbica e hexagonal não apresentaram mudança de fase face à inserção de  $\text{Li}^+$ , a fase monoclinica, apresentou formação de um sistema bifásico entre  $x = 0,8$  e  $x = 1,8$  em  $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5$ . GRIFFITH e col. (GRIFFITH *et al.*, 2016) investigaram o comportamento eletroquímico dos polimorfos TT-, T- B- e H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ., obtidos via tratamento térmico prolongado (25h) do  $\text{NbO}_2$  em diferentes temperaturas, variando entre  $25^\circ\text{C}$  até  $1300^\circ\text{C}$ . Os autores observaram diferenças notáveis nos perfis de (de)intercalação de Li em cada polimorfo, além de um aumento na condutividade do óxido, em função do aumento do teor de lítio na amostra. Dentre os vários polimorfos, observaram que os que apresentaram maiores capacidades de carga foram H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sendo que o último apresentou maior velocidade de (de) intercalação, possivelmente devido aos canais formados pela rede de interstícios dodecaédricos, presentes na estrutura tipo  $\text{ReO}_3$  ortorrômbica, naquele polimorfo. Contudo, a literatura sobre o uso de óxidos de nióbio como ânodo trata de maneira mais extensiva sistemas envolvendo óxidos mistos, especialmente os sistemas NbTi e NbW, e, mais recentemente, NiNb, este último na forma  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  ortorrômbico. Segue por isso revisão dos principais trabalhos tratando sobre esses sistemas, mais especificamente NbTi e NiNb, para que se tenha uma ideia do estado da arte nessa importante área da pesquisa sobre baterias.

### 3.9 ÓXIDOS MISTOS DE NIÓBIO COMO MATERIAIS DE ÂNODO

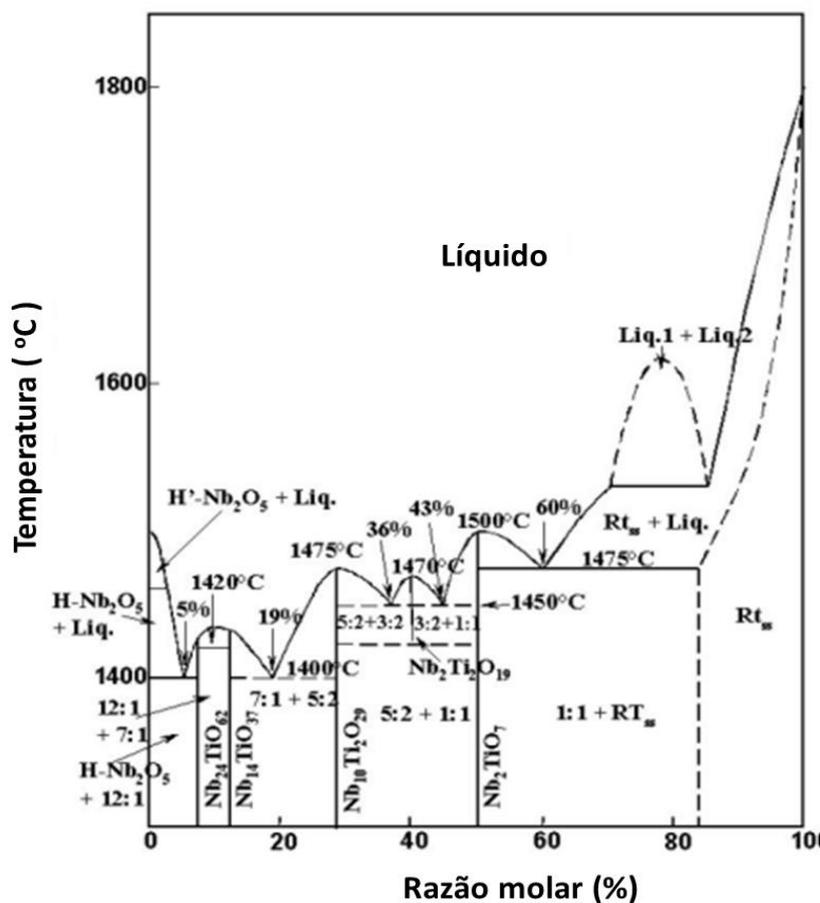
#### 3.9.1 SISTEMA $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$

Em se tratando de anodos cerâmicos para baterias do tipo íon metal, os óxidos de titânio têm recebido considerável atenção por terem baixa densidade mássica ( $4,23 \text{ g cm}^{-3}$ ) e alta capacidade de carga ( $335,6 \text{ A h g}^{-1}$  versus o grafite), relativa à existência de um par redox  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  ( $-2,0 \text{ V vs, Li}^0$ ) que permite intercalação de  $\text{Li}^+$  sem a redução a  $\text{Li}^0$  dendrítico (GRIFFITH *et al.*, 2021). Por conta destes esforços em pesquisa e desenvolvimento, muitos destes ânodos compõem baterias comerciais, como é o caso do  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (DU *et al.*, 2022). Contudo, problemas com geração excessiva de gases ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) provenientes da decomposição do eletrólito orgânico na interface anodo/eletrólito

(KUMAGAI *et al.*, 1999), tem levado a pesquisa por novas composições de ânodo, como o  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  (GRIFFITH *et al.*, 2021).

O sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  apresenta diversos compostos termodinamicamente estáveis, como apresentado na Figura 27, que ilustra o diagrama de fases (temperatura vs. composição) pertinente ao sistema (CHOI *et al.*, 2017). As principais fases neste sistema são  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$  ( $\text{TiO}_2 + 12 \text{Nb}_2\text{O}_5$ ),  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  ( $2 \text{TiO}_2 + 5 \text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ortorrômbica e monoclínica e  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  ( $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ), que se trata de uma solução sólida de  $\text{Nb}^{5+}$  na estrutura monoclínica (CHOI *et al.*, 2017; GRIFFITH *et al.*, 2017) mostraram que a reação em estado sólido entre quantidades molares iguais de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  segue a ordem:  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29} \rightarrow \text{TiNb}_2\text{O}_7$ , sendo que o tratamento térmico a  $1200^\circ\text{C}$  por 20 h permitiu seletividade máxima para  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  superior a 90% em massa.

Figura 27. Diagrama de fases para o sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ .

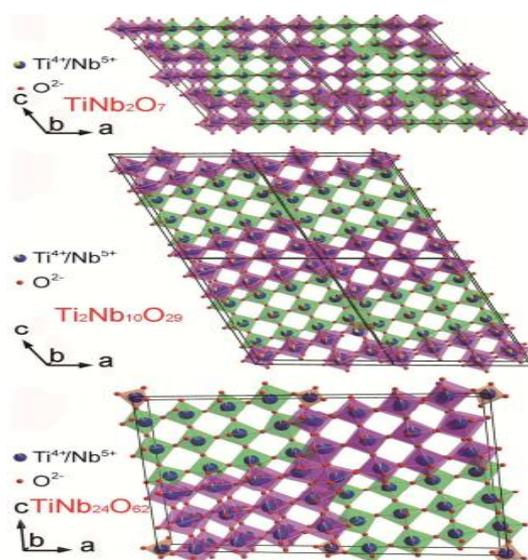


Fonte: Adaptado de: (CHOI *et al.*, 2017).

Tais fases, conhecidas por fases Wadsley-Roth (Figura 28), são caracterizadas pela existência de pequenos blocos de octaedros nas dimensões a e c, com extensão infinita na direção b, conectados

entre si pela junção de arestas de octaedros. Tais estruturas são também conhecidas como estruturas distorcidas (shear structure).

Figura 28. Projeção das estruturas dos três principais compostos do sistema  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , evidenciando os blocos  $(n \times m)_\infty$ , conectados entre si por arestas de octaedros, também conhecidos como fases Wadsley-Roth.



Fonte: Adaptado de: (GRIFFITH *et al.*, 2017).

Cada polimorfo apresenta uma dimensão diferente, reportada em quantidades de octaedros  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$ ) ao longo dos eixos a e b, como ilustra a tabela 8, que relaciona as diferentes estruturas com as dimensões de seus blocos e suas capacidades de carga volumétrica e mássica.

Tabela 8. Parâmetros das fases do sistema  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . O parâmetro n equivale à quantidade de elétrons trocada por fórmula.

materiais	tipo de bloco	n	densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )	capacidade gravimétrica teórica [ $\text{mAh g}^{-1}$ ]	capacidade volumétrica teórica [ $\text{mAh cm}^{-3}$ ]
$\text{TiNb}_2\text{O}_7$	$(3 \times 3)_\infty$	5	4.328	387.6	1677.5
$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$	$(4 \times 3)_\infty$	22	4.541	396.0	1798.2
$\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$	$(3 \times 4)_\infty$	49	4.535	401.7	1821.7

Fonte: adaptado de: (GRIFFITH *et al.*, 2017).

Nestes casos, a condutividade elétrica extrínseca do ânodo é aumentada por formação de composto com carbono grafítico (YANG; ZHAO, 2021). A literatura tratando deste tema é bastante extensa, podendo ser encontradas revisões bastante completas tanto sobre a aplicação de TiO<sub>2</sub> puro (GORIPARTI *et al.*, 2018; GRIFFITH *et al.*, 2018; XIA *et al.*, 2022; DING *et al.*, 2020; PAUL *et al.*, 2022; XIA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2022), quanto na forma de óxido misto com Li (ZHANG *et al.*, 2022; YI; YANG; XIE, 2015; SANDHYA; JOHN; GOURI, 2014; ZHAO *et al.*, 2015).

Uma das principais vantagens dos ânodos cerâmicos é o fato de que o processo de carga/descarga de íons Li<sup>+</sup> se dá com limitada variação nas dimensões da célula unitária. Isso permite uma maior conservação da integridade mecânica do ânodo ao longo dos ciclos de carga e descarga, essenciais em uma bateria que se pretende de longa duração, capaz de apresentar boa performance ao longo de vários ciclos de carga e recarga. Essas condições tendem a ser observadas, sobretudo se há minimização das dimensões das partículas ou as mesmas são sintetizadas em forma de lamelas nanoporosas 2D, onde os octaedros TiO<sub>6</sub> encontram-se empacotados de maneira mais relaxada, permitindo, portanto, intercalação mais fácil dos íons Li<sup>+</sup> na estrutura (ZHAO *et al.*, 2022). Outra alternativa para a obtenção de uma estrutura mais relaxada, com maiores distâncias entre as unidades octaédricas TiO<sub>6</sub> consiste na adição de lítio ao TiO<sub>2</sub>, *durante* a etapa de síntese do ânodo. Do processo de investigação deste conceito surgiu o Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, que possui excelentes características tais como alta capacidade de carga e mínima variação de parâmetros de célula em função da (de) intercalação de íons de Li<sup>+</sup>. Tais características têm possibilitado sua aplicação prática em baterias íon lítio para veículos elétricos (TOSHIBA-GLOBAL, 2024). Contudo, o principal problema deste ânodo reside na sua baixa condutividade eletrônica (menor que 10<sup>-13</sup> S cm<sup>-1</sup>) (ZHAO *et al.*, 2022), devido à maior distância entre os íons Ti<sup>4+</sup> (o que minimiza formação de banda de estados 3d) e à sua configuração d<sup>0</sup>, além da já mencionada maior reatividade superficial face à decomposição do eletrólito (KUMAGAI *et al.*, 1999).

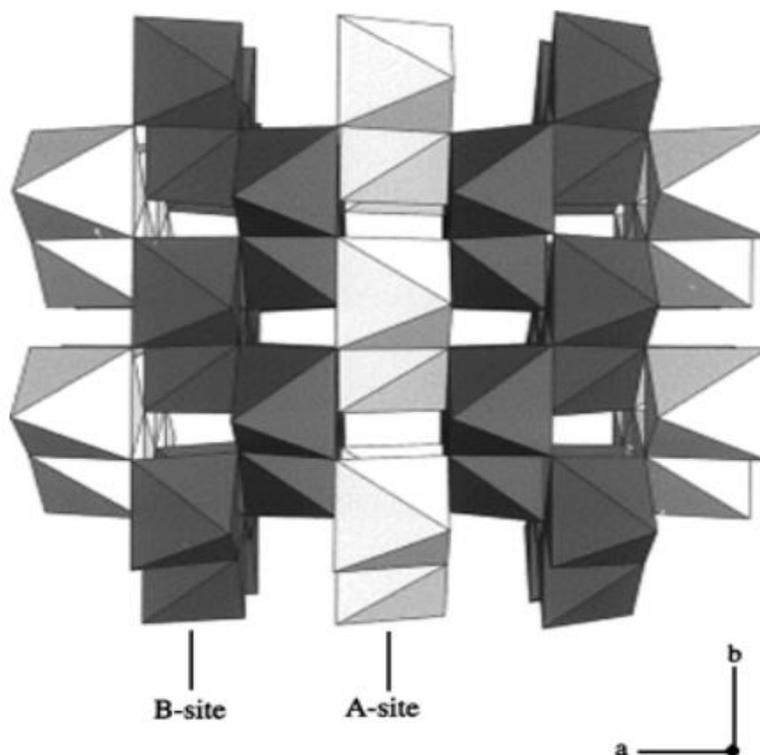
Por outro lado, embora aparentemente menos favorável que o Ti, devido à sua massa e custo mais elevados, o nióbio apresenta a possibilidade de sofrer redução de Nb<sup>5+</sup> a Nb<sup>3+</sup>, quando da intercalação com íons de Li<sup>+</sup>, o que lhe confere maior capacidade de carga teórica (403,4 mA h, *versus* 335,6 mA h do TiO<sub>2</sub>, vide Tabela 2, página 16). Além disso, os estados 4d do Nb, mais deslocalizados que os 3d do Ti, podem conferir maior condutividade ao material, contanto que haja dopagem do tipo n, que pode ser observada por exemplo, quando Li<sup>+</sup> está presente na estrutura e provoca redução local no estado de oxidação formal do Nb (GRIFFITH *et al.*, 2019). Segundo Griffith e col, essas características “mais que compensam” essa diferença de massas com uma maior capacidade de carga teórica (GRIFFITH *et al.*, 2019). Nestes materiais, a redução a Li<sub>3</sub>Ti<sup>III</sup>Nb<sup>IV</sup><sub>2</sub>O<sub>7</sub> ocorre a 1,4 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>),

com capacidade teórica de carga de  $232.6 \text{ mAh g}^{-1}$ ; enquanto a redução a  $\text{Li}_5\text{Ti}^{\text{III}}\text{Nb}^{\text{III}}_2\text{O}_7$  ocorre a uma capacidade teórica de carga de  $387.7 \text{ mAh g}^{-1}$ . Em geral, estes óxidos mistos contendo nióbio apresentam majoritariamente estrutura tridimensional do tipo  $\text{ReO}_3$  com unidades  $\text{NbO}_6$  conectadas entre si por vértices e com amplos interstícios entre os octaedros de  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Nb}$  e  $\text{Ti}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ , etc), fornecendo canais por onde a difusão de íons de  $\text{Li}^+$  pode ser facilitada, o que contribui para suas altas condutividades iônicas (GRIFFITH *et al.*, 2021). Recentemente, grupos de pesquisa reportaram resultados sobre óxidos mistos de NbW ( $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$  and  $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ ) (GRIFFITH *et al.*, 2018) e NiNb ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) (XIA *et al.*, 2022) que apresentaram elevada velocidade de recarga, que foi atribuída à potencial presença de diversos pares redox na estrutura cristalina, à reduzida variação volumétrica durante ciclos de carga/descarga e à presença de canais intersticiais por onde o íon de  $\text{Li}^+$  possa migrar pelo ânodo (GRIFFITH *et al.*, 2018).

### 3.9.2 SISTEMA $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -NiO

O nióbio pode formar óxidos mistos com alguns íons metálicos divalentes de transição ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ), uma estrutura ortorrômbica denominada columbita, sendo essa inclusive uma forma natural de ocorrência do nióbio, a saber, na forma de columbitas de fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_6$  (~50% a 67%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ( $A = \text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$ ;  $B = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ) (GASIK, 2013), como mencionado anteriormente. O tântalo, elemento do mesmo grupo 5, tende também a formar estruturas similares à columbita, contudo apresentando forma tetragonal (tantalita). Nas columbitas, as formas octaédricas  $\text{AO}_6$  e  $\text{BO}_6$  arranjam-se de modo a formar cadeias em zig-zag de octaedros conectados por lados (PULLAR, 2009). Tais cadeias conectam-se entre si por vértices, na ordem  $\text{AO}_6\text{-BO}_6\text{-BO}_6\text{-AO}_6$  (unidades de repetição ABBABB), como ilustrado na figura 29.

Figura 29. Estrutura  $AB_2O_6$  da columbita, evidenciando o arranjo de cadeias em zigzag de octaedros  $AO_6$  (claros) e  $BO_6$  (escuros), conectadas entre si por vértices, na sequência ABBABB.



Fonte: Adaptado de: (PULLAR, 2009).

A prevalência da fase columbita é bastante generalizada, bastando que os íons nos sítios A sejam cátions bivalentes com raios iônicos abaixo de  $1,0 \text{ \AA}$ . Neste caso, temos columbitas de  $Ca^{2+}$  ( $1,00 \text{ \AA}$ ),  $Cd^{2+}$  ( $0,95 \text{ \AA}$ ),  $Cu^{2+}$  ( $0,91 \text{ \AA}$ ),  $Zn^{2+}$  ( $0,74 \text{ \AA}$ ),  $Mg^{2+}$  ( $0,72 \text{ \AA}$ ),  $Ni^{2+}$  ( $0,69 \text{ \AA}$ ),  $Mn^{2+}$  ( $0,67 \text{ \AA}$ ),  $Co^{2+}$  ( $0,65 \text{ \AA}$ ),  $Fe^{2+}$  ( $0,61 \text{ \AA}$ ) (PULLAR, 2009). O referido arranjo é ortorrômbico na maioria dos casos. Apesar de virem sendo consideradas já há algum tempo como materiais dielétricos para usos em telecomunicações, devido às suas características dielétricas e à sua facilidade de síntese, o aproveitamento de seus canais intersticiais amplos e retilíneos para intercalação de íon de lítio, no contexto do seu uso como promissores materiais de ânodo em baterias íon-lítio, também tem sido considerado por alguns autores. De la Cruz e col. (MARTÍNEZ DE LA CRUZ *et al.*, 1999) estudaram a intercalação eletroquímica de columbitas de nióbio contendo (Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd) e observaram lenta e gradual amorfização da estrutura cristalina durante processo de inserção de Li, exceto para  $CuNb_2O_6$  que apresentou rápida e total amorfização do material, indicando formação irreversível de uma fase litiada naquele material. Dentre os materiais utilizados, os que apresentaram maior capacidade de carga foram  $NiNb_2O_6$  e  $CuNb_2O_6$  ( $Li_{2,3}NiNb_2O_6$  e  $Li_3NiNb_2O_6$ ). Li e col. (LI *et al.*, 2021) estudaram  $CuNb_2O_6$ , calcinados a  $900^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  e reportaram excelente retenção da capacidade de carga  $154.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,

a uma corrente de  $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  e retenção de 90.3% na capacidade de carga a  $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ , mesmo após 1000 ciclos. Parte da irreversibilidade neste sistema pode ser explicada pela formação de  $\text{Li}_3\text{NbO}_8$  - a fase eletroquimicamente ativa - e  $\text{Cu}^0$ , que confere maior condutividade elétrica ao material, o que não deixa de ser um ótimo conceito, na opinião desta autora, a ser considerado em futuros trabalhos de desenvolvimento de eletrodos cerâmicos ((LI *et al.*, 2021; CHENG *et al.*, 2023), Reddu e Varadaraju (MUNNANGI; VARADARAJU, 2011) estudaram o comportamento de inserção de  $\text{Li}^+$  em columbitas de Mg, Ca e de Li ( $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ). Dentre os materiais investigados,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  teve o melhor comportamento, apresentando estabilidade estrutural e intercalação reversível de Li sob inserção de lítio de até  $2.0\text{Li}/\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . Os eletrodos apresentaram capacidade inicial de  $234 \text{ mAh g}^{-1}$ , que, entretanto, diminuiu para apenas  $45 \text{ mAh g}^{-1}$  após ciclagem. Os autores melhoraram essas características sintetizando  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  nanocristalino. Samarasingha e col. (SAMARASINGHA; THOMAS; FJELLVÅG, 2015) estudaram o comportamento eletroquímico de  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e de  $\text{CrNb}_2\text{O}_6$ , com estruturas de columbita e rutilo, respectivamente. Os autores observaram que a carga cai pela metade após o primeiro ciclo, indicando intercalação irreversível do metal alcalino nas estruturas consideradas. Em trabalho mais recente, da Silva e col. (SILVA *et al.*, 2023) estudaram a estrutura e atividade eletroquímica para inserção de Li em  $\text{CaMnNb}_2\text{O}_6$  (CMNO) sintetizada por via hidrotérmica a partir de soluções alcalinas (MOH, onde  $M = \text{Li}, \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ). Dentre todas as amostras, a CMNO-Na foi a que apresentou melhor integridade estrutural, com retenção de carga de 64%, capacidade específica de  $182 \text{ mA h g}^{-1}$  após 200 ciclos. Neste aspecto, Xia e colaboradores (XIA *et al.*, 2022) demonstraram que o  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  ortorrômbico reúne características positivas, tais como alta capacidade de carga ( $244 \text{ mA h g}^{-1}$ , a  $0,5 \text{ C}$ ), e retenção de capacidade de carga de 81%, mesmo após 20000 ciclos. A presença de apenas um tipo de cavidade disponível à inserção de  $\text{Li}^+$  leva a um *plateau* único de carga em  $1,6 \text{ V}$ - $1,7 \text{ V}$  em ciclos de carga/descarga. Foi demonstrado que a fase ortorrômbica de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  pode ser obtida por métodos alternativos, tais como pela via mecanoquímica ou cristalização a partir do sal fundido (DE LUNA; BENSALAH, 2022; ZHAO *et al.*, 2023).

### 3.10 DOPAGEM DE MATERIAIS DE ELETRODO

A baixa condutividade iônica e elétrica nos eletrodos cerâmicos para baterias é o principal entrave à sua utilização mais generalizada. Para maximizar a condutividade iônica, materiais com estrutura intersticial apropriada e tamanhos médios de partículas pequenas são considerados. Contudo, a condutividade eletrônica intrínseca deve ser aumentada pela introdução de defeitos de oxigênio (PATIL; PHATTEPUR; KISHORE, 2019; LIU *et al.*, 2023), ou substituição por elementos não-metálicos (ZHANG *et al.*, 2019; BAYHAN *et al.*, 2021) inserção de metais de transição d (GAO *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2023) ou mesmo lantanídeos (La, Ce, Tb) (KHAREL *et al.*, 2018; TOBALDI *et al.*,

2019; XIONG *et al.*, 2022; XIA *et al.*, 2023; YANG *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2016).

Dentre estes estudos, os resultados mais promissores têm sido no uso de lantanídeos em materiais anódicos (XIONG *et al.*, 2022; XIA *et al.*, 2023; YANG *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2016). Os elementos lantanídeos são, do ponto de vista eletrônico, caracterizados pela presença de orbitais 4f que são progressivamente preenchidos à medida em que aumenta o número atômico do elemento, de La a Lu. Se, nos íons actinídeos, o estado 5f é relativamente deslocalizado e, dessa forma tem alguma participação na química daqueles elementos, os estados 4f nos lantanídeos são bastante localizados, não se estendendo além dos núcleos [Xe], por conta da forte interação com os núcleos massivos daqueles elementos (ATKINS *et al.*, 2010). No contexto de óxidos sólidos, pode-se, portanto, esperar a formação de bandas formadas essencialmente por orbitais O 2p (bandas de valência), com alguma possibilidade de formação de bandas 4f 5d 6s algo localizadas, mas parcialmente preenchidas, conferindo aos seus óxidos caráter semicondutor. Neste aspecto, foi observado que é formada banda de estados 4f próxima à banda de condução em óxidos metálicos dopados com lantanídeos (ZHAO; QINGJU, 2008; WEIGUANG *et al.*, 2012) onde o mesmo tende a ocupar sítios octaédricos (GHIGNA; SPEGHINI; BETTINELLI, 2007) ou sítios intersticiais aos octaedros MO<sub>6</sub> (M = Nb) (PIN *et al.*, 2012; GHIGNA *et al.*, 2010). Nesta dissertação, os objetivos da adição do lantanídeo são: (i) de induzir a formação de bandas de estados parcialmente preenchidas (via indução de defeitos de oxigênio ou alteração da estrutura) e (ii) estabilizar a estrutura do tipo ReO<sub>3</sub> do material via inserção de íons lantanídeos em uma fração dos sítios intersticiais, potencialmente minimizando o efeito de distorção da estrutura por intercalação de Li<sup>+</sup>. Xia e colaboradores mostraram que a adição de pequenas quantidades de lantanídeos tende a aumentar a estabilidade em cátodos de LiCoO<sub>2</sub> (XIA *et al.*, 2023). Um autor homônimo (XIA *et al.*, 2018) mostrou que a adição de lantanídeos a ânodos de Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> leva a melhoras significativas na performance eletroquímica, sendo que Yb<sup>3+</sup> foi o dopante mais efetivo nesse aspecto. Os autores atribuíram esse efeito ao lantanídeo que induz distorção geométrica e defeitos de oxigênio na rede cristalina. Os lantanídeos têm sido propostos como importantes agentes de modificação tanto geométrica quanto eletrônica em materiais de eletrodo para baterias de tipo ion metálico (ZHAO *et al.*, 2019).

Neste contexto, o presente trabalho de pesquisa trata da síntese e caracterização estrutural/eletroquímica de óxidos mistos a base de Nb com elementos lantanídeos, para potencial uso como ânodos de baterias do tipo íon-metal. Dentre os lantanídeos, La e Ce foram escolhidos prioritariamente devido a seus elevados raios iônicos (La<sup>3+</sup>: 1,06 Å, Ce<sup>4+</sup>: 0,097 Å, Ce<sup>3+</sup>: 1,14 Å), e no caso do Ce, devido à possibilidade da participação do par Ce<sup>3+/4+</sup> no comportamento eletroquímico do NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

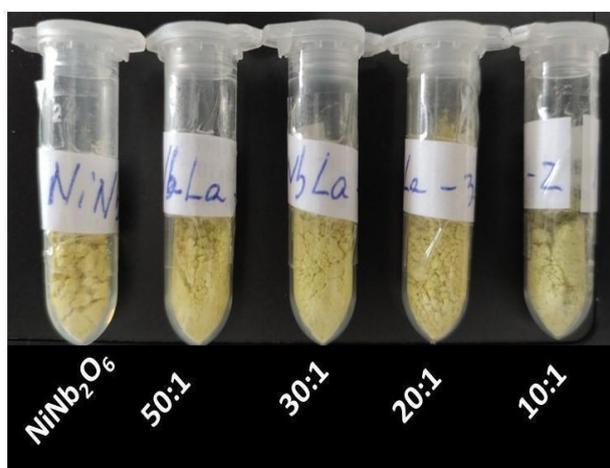
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS ÂNÓDICOS

#### 4.1.1 SÍNTESE DOS NIOBATOS DE NIQUEL ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) DOPADOS COM ÍONS $\text{La}^{3+}$ e $\text{Ce}^{4+}$

Duas séries de ânodos de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  com diferentes quantidades de íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  foram sintetizadas por um método de química de estado sólido. As amostras sintetizadas (mostradas na Figura 30 a e b abaixo), trata-se de pós amarelo-esverdeado que tendem a mudar levemente a coloração em função da presença do lantanídeo.

Figura 30. Amostras de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dopadas com  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  (a e b, respectivamente).



(a)

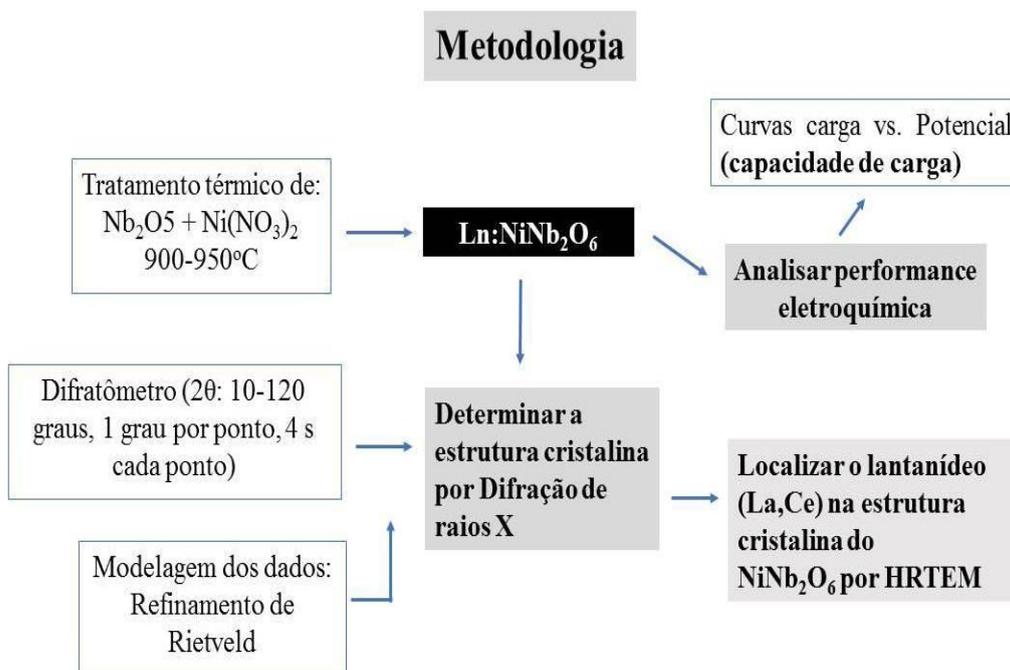


(b)

Fonte: Elaborado pela autora.

Por este método (representado esquematicamente na Figura 31), quantidades apropriadas de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Aldrich, p.e.  $136,7^\circ\text{C}$ ),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (CBMM) foram pesadas juntamente com  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (99%, Millipore, p.e.  $126^\circ\text{C}$ ),  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (97%, Dinâmica, p.e.  $>200^\circ\text{C}$ ). Essas quantidades foram adicionadas de tal forma que a proporção estequiométrica Nb:Ni fosse de 2:1. Quanto aos teores de lantanídeos, os mesmos foram adicionados em quantidades tais que as relações molares Nb:Ln fossem de 10:1, 20:1, 30:1 e 50:1. As quantidades experimentais utilizadas em cada uma destas formulações são apresentadas na Tabela 9. Fez-se uma suspensão destas misturas em etanol e após maceração intensa desta mistura com um pistilo em um almofariz, a mistura foi seca por 12 h em estufa a  $90^\circ\text{C}$ . Posteriormente a mistura já seca foi macerada e tratada termicamente a  $900^\circ\text{C}$  e  $950^\circ\text{C}$  em forno mufla por períodos de 12h cada tratamento, intercalados por uma etapa de maceração entre os dois tratamentos.

Figura 31. Esquema experimental utilizado neste trabalho.



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 9. Quantidades utilizadas na síntese dos  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dopados com La e Ce. Quantidades calculadas para a síntese de 8 g de produto final.

Material	Relação molar			Massas de reagentes (gramas)		
	Ni	Nb	Ln	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Reagente Ln
$\text{NiNb}_2\text{O}_6$	1	2	0	6,832	6,2451	0
Nb:La 50:1	1	2	0,04	6,7037	6,1278	0,3993
Nb:La 30:1	1	2	0,0667	6,6208	6,0521	0,6573
Nb:La 20:1	1	2	0,1	6,5200	5,9599	0,9709
Nb:La 10:1	1	2	0,2	5,6997	6,2353	1,8570
Nb:Ce 50:1	1	2	0,04	6,12133	6,6966	0,50499
Nb: Ce 30:1	1	2	0,0667	6,0415	6,6093	0,8307
Nb:Ce 20:1	1	2	0,1	5,9446	6,5023	1,2260
Nb:Ce 10:1	1	2	0,2	5,6717	6,2047	2,3395

Fonte: Elaborado pela autora.

## 4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A estrutura cristalina das fases presentes nas amostras foi caracterizada por difratometria de Raios X utilizando um difratômetro PANalytical X'Pert PRO, operado pelo Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará (LRX-UFCE) e equipado com ânodo de Co (radiação  $K\alpha$  1.789010 Å), operando a 40 kV e 40 mA. Difratogramas foram obtidos com  $10^\circ < 2\theta < 119^\circ$ ; 0,013° por passo, 150 min. por ponto. Para a análise das possíveis fases presentes nas amostras, foi utilizado o programa Highscore Plus (versão 3.0). As fichas de informações cristalográficas (CIF's) referentes a tais fases foram encontradas na biblioteca do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database - ICSD). Para a análise de tamanho médio de partículas e microdeformação, foi utilizado como padrão de

alargamento do equipamento um difratograma obtido da amostra de LaB<sub>6</sub> (NIST SRM 660b). A variação das larguras à meia altura (FWHM) obtidas deste difratograma do padrão foi utilizada para extrair a contribuição do equipamento para as FWHM obtidas nos difratogramas experimentais, modelando o FWHM com a função de Caglioti (CAGLIOTI; PAOLETTI; RICCI, 1958), (eq. 17).

$$(\text{FWHM})^2 = U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W \quad 17$$

Com isso, os valores de tamanho de cristalito e de microdeformação foram estimados utilizando-se, em forma comparativa, a fórmula de Scherrer, os métodos gráficos de Williamson-Hall, Size-Strain e Halder Wagner.

As estruturas foram refinadas utilizando o método de Rietveld com o aplicativo GSAS (TOBY; VON DREELE, 2013). Neste caso, foram refinados os diversos parâmetros na seguinte sequência, seguida do número de iterações utilizados em cada ciclo):

- deslocamento da amostra e frações fásicas (3 iterações);
- parâmetros de rede (10 iterações);
- parâmetros (instrumentais) referentes à equação que ajusta os picos tanto as contribuições gaussianas (parâmetros de Caglioti) V, W, quanto a contribuição Lorentziana X, Y. O parâmetro de assimetria axial SH/L também foi ajustado;
- posições atômicas e parâmetros térmicos (modelo isotrópico) (10 iterações);
- linha de base (utilizando polinômio de ordem 15) (10 iterações).

#### **4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X DISPERSIVOS**

Os estudos de HRTEM e EDS foram realizados em um microscópio JEOL JEM 2100F, situado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução / Centro de Caracterização Avançada para a Indústria do Petróleo (LaMAR-CAIPE), dirigido pelo Prof. Yutao Xing, no Instituto de Física da UFF, Câmpus Niterói. O referido microscópio opera em 200 kV, com magnificação de 400000x. Quanto às medidas de EDS, foram consideradas as bordas K do Ni, L do Nb, L do La e Ce, em resolução espacial.

## 4.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas de carga/descarga galvanostática, referentes à performance dos niobatos, foram feitas em colaboração com o Prof. Vitor Martins, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os eletrodos foram preparados misturando 225 mg do material ativo, 12,5 mg de Negro de carbono (Timcal C65) e 12,5 mg de fluoreto de polivinilideno (PVDF) em 0,5 mL de N-Metil-2-pyrrolidona (NMP) com a agitação por moinho de bolas de baixa intensidade por 1 h. Neste caso, a proporção mássica de material ativo: negro de carbono: PVDF foi de 90:5:5. A tinta formada por esta mistura foi espalhada em um coletor de corrente de alumínio a uma espessura de 200  $\mu\text{m}$ . Discos de 10 mm deste material foram cortados e secados ao vácuo a 80°C durante a noite, antes da pesagem. Meias-células com contra-eletrodos de lítio metálico foram montadas em uma célula-moeda 2032 com separador de fibra de vidro e 1 mol L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> em carbonato de etileno (EC) e carbonato de dimetila (DMC) em proporções molares de (1:1) como eletrólito, em uma glovebox preenchida com Ar (teores de H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> menores que 1 ppm). Os experimentos de carga/descarga galvanostática foram feitos sobre os eletrodos que foram previamente submetidos a um programa de potenciais, que variaram entre 1 V e 3 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>), de tal maneira que foi alcançada a carga de Li<sup>+</sup> de saturação no eletrodo. Após este período inicial, a polaridade do eletrodo foi invertida galvanostaticamente (à corrente constante) e a quantidade de carga envolvida na desintercalação do Li<sup>+</sup> foi observada. Estes ciclos de carga e descarga do eletrodo foi repetido por dez vezes em cada corrente utilizada. Nestes experimentos, foram utilizadas as correntes de 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C, 2C, 5C, 10C e 20C (onde C corresponde à corrente teórica necessária à carga do eletrodo por 1 h (C= 236,14 mA g<sup>-1</sup>)).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE DAS SÉRIES NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> DOPADOS COM ÍONS La<sup>3+</sup> e Ce<sup>4+</sup>

As amostras cerâmicas de NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> foram sintetizadas via tratamentos térmicos de uma mistura de reagentes (descritas na seção de Metodologia). Na Tabela 10 são apresentados os resultados da síntese do NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Observa-se, pelos resultados de fluorescência de raios X, que em todas as sínteses foi alcançada a estequiometria desejada e o rendimento final ficou restrito à faixa de 93-95 %. Contudo, essa perda pode ser relacionada à perda natural de material em etapas de transferência, já que não são

esperadas perdas significativas por vaporização de material, no intervalo de temperaturas considerado.

Tabela 10. Quantidades envolvidas na síntese de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dopados com La e Ce. Quantidades reais em negrito. Relações molares experimentais (obtidas por Fluorescência de Raios X) em azul, itálico, entre parênteses.

material	Relação molar			Massas de reagentes					
	Ni	Nb	Ln	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	reagente Ln	massa final (teórica) (g)	massa final (real)	rendimento (%)
$\text{NiNb}_2\text{O}_6$	1	2 <i>(1,67)</i>	0	4.2699 <b>(4.281)</b>	3.903 <b>(3.907)</b>	0	5	4.786	95,72
Nb:La 50:1	1	2 <i>(1,96)</i>	0,04 <i>(0,046)</i>	6,7037 <b>(6.703)</b>	6,1278 <b>(6.131)</b>	0,3993 <b>(0,395)</b>	8	7.316	91,45
Nb:La 30:1	1	2 <i>(2,10)</i>	0,0667 <i>(0,063)</i>	6,6208 <b>(6.621)</b>	6,0521 <b>(6,056)</b>	0,6573 <b>(0,668)</b>	8	7.478	93,475
Nb:La 20:1	1	2 <i>(1,97)</i>	0,1 <i>(0,089)</i>	6,5200 <b>(6.518)</b>	5,9599 <b>(5.954)</b>	0,9709 <b>(0.972)</b>	8	7.754	96,925
Nb:La 10:1	1	2 <i>(2,05)</i>	0,2 <i>(0,236)</i>	6,2354 <b>(6.233)</b>	5,6997 <b>(5.693)</b>	1,8570 <b>(1.854)</b>	8	7,756	96,95
Nb:Ce 50:1	1	2 <i>(1,96)</i>	0,04 <i>(0.042)</i>	6,6966 <b>(6.695)</b>	6,1213 <b>(6.127)</b>	0,50499 <b>(0.507)</b>	8	7,694	96,175
Nb: Ce 30:1	1	2 <i>(1.749)</i>	0,0667 <i>(0.065)</i>	4.1308 <b>(4.134)</b>	3.7759 <b>(3.779)</b>	0,5191 <b>(0,519)</b>	5	4.679	93,58
Nb:Ce 20:1	1	2 <i>(1.94)</i>	0,1 <i>(0.115)</i>	4.0645 <b>(4,061)</b>	3.715 <b>(3,72)</b>	0.766 <b>(0,766)</b>	5	4,83	96,6
Nb:Ce 10:1	1	2 <i>(2.04)</i>	0,2 <i>(0.186)</i>	6,2047 <b>(6,196)</b>	5,6717 <b>(5,666)</b>	2,3395 <b>(2,3282)</b>	8	7,63	95,375

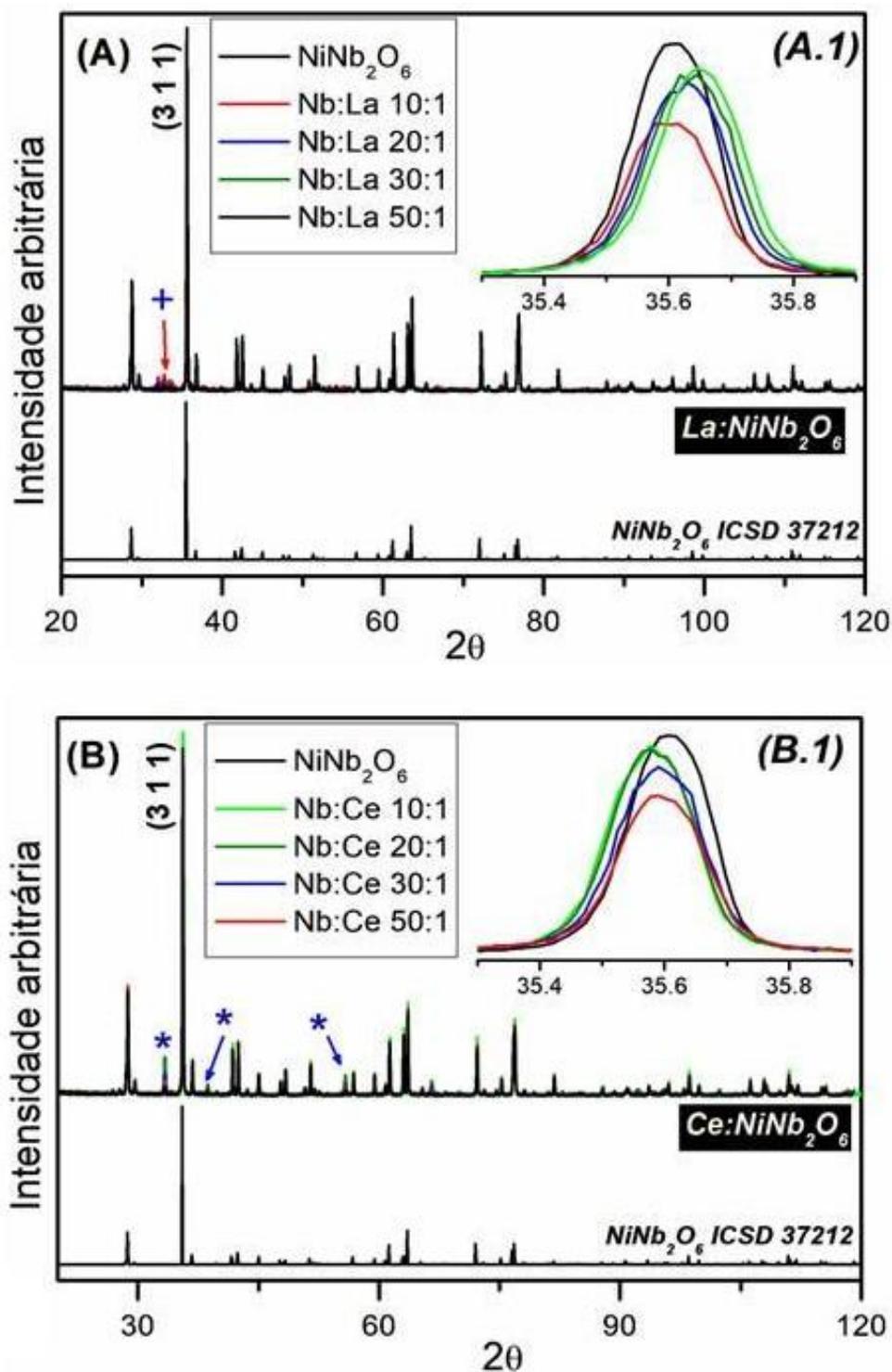
Fonte: Elaborado pela autora.

## 5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

### 5.2.1 NIOBATO DE NIQUEL ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ )

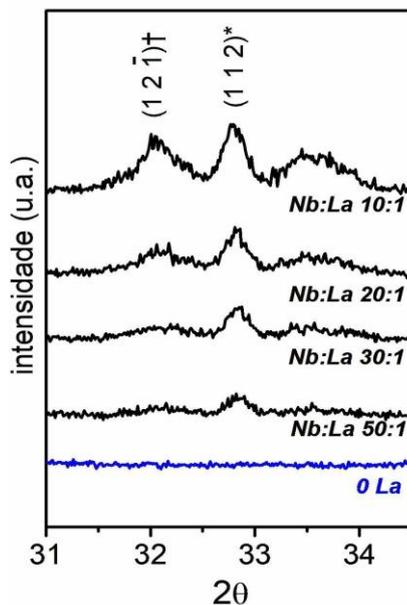
Os difratogramas das séries de amostras de niobato de níquel dopadas com La e Ce, são apresentados na figura 32 a e b, respectivamente. Observa-se que todos eles são consistentes com a formação da fase de columbita  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  ortorrômbica. Contudo, uma inspeção mais detalhada na linha de difração de maior intensidade, referente à reflexão pelos planos (3 1 1), ilustrados nos detalhes das figuras 32 a e b (figuras 32 A.1 e A.2), indicam que há deslocamentos em função dos teores de lantanídeos presentes nas amostras. Isso significa que a presença do lantanídeo provoca distorções na estrutura do  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . A estrutura da columbita é complexa, apresentando reflexões por diversos planos cristalinos, cujos picos de difração podem ser deslocados quanto às suas posições ( $2\theta$ ) e intensidades de maneiras diferentes. Por isso, uma discussão sobre possíveis efeitos distorcionais causados pela presença do lantanídeo, baseada apenas no pico mais intenso (3 1 1) não seria possível. Opta-se por tanto, nesta Dissertação, apresentar discussão quantitativa sobre este aspecto na próxima seção, em termos de resultados quantitativos obtidos a partir do refinamento de Rietveld dos difratogramas experimentais. Observa-se que a fase de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  ortorrômbica foi obtida majoritariamente em todas as amostras, com a presença das fases NiO cúbica, assim como fases contendo o lantanídeo ( $\text{LaNbO}_4$ , nas amostras dopadas com La e  $\text{CeO}_2$ , nas amostras dopadas com Ce). No caso das amostras dopadas com La, foram encontradas as fases de  $\text{LaNbO}_4$  em seus polimorfos tetragonal e monoclinico, como pode ser observado na Figura 33, que apresenta em detalhe a região dos difratogramas em que há as linhas referentes aos planos cristalinos de  $\text{LaNbO}_4$  tetragonal e monoclinico.

Figura 32. Difratogramas obtidos da série La:NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e Ce:NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> após tratamento a 950°C por 12 h, respectivamente (A) e (B), respectivamente. Detalhes do pico gerado pela reflexão pelos planos (3 1 1) (A.1 e B.1), respectivamente. Outras fases: + LaNbO<sub>4</sub>, \* CeO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 33. Difratomogramas obtidos da série La:NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> na região de ocorrência das linhas de LaNbO<sub>4</sub> (1 2 -1) monoclinico (†) e (1 1 2) tetragonal (\*).



Fonte: Elaborado pela autora.

### 5.2.2 RESULTADOS DO REFINAMENTO DE RIETVELD

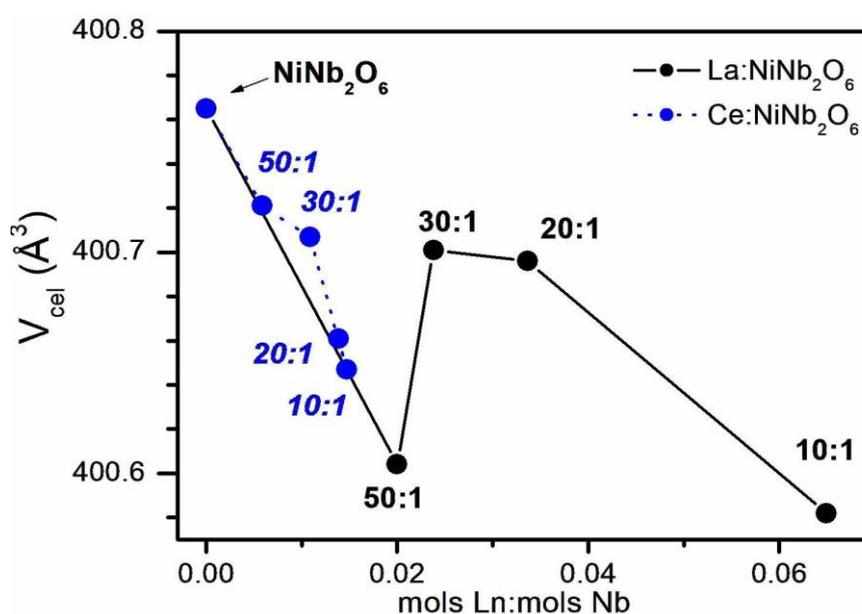
Com o objetivo de quantificar as fases observadas, assim como investigar possíveis efeitos estruturais na fase majoritária de NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, em função da presença do lantanídeo, os difratogramas foram refinados utilizando o método de Rietveld. Os resultados são apresentados resumidamente na Tabela 11 (todos os resultados numéricos oriundos do refinamento das estruturas, juntamente com os ajustes teóricos aos difratogramas experimentais são apresentados em apêndice ao final deste texto).

Observa-se que, em ambas as séries, há um óbvio aumento no teor da fase contendo o lantanídeo, indicando que, mesmo com os repetidos tratamentos térmicos, há segregação de fases. Contudo, os teores de lantanídeo diluído na fase NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, indicado na Tabela 11 em termos de proporções molares experimentais Nb:Ln, apresentam tendências interessantes. No caso da dopagem com La, obteve-se proporções Nb:Ln próximas às nominais (teóricas), indicando ampla solubilidade daquele elemento na rede de NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Entretanto, observa-se que os íons Ce<sup>4+</sup> apresentam solubilidade limitada na matriz, a julgar pelas relações Nb:Ce sensivelmente diferentes às nominais. Essa maior solubilidade dos íons La<sup>3+</sup>, em comparação o Ce<sup>4+</sup> advém da diferença esperada em termos da basicidade do oxigênio ligado a estes íons. Espera-se que o íon O<sup>2-</sup> ligado ao volumoso íon La<sup>3+</sup> (raio iônico=101 pm) seja mais eletrofílico/básico que o íon O<sup>2-</sup> ligado ao íon Ce<sup>4+</sup> (raio iônico=86 pm). Isso faz com que, durante a etapa de tratamento térmico, unidades LaOx sejam bem mais reativas e provoquem maior

inserção do íon  $\text{La}^{3+}$ , em comparação com  $\text{Ce}^{4+}$ . Como a análise de difração de raios X indicou formação de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  como fase majoritária, postula-se que estes íons lantanídeos estejam localizados nos amplos interstícios formados entre as cadeias de octaedros de  $\text{NiO}_6$  e  $\text{NbO}_6$ .

Na Figura 34, são apresentados os volumes de célula unitária referentes em função das concentrações de lantanídeos inseridas na rede de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , estimadas como indicado anteriormente. Observa-se que, com relação à dopagem com  $\text{Ce}^{4+}$ , ocorre a diminuição do volume de célula, em função da concentração de  $\text{Ce}^{4+}$  incorporado na rede. Com relação ao efeito da dopagem com  $\text{La}^{3+}$ , observa-se diminuição do volume de célula, contudo, com um comportamento mais complexo, onde as amostras 30:1 e 20:1 (Nb:La) apresentem volumes de célula em torno de  $400,7 \text{ \AA}^3$ , seguida pela amostra 10:1, que apresenta volume de célula sensivelmente menor. Confirmação destes resultados deverá ser efetuada no futuro, no intuito de se verificar se o vale em torno da relação 50:1 é efetivamente formado ou não. Contudo, destes resultados a realidade que se apresenta é que a inserção do lantanídeo contribui com a diminuição do volume de célula. Esse efeito pode ser racionalizado considerando-se que a inserção do lantanídeo na rede, provavelmente em sítios intersticiais entre os octaedros de  $\text{NiO}_6$  e de  $\text{NbO}_6$ , causa a retração da rede por efeito eletrostático atrativo em relação aos oxigênios que definem as gaiolas intersticiais.

Figura 34. Volumes de célula em função do teor de lantanídeo incorporado na rede. Proporções atômicas em cada ponto indicados na figura.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 11. Resultados numéricos do refinamento de Rietveld.

		% mássicas (Rietveld)					Matriz $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ parâmetros de célula (Å)				
Nb:Ln (teo.)		%NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (exp.)	%NiO (exp)	%LaNbO <sub>4</sub> (exp,tetrag.)	%LaNbO <sub>4</sub> (exp., mono.)	%LaNbO <sub>4</sub> (total)	Nb:Ln (exp.)†	a	b	c	V (Å <sup>3</sup> )
La	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	98,7	1,3					14.036	5.6830	5.0239	400.765
	<b>50:1</b>	97	3	0	0	0	<b>50:1</b>	14.034	5.6822	5.0233	400.604
	<b>30:1</b>	96,3	1,9	1	0,7	1,7	<b>30:0,69</b>	14.035	5.6826	5.0238	400.701
	<b>20:1</b>	94,7	2,4	1,4	1,5	2,9	<b>20:0,65</b>	14.035	5.6824	5.0239	400.696
	<b>10:1</b>	76,5	4,1	4,7	1,46	6,2	<b>10:0,53</b>	14.035	5.6818	5.0233	400.582
Ce		%NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (exp.)	%NiO (exp.)	%CeO <sub>2</sub> (exp.)				a	b	c	V(Å <sup>3</sup> )
	<b>50:1</b>	96,8	1,8	1,4		<b>50:0,29</b>	14.037	5.6822	5.0240	400.721	
	<b>30:1</b>	96,6	1,2	2,2		<b>30:0,33</b>	14.037	5.6820	5.0239	400.707	
	<b>20:1</b>	95,5	1,1	3,4		<b>20:0,29</b>	14.036	5.6817	5.0236	400.647	
	<b>10:1</b>	89,4	2,7	7,9		<b>10:0,14</b>	14.037	5.6814	5.0238	400.661	

†quantidades calculadas levando-se em consideração (i) as porcentagens mássicas da fase minoritária estimadas por refinamento de Rietveld; (ii) que o lantanídeo possa estar ou em fase cristalina segregada (LaNbO<sub>4</sub> ou CeO<sub>2</sub>) ou diluído na matriz de NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, não formando, portanto, fase amorfa indetectável no DRX.

Fonte: Elaborado pela autora.

### 5.2.3 ANÁLISE DOS TAMANHOS MÉDIOS DE CRISTALITOS

Os dados de difração de raios X coletados das amostras foram analisados com a finalidade de se obter informações sobre a microestrutura dos materiais, a saber, os tamanhos médios de partículas. Para isso, as larguras dos picos referentes à fase de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (subtraídas as larguras instrumentais) foram utilizadas, segundo os modelos de Williamson-Hall (W-H), Scherrer, Size-strain plot (SSP) e de Halder-Wagner (H-W), já descritos anteriormente na Revisão Bibliográfica, item 3.6.1.3. A Tabela 12 descreve os resultados obtidos destas análises. Deve-se mencionar que não foi encontrada linearidade com o modelo W-H anisotrópico. Contudo, os modelos que representaram bem os dados (SSP e W-H), ademais do modelo de Scherrer, mostraram que os tamanhos médios de cristalitos, ficaram em torno de 0,1  $\mu\text{m}$  (100 nm), havendo certa modulação no seu valor, em função do teor de lantanídeo no material. Esses resultados são consistentes com o método de síntese utilizado, baseado em aquecimentos por longos períodos, em altas temperaturas (900°C-950°C), o que permite o crescimento dos cristalitos.

Tabela 12. Resultados da análise do alargamento dos picos de difração.

modelo	Scherrer	SSP	H-W
amostra	$D_{\text{Scherrer}}$ (nm)	$D_{\text{SSP}}$ (nm)	$D_{\text{H-W}}$ (nm)
$\text{NiNb}_2\text{O}_6$	178.1	158.6	157.7
Nb:La (50:1)	116,7	99.27	99.1
Nb:La (30:1)	130,8	120,7	114.7
Nb:La (20:1)	136,8	133.8	133,3
Nb:La (10:1)	120	112,01	110,01
Nb:Ce (50:1)	130,1	112,8	112,7
Nb:Ce (30:1)	133	115,6	115,6
Nb:Ce (20:1)	113	95,3	
Nb:Ce (10:1)	109,6	93,6	93,5

Fonte: Elaborado pela autora.

## 5.3 ESTUDOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

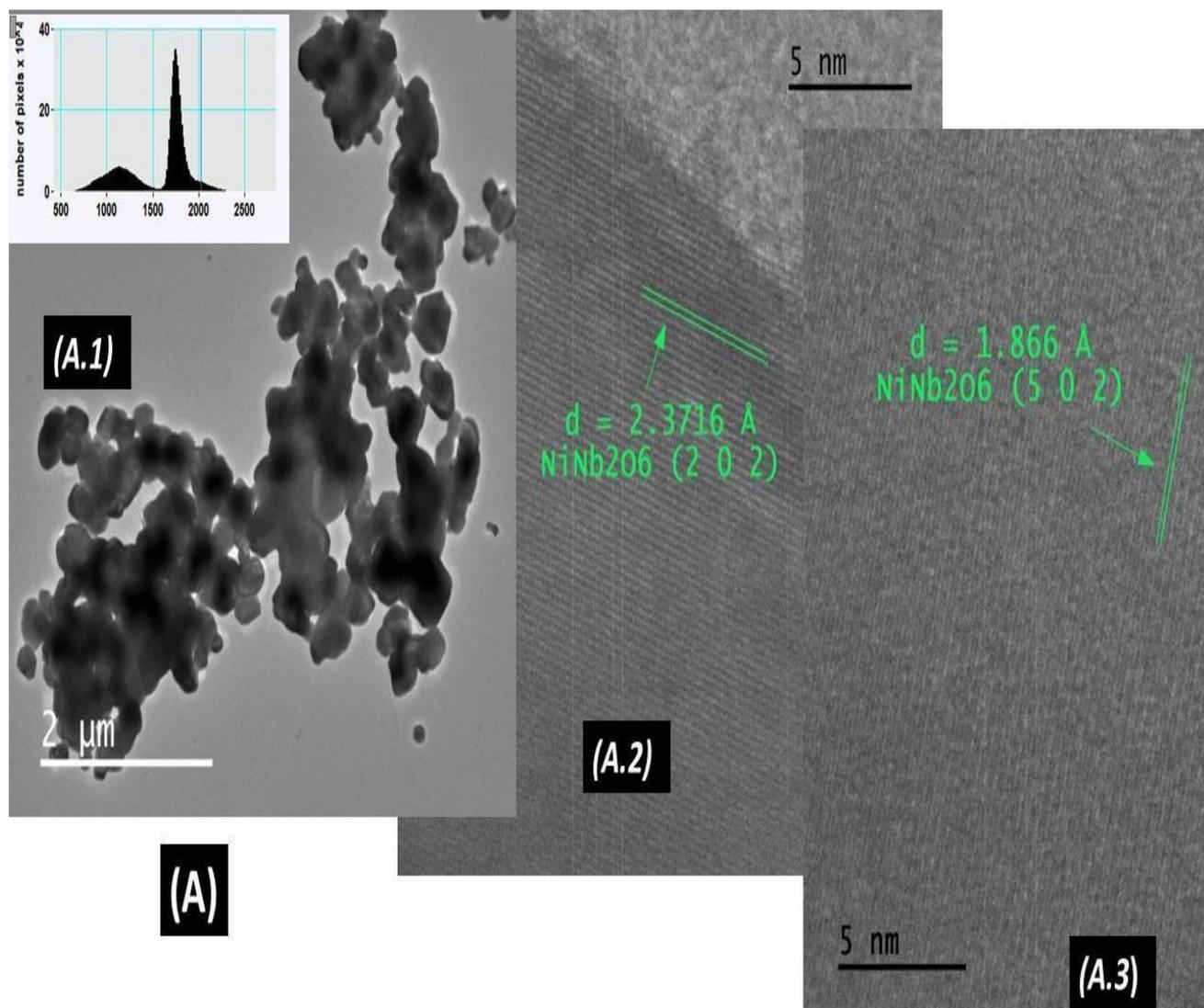
### 5.3.1 HRTEM

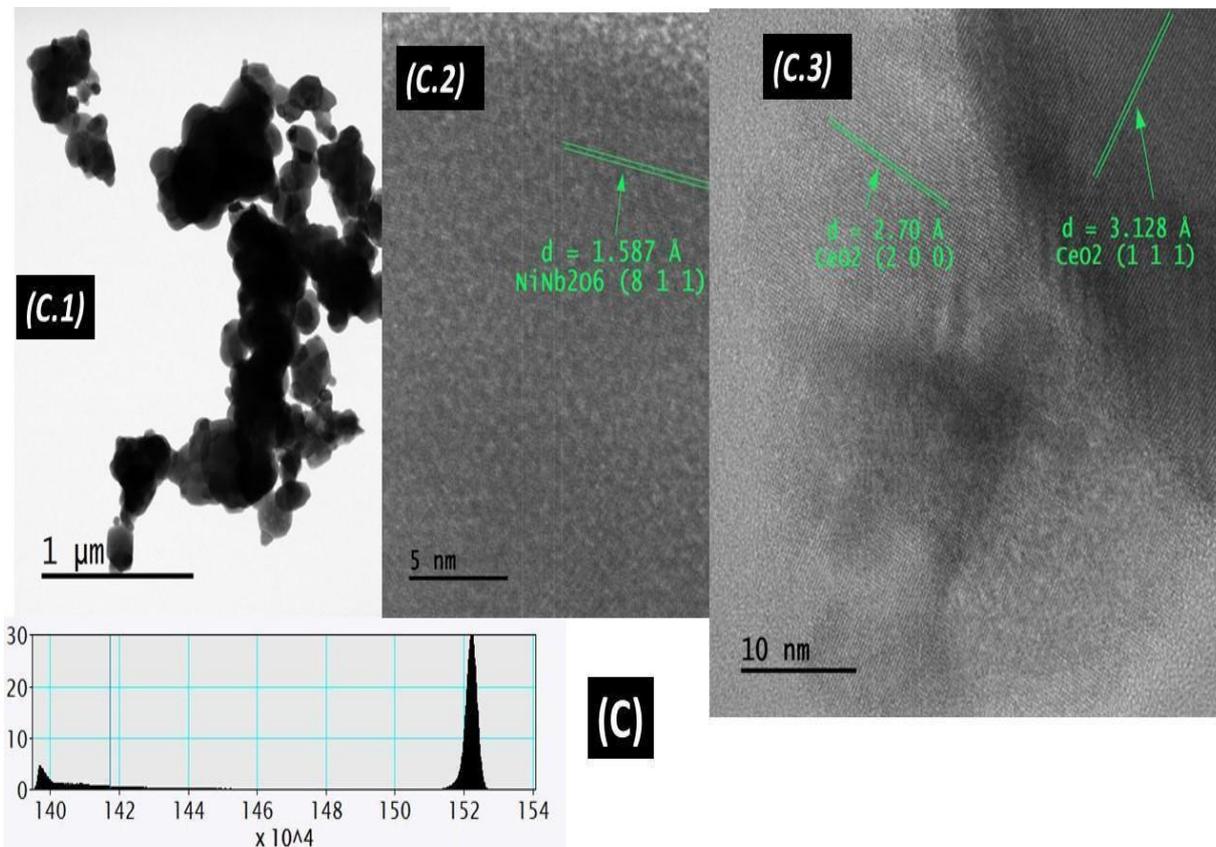
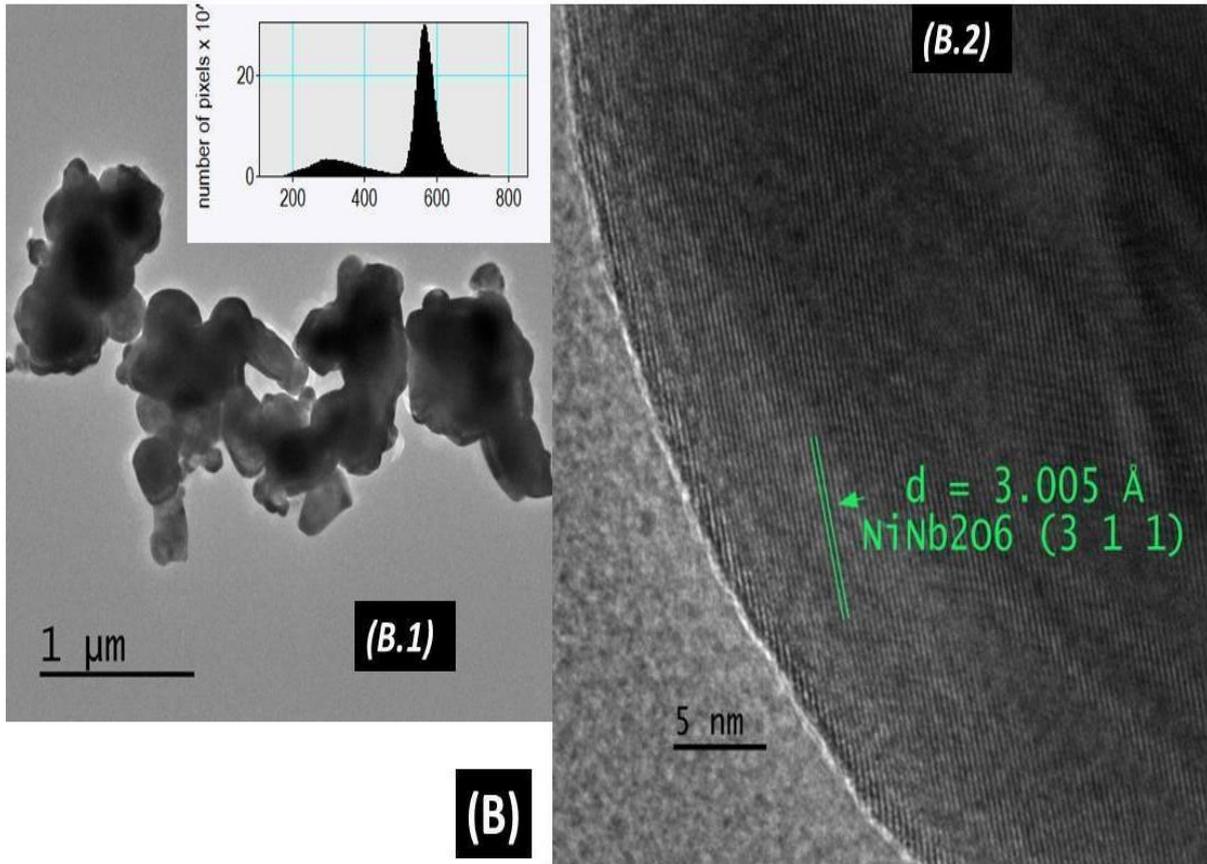
Com o objetivo de verificar a pureza física das amostras de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , assim como a distribuição de tamanhos de partícula, foi realizado um estudo por HRTEM. A Figura 35 apresenta imagens de HRTEM das amostras. Observa-se que partículas relativamente grandes, da ordem de centenas de nanômetros foram obtidas, o que já era esperado por conta do método utilizado, que envolveu tratamentos térmicos a temperaturas em torno de  $900^\circ\text{C}$ . As figuras 35 a.2 e 35 a.3 apresentam imagens de diferentes partículas localizadas na amostra de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , evidenciando os planos atômicos (2 0 2) e (5 0 2) da fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . A figura 35 b.2 apresenta imagem do  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dopado com La (à proporção atômica de Nb:La 10:1), evidenciando os planos atômicos (3 1 1) da fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . As Figuras 35 c.2 e 35 c. 3, contudo, apresentam imagens de partículas evidenciando planos atômicos não só do  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (8 1 1) (Fig. 35 c. 2) como também de  $\text{CeO}_2$  (1 1 1) e  $\text{CeO}_2$  (2 0 0) (Fig. 35 c. 3), indicando segregação de fases.

### 5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X DISPERSIVOS (EDS)

Os resultados da análise por EDS são apresentados na Figura 36. Como pode ser observado na Figura 36 a, há distribuição uniforme de Nb e Ni pelas partículas, o que é esperado desta amostra, constituída majoritariamente por  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , com traços de NiO. Contudo, nas Figuras 36 b e 36 c é mostrado que os lantanídeos (La e Ce) assumem distribuições não-uniformes, concentrando-se nas partículas menores as quais, adicionalmente, apresentam menores concentrações de Nb e Ni. Portanto, as amostras dopadas com La e Ce apresentam-se como um agregado de partículas maiores (diâmetros  $> 100$  nm) majoritariamente formadas pela fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  com alguma ocorrência de lantanídeos (provavelmente nos interstícios) e de partículas menores, com maior concentração de lantanídeos que podem formar fases intermediárias com a fase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  ou, como no caso das amostras de Ce- $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , formar a fase de  $\text{CeO}_2$  cúbico (Figura 35 c).

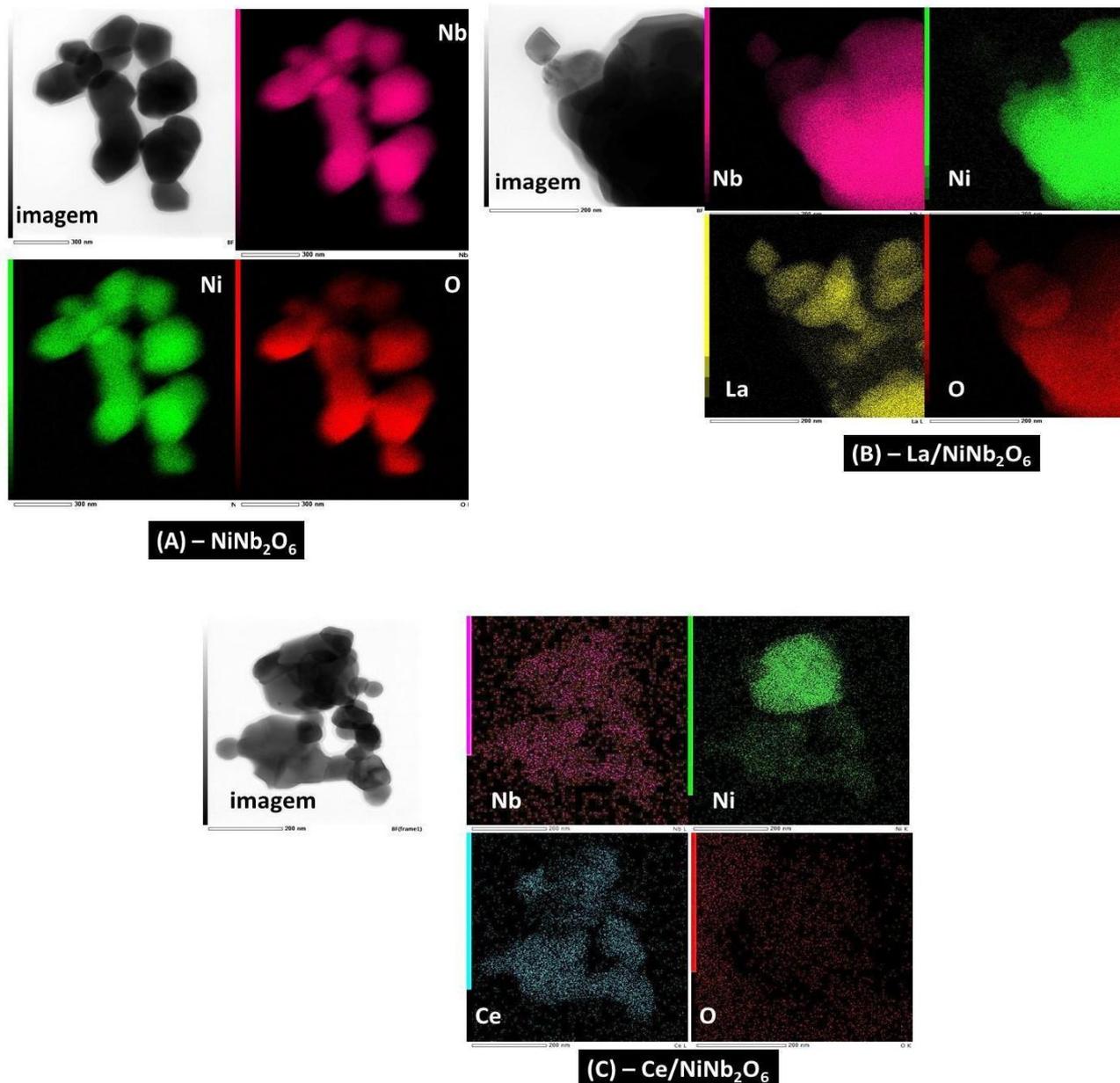
Figura 35. Imagens de HRTEM das amostras de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (A),  $\text{La-NiNb}_2\text{O}_6$  (Nb:La 10:1) (B) e  $\text{Ce-NiNb}_2\text{O}_6$  (Nb:Ce 10:1) (C).





Fonte: Elaborado pela autora

Figura 36. Imagens de especiação química por EDS das amostras de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (A),  $\text{La-NiNb}_2\text{O}_6$  (B),  $\text{Ce-NiNb}_2\text{O}_6$ . (C).



Fonte: Elaborado pela autora.

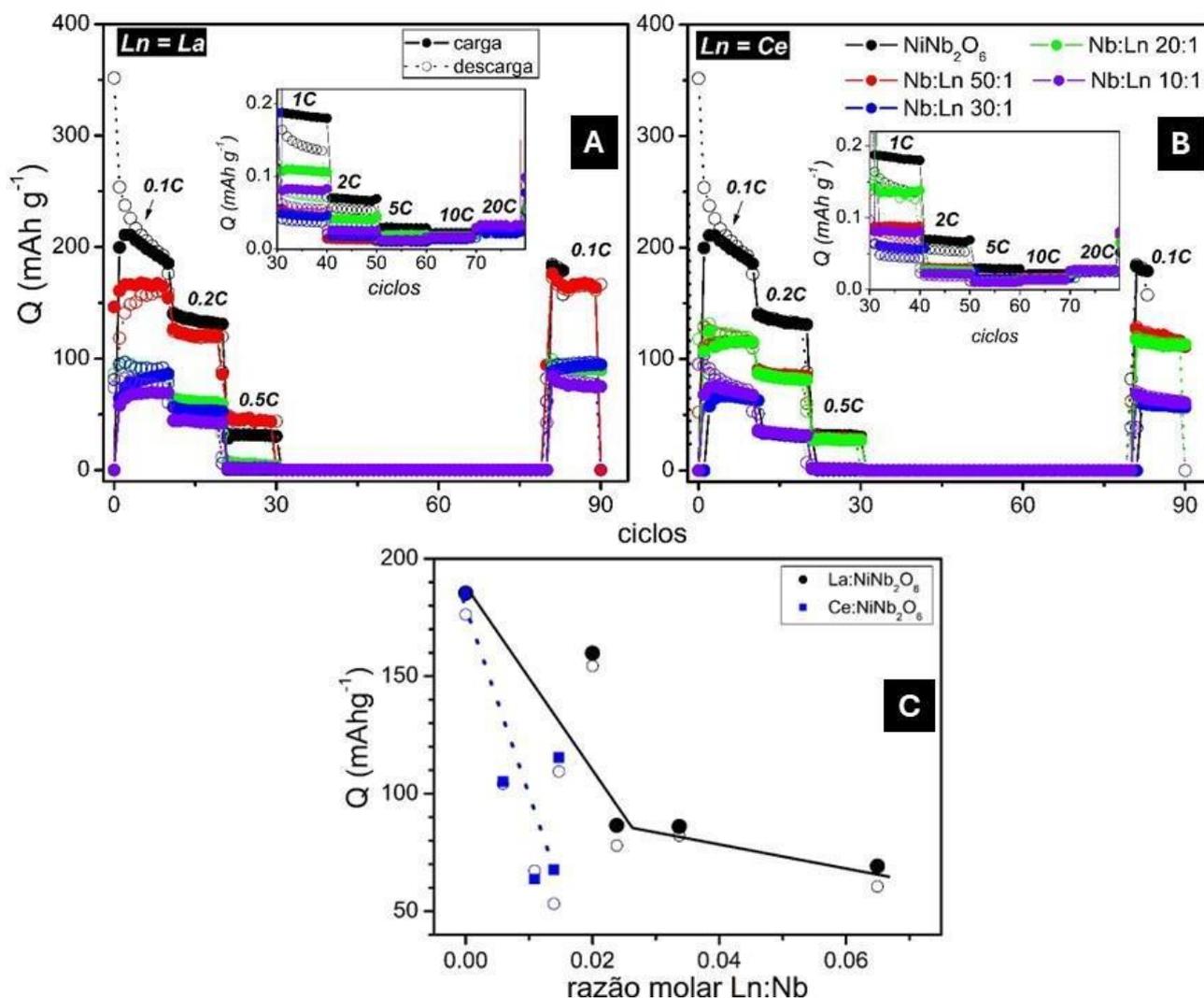
#### 5.4 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Medidas eletroquímicas de carga/descarga galvanostática foram realizadas nos niobatos de níquel. Nestes ensaios, as amostras de niobatos de níquel foram submetidas a sucessivos ciclos de carga e descarga, sob diferentes múltiplos da corrente necessária  $C$  ( $236,14 \text{ mA h g}^{-1}$ ) para carregar o ânodo em 1 h ( $0,1 C$  a  $20 C$ , depois volta a  $0,1 C$ ). Como pode ser observado na Figura 37 a e b, que apresenta os perfis de capacidade de carga, em função do número de ciclos de carga/descarga

galvanostática, inicialmente, o ânodo de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  não dopado apresenta elevada capacidade de carga e que rapidamente cai a valores em torno de  $130 \text{ mA h g}^{-1}$ , ao final dos primeiros dez ciclos a  $0,1 \text{ C}$ . Em maiores valores de corrente, entretanto, as capacidades de carga caem abruptamente, assumindo valores próximos de zero a correntes maiores que  $0,5\text{C}$ . Estes resultados divergem da literatura, que indica capacidades de carga em torno de  $100 \text{ mA h g}^{-1}$  mesmo em altas correntes, tais como  $50\text{C}$  (XIA *et al.*, 2022; DE LUNA; BENSALAH, 2022; ZHAO *et al.*, 2023). Os principais mecanismos de perda de capacidade de carga são a inserção irreversível de íons de  $\text{Li}^+$ , a destruição dos sítios de intercalação no material de ânodo e a formação de uma interface eletrólito/ânodo por conta do acúmulo de espécies provenientes da degradação do eletrólito orgânico, junto à interface com o eletrodo (YANG; ZHAO, 2021). Contudo, o fato de as capacidades de carga, em todas as amostras estudadas, serem recuperadas, a contar pelas capacidades de carga observadas na ciclagem dos eletrodos a  $0,1\text{C}$  feita ao final do experimento, mostra que o processo de diminuição da capacidade de carga em altas correntes (acima de  $0,5\text{C}$ ) não constitui processo irreversível. Estudos posteriores no sentido de se investigar esse comportamento nestes materiais deverão ser efetuados.

Com relação à amostra dopada com La, na proporção atômica de Nb:La 50:1 (Figura 37 a), foram obtidas cargas iniciais significativamente menores que na amostra não dopada, em um padrão que foi seguido ao longo de todas as correntes empregadas (de  $0,1 \text{ C}$  a  $20 \text{ C}$ ). Capacidades de carga menores foram obtidas, em função da concentração de La na amostra. Comportamento similar foi observado também na amostra dopada com  $\text{Ce}^{4+}$  sendo que as capacidades de carga decrescem também em função da concentração nominal de  $\text{Ce}^{4+}$  utilizada (Figura 37 b). A Figura 37 c apresenta as cargas referentes ao 10º ciclo obtido a  $0,1 \text{ C}$  nas amostras dopadas com  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ , em função dos teores de lantanídeos efetivamente inseridos na rede (estimados a partir dos dados de DRX, como já indicado na seção 5.2.2 RESULTADOS DO REFINAMENTO DE RIETVELD. Os resultados indicam a já discutida diminuição das capacidades de carga, contudo ressalta-se a maior influência neste efeito, do  $\text{Ce}^{4+}$  que causa diminuição da carga em concentrações mais baixas (relação molar Ce:Nb <  $0,02$ ), em comparação com  $\text{La}^{3+}$  que causa efeito similar na redução da capacidade de carga, com concentrações mais altas (relação molar La:Nb >  $0,06$ ). Considerando que as modificações estruturais em decorrência da presença do íon lantanídeo foram mínimas, como apresentado anteriormente no estudo de DRX, mesmo nas amostras com maiores teores de lantanídeo, propõe-se que as menores capacidades de carga apresentadas pelo niobato de níquel dopado são possivelmente decorrentes da ocupação de sítios intersticiais pelo íon lantanídeo, que, de outra forma, seriam sítios de intercalação de íons de  $\text{Li}^+$ .

Figura 37. Perfis de capacidade de carga em função do número de ciclos de carga/descarga a diferentes correntes de ciclagem (0,1 C, 0,2C, 0,5 C, 1C, 2C, 5C, 10C, 20C e 0,1 C).



Fonte: Elaborado pela autora.

Como mencionado anteriormente, a análise das derivadas das curvas de  $Q$  vs.  $E$  ( $dQ/dV$  vs.  $E$ ) pode indicar os potenciais onde os processos eletroquímicos envolvidos na intercalação de íons de  $\text{Li}^+$  podem ocorrer, sendo os mesmos correlatos à técnica de Voltametria Cíclica (YANG; ROGACH, 2019). Na Figura 38 são apresentadas as curvas  $dQ/dV$  vs.  $E$  referentes às amostras expostas a sucessivos ciclos de carga e descarga galvanostática feitos à corrente de 0,1 C. Antes de discutir os picos anódicos e catódicos observados nessa figura, cabe-nos apresentar uma sucinta revisão dos valores observados por outros autores em experimentos de Voltametria cíclica, em materiais de eletrodo a base de óxidos de nióbio. Neste contexto, são apresentados na tabela 13 alguns destes resultados. Não obstante a variação nos valores exatos dos potenciais (que é função da taxa de varredura utilizada e

obviamente da composição química do material de ânodo a base de nióbio), observa-se que, em geral, os potenciais referentes à redução de  $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$  e de  $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$  estão na faixa de 1,59 a 1,7 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) e 0,8 a 1,32 V, respectivamente. Por outro lado, os potenciais de oxidação de  $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$  e de  $\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}^{4+}$  encontram-se no intervalo de 2,0 a 1,73 V e 1,19 a 1,5 V. Observa-se também que a redução de  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}$  a  $\text{Ni}^0$  é esperada em potenciais inferiores a 1,0V, abaixo, portanto do limite mínimo de potenciais empregado em nosso experimento (1,0 V, vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ). Portanto, não se esperam picos catódicos/anódicos referentes ao Ni nestas curvas de capacidade de carga diferencial.

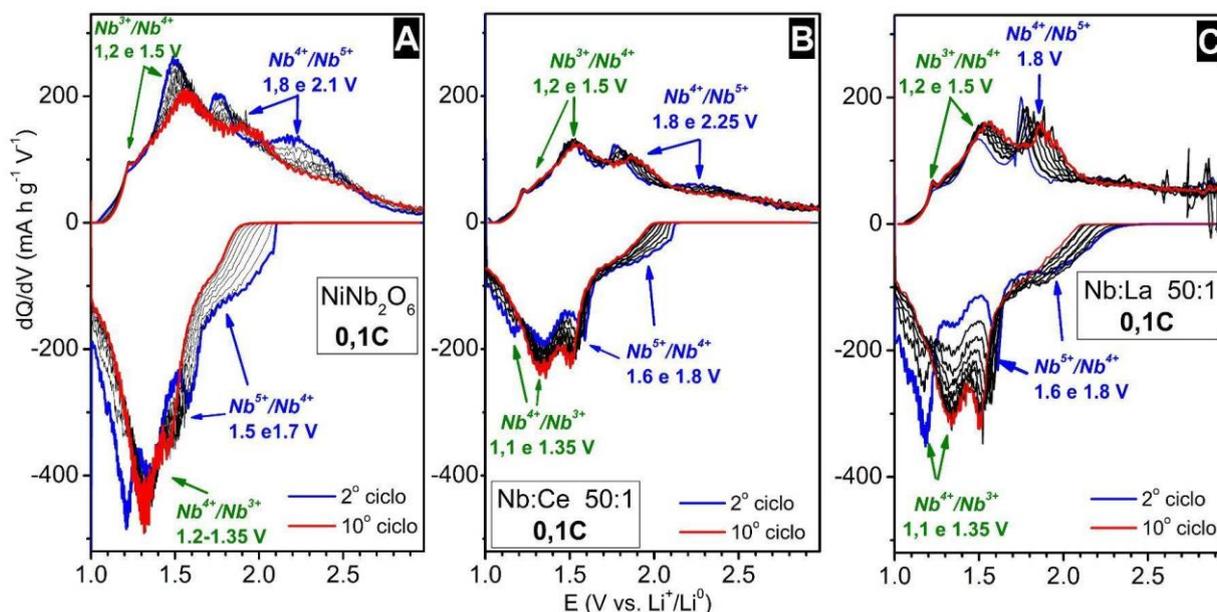
Tabela 13. Atribuições dos potenciais eletroquímicos encontrados em ânodos contendo Nb (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) aos diferentes processos de intercalação redox possíveis nestes materiais.

material	$E_{\text{pico}}$ (anódico) (V)	$E_{\text{pico}}$ (catódico) (V)	processo	ref
$\text{Li}_{0,1}\text{La}_{0,3}\text{NbO}_3$	1,7	2,0	$\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$	141
	1,21	1,49	$\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$	
$\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$		2,5	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	142
		>1,6	$\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$	
		<1,6	$\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$	
$\text{Ni}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$	1,66	1,73	$\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$	143
	0,8	1,5	$\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$	
$\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$	1,59	1,78	$\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$	144
	1,09	1,34	$\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$	
$\text{NiNb}_2\text{O}_6$		1,7	$\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$	95
	1,1		$\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$	
$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	1,6	1,76	$\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$	145
	1,01-1,32	1,19-1,46	$\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$	
$\text{Ni}/\text{NiO}$	0,43/0,83	2,23	$(\text{NiO}+2\text{Li}^+)/(\text{Ni}^0+\text{Li}_2\text{O})$	146
$\text{CeO}_2$	0,3/1,2	0,6-0,9	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	147
	0,9	1,3		148

Fonte: Elaborado pela autora.

Levando em consideração os valores apresentados na Tabela 13, passamos a apresentar na Figura 37a as curvas de capacidade de carga diferencial ( $dQ/dV$ ), referentes à amostra de  $NiNb_2O_6$ , onde são observados picos anódicos referentes ao par  $Nb^{5+/4+}$  e  $Nb^{4+/3+}$ , que ocorrem, respectivamente, a 1,8V/2,1V e 1,2 V/1,5V. Os picos catódicos localizados em 1,6V/1,8V e 1,1V/1,35V são referentes aos processos de redução  $Nb^{5+/4+}$  e  $Nb^{4+/3+}$ . A presença de quatro picos anódicos e catódicos (presume-se aqui dois picos relativos ao processo redox envolvendo o par  $Nb^{5+/4+}$  e dois picos envolvendo o par  $Nb^{4+/3+}$ ), indica a multiplicidade de sítios de localização dos íons de  $Nb^{5+}$  e  $Nb^{4+}$  na estrutura, o que é esperado neste tipo de óxidos, onde o íon metálico de transição encontra-se em ambientes octaédricos com diferentes graus de distorção (HAN *et al.*, 2023). Ainda na Figura 38a, observa-se considerável mudança nos picos em função do número de ciclos de carga/descarga a que o material  $NiNb_2O_6$  é submetido, com tendência à diminuição de intensidade e deslocamento para valores diferentes de E, sobretudo nos picos relativos ao par  $Nb^{5+}/Nb^{4+}$ . Isso pode indicar diminuição da disponibilidade dos sítios de intercalação envolvendo o referido par redox devida à intercalação irreversível de Li ou mesmo devido a alterações na estrutura cristalina dos mesmos. Este tipo de perda de carga por amorfização do material tem sido observado em outras columbitas a base de Nb (ZHAO *et al.*, 2015; PULLAR, 2009) e são indicativos da forte interação do íon de  $Li^+$ , uma vez localizado nos interstícios inter-octaedros presentes neste tipo de estrutura. Contudo, deve-se ressaltar que os perfis de intercalação de  $Li^+$ , observáveis pelas curvas  $dQ/dV$  vs. E referentes ao niobato de níquel dopado com  $Ce^{4+}$  e  $La^{3+}$  (apresentadas na Figura 38 b e c, respectivamente) exibem comportamento diferente no sentido de que tendem a uma maior conservação dos picos anódicos e catódicos, ao longo dos ciclos de carga/descarga realizados a 0,1C. Isso indica que, apesar de causar (como já discutido) menores capacidades de carga, a presença de  $Ce^{4+}$  e, especialmente  $La^{3+}$ , tende a minimizar o efeito dos sucessivos ciclos nos sítios de (de)intercalação de  $Li^+$ , acenando para uma maior estabilização da estrutura do material.

Figura 38. Evolução das curvas de  $dQ/dV$  vs.  $E$  em função dos sucessivos ciclos de carga e descarga de  $\text{Li}^+$ , referentes às amostras de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (A) e dopadas com  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  (ambas com relação molar de 50:1) (B e C, respectivamente).



Fonte: Elaborado pela autora.

## 6 CONCLUSÃO

A influência dos íons lantanídeos ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ) na fase columbita  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  foi estudada por difratometria de raios X e HRTEM e ciclagem galvanostática. Assim, conclui-se que:

- 1- Há formação de fases minoritárias enriquecidas em íons lantanídeos:
  - Óxido de Cério ( $\text{CeO}_2$ ) cúbico, no caso da dopagem com  $\text{Ce}^{4+}$ , e
  - Niobato de Lantânio ( $\text{LaNbO}_4$ ) na dopagem com  $\text{La}^{3+}$ .

Mesmo assim, há considerável inserção dos íons lantanídeos na rede cristalina do  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  ortorrômbico.

- 2- Essa inserção dos íons lantanídeos (que se deu em maior grau na dopagem de  $\text{La}^{3+}$ ) não causou mudanças significativas nos parâmetros de rede cristalina do  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .
- 3- Os estudos eletroquímicos, baseados na técnica de carga/descarga galvanostática dos niobatos de níquel indicam que:

- A dopagem do material induz a menores capacidades de carga, que decrescem em função do aumento do teor do íon lantanídeo na rede cristalina.
- Essa observação, relacionada à manutenção da estrutura de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  mesmo em presença de maiores concentrações de íons lantanídeos (relação molar Nb:Ln 10:1) indicam que aqueles íons tendem a substituir íons de lítio nos interstícios inter-octaédricos, característicos da estrutura de columbita assumida pelo niobato de níquel, contribuindo para a diminuição da capacidade de carga daquele material.
- A presença de  $\text{Ce}^{4+}$  e principalmente  $\text{La}^{3+}$  parece estabilizar os sítios de intercalação de  $\text{Li}^+$ , o que potencialmente levaria a um aumento da vida útil destes materiais, no contexto de sua utilização como ânodos de baterias íon -lítio.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1-Estudo da estrutura cristalina do  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  dopado com íons lantanídeos por difração de nêutrons, para melhor compreensão da estrutura cristalina e da localização do lantanídeo na rede.
- 2- Extensão deste estudo para menores concentrações de lantanídeo, a fim de se encontrar a melhor opção de concentração de lantanídeo entre o efeito de bloqueio de sítios de intercalação e maior estabilização da estrutura cristalina em condições de trabalho e realização de testes de carga/descarga galvanostática de longa duração, para verificar possível efeito estabilizador destes íons lantanídeos.
- 3- Extensão deste estudo para outros elementos lantanídeos.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREW, E. Why Porsche, Mercedes and GM are betting on silicon-anode batteries. Disponível em: <https://www.cnbc.com/2023/04/22/why-porsche-mercedes-and-gm-are-betting-on-silicon-anode-batteries.html>. Acesso em: 08 agosto 2023.

ANH, LY T., RAI, A., THI, T.V., GIM, J., KIM, S., SHIN, E.C., LEE, J.S., KIM, J. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium doping as an anode material for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 243, p. 891-898, 2013.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.080>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ARRHENIUS, S. On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. **Philosophical Magazine and Journal of Science Series 5**, v. 41, p.237-276, 1896.

Disponível em: <https://web.archive.org/web/20141006232634/>. Acesso em: 10 março 2023.

ATKINS, P.W., OVERTON, ROURKE, J.P., WELLER, M.T. **Inorganic Chemistry. 5th ed., New York: W. H. Freeman & Co., 2010.** 787 p.

BAO, W., WAN, J., HAN, X., CAI, W., ZHU, H., KIM, D., MA, D., XU, Y., MUNDAY, J.N., DREW, H.D., FUHRER, M.S., HU, L. Approaching the limits of transparency and conductivity in graphitic materials through lithium intercalation. **Nature Commun.** v.5, p. 4224, 2014.

BASHIAN, S.Z., ZHOU, S., ZUBA, M. GANOSE, A.M., STILES, J.W., EE, A., ASHBY, D.S., SCANLON, D.O., PIPER, L.F.J., DUNN, B., MELOT, B.C. Correlated Polyhedral Rotations in the Absence of Polarons during Electrochemical Insertion of Lithium in ReO<sub>3</sub>. **ACS Energy Letters** v. 3, p. 2513-2519, 2018.

BAYHAN, Z., HUANG, G., YIN, J., XU, X., LEI, Y., LIU, Z., ALSHAREEF, H. Two-Dimensional TiO<sub>2</sub>/TiS<sub>2</sub> Hybrid Nanosheet Anodes for High-Rate Sodium-Ion Batteries. **ACS Applied Energy Materials.** v. 4, 2021, p. 8721-8727.

BESENHARD, J. O. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and NR<sub>4</sub>-graphite intercalation compounds in organic electrolytes. **Carbon** v.14, p.111–115, 1976.

BO, Y., LI, X., FU, X., ZHANG, L., BAI, Z., YANG, X. An elaborate insight of lithiation behavior of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode. **Nano Energy**, v. 78, p. 105233, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105233>. Acesso em: 10 jun. 2023.

CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, p. 223–228, 1958.

CHAKLANABISH, N.C., MAITI, H.S. Phase stability and electrical conductivity of lithium intercalated nonstoichiometric V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. **Solid State Ionics**, v. 21, p. 207-212, 1986.

CHANDEL, E.S., KIM, Z. J., RAI, A. K. Effect of vanadium doping on the electrochemical performances of sodium titanate anode for sodium ion battery application. **Dalton Trans.**, v. 51, p. 11797-11805, 2022.

CHEN, J., MENG, J., HAN, K., LIU, F., WANG, W., AN, Q., MAI, L. Crystal structure regulation boosts the conductivity and redox chemistry of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode material. **Nano Energy**. v. 110, 2023, 108377.

CHENG, C., YAN, Y., JIA, M., LIU, Y., HOU, L. AND YUAN, C. (2023). Insights into Formation and Li-Storage Mechanisms of Hierarchical Accordion-Shape Orthorhombic CuNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> toward Lithium-Ion Capacitors as an Anode-Active Material. **Energy Environ. Mater.** e12583. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/eem2.12583>. Acesso em: 10 jun. 2023.

CHOI, S., ALI, B., CHOI, K., HYUN, S., SIM, J., CHOI, W., JOO, W., LIM, J., LEE, T., KIM, T., PARK, K. Reaction kinetics and morphological study of TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> synthesized by solid-state reaction, **Arch. Metall. Mater.** 62 (2017), 2B, 1051-1056.

DEARDO, A. J. Niobium in modern steels. **International Materials Reviews** v. 48, p. 371, 2003.

DENG, D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. **Energy Sci Eng**, v.3, p. 385-418, 2015.

DENG, Q., FU, Y., ZHU, C., YU, Y., Niobium-based oxides toward advanced electrochemical energy storage: recent advances and challenges, **Small** 2019, 15, 1804884. Disponível em: <https://doi.org/ez24.periodicos.capes.gov.br/10.1002/sml.201804884>. Acesso em: 18 maio 2023.

DE LUNA, Y., BENSALAH, N. Mechanochemical Synthesis of Orthorhombic Nickel Niobate (NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) as a Robust and Fast Charging Anode Material for Lithium-Ion Batteries. **ACS Applied Energy Materials**. v.5, 2022, p. 7443-7457.

DING, H., SONG, Z., ZHANG, H., ZHANG, H., LI, X. Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: A review, **Materials Today Nano** 11 2020 100082.

DOLENKO, G. N., OLEG KH POLESHCHUK, JOLANTA N. LATOSIŃSKA. X-Ray Emission Spectroscopy, Methods, Editor(s): John C. Lindon, George E. Tranter, David W. Koppenaal. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)**, Academic Press, 2017, Pages 691-694.

DU, J., LI, Q., CHAI, J., JIANG, L., ZHANG, Q., HAN, N., ZHANG, W., TANG, B. Review of metal oxides as anode materials for lithium-ion batteries. **Dalton Trans.**,2022,51, 9584-9590.

EFEITO ESTUFA. Disponível em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Efeito\\_estufa](https://pt.wikipedia.org/wiki/Efeito_estufa). Acesso em: 01 oct. 2023.

FANG C., TRAN T., ZHAO, Y., LIU, G. Electrolyte decomposition and solid electrolyte interphase revealed by mass spectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 399, p. 139362, 2021.

FONTES DE EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> POR SETOR. Disponível em: [https://www.onlyzerocarbon.org/sources\\_co2](https://www.onlyzerocarbon.org/sources_co2). Acesso em: 04 maio 2022.

GAO, D., WANG, Y., KONG, J., HUO, F., WANG, S., HE, H., ZHANG, S. First-principles study on screening doped TiO<sub>2</sub> (B) as an anode material with high conductivity and low lithium transport resistance for lithium-ion batteries, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 21, 2019, p.17985-17992.

GASIK, M.I. Handbook of Ferrous Alloys Theory and Technology, p. 411-419, 2013.

GATEHOUSE, B. M., WADSLEY, A. D. The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide. **Acta Cryst.** v. 17, 1545–1554, 1964.

GAUTHIER, M., CARNEY, T.J., GRIMAUD, A., GIORDANO, L., POUR, N., CHANG, H.H., FENNING, D.P., LUX, S.F., PASCHOS, C., BAUER, C., MAGLIA, F., LUPART, S., LAMP, P., SHAO-HORN, Y. Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights. **J. Phys. Chem. Lett.** v. 22, p. 4653-4672, 2015.

GHIGNA, P., PIN, S., SPEGHINI, A., BETTINELLI, M., TSUBOI, T. Unusual Ln<sup>3+</sup> substitutional defects: The local chemical environment of Eu<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> in nanocrystalline Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by Ln–K edge EXAFS. **Journal of Physics and Chemistry of Solids.** v. 71, 2010, 400-403.

GHIGNA, P., SPEGHINI, A., BETTINELLI, M. Unusual Ln<sup>3+</sup> substitutional defects: The local chemical environment of Pr<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> in nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by Ln–K edge EXAFS. **Journal of Solid-State Chemistry.** v. 180. 2007, p. 3296-3301.

GORIPARTI, S., MIELE, E., PROIETTI, Z.R., CAPIGLIA, C. Nanostructured anode materials. **Physical Sciences Reviews.** v.3 20170149, 2018.

GREENWOOD, N., EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**, 2 ed., Oxford: Butterworth-Heinemann, p. 981, 1997.

GRIFFITH, K. J., FORSE, A.C., GRIFFIN, J. M., GREY, C. P. High-Rate Intercalation without Nanostructuring in Metastable Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Bronze Phases. **J. Am. Chem. Soc.**, v.138, p. 8888–8899, 2016.

GRIFFITH, K., HARADA, Y., EGUSA, S., RIBAS, R., MONTEIRO, R., VON DREELE, R., CHEETHAM, A., CAVA, R., GREY, C., GOODENOUGH, J. Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in Fast-Charging Lithium-Ion Batteries, **Chemistry of Materials** 2021 33 (1), 4-18 DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c02955.

GRIFFITH, K., SEYMOUR, I., HOPE, M., BUTALA, M., LAMONTAGNE, L., PREEFER, M., KOÇER, C., HENKELMAN, G., MORRIS, A., CLIFFE, M., DUTTON, S., GREY, C. Ionic and

Electronic Conduction in  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , **Journal of the American Chemical Society** 2019 141 (42), 16706-16725.

GRIFFITH, K., SENYSHYN, A., GREY, C. Structural Stability from Crystallographic Shear in  $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Phases: Cation Ordering and Lithiation Behavior of  $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ . **Inorganic Chemistry** 2017 56 (7), 4002-4010.

GRIFFITH, K., WIADEREK, K., CIBIN, G., MARBELLA, L., GREY, C. Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage, **Nature** 559 2018 556-563.

Globe Metals & Mining: Niobio. Disponível em: <https://www.globemm.com/contact>. Acesso em: 15 ago. 2023.

GUSTAVE TROUVÉ. Disponível em: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Gustave\\_Trouvé](https://pt.wikipedia.org/wiki/Gustave_Trouvé). Acesso em: 10 mar. 2023.

HAN, H., JACQUET, Q., JIANG, Z., SAYED, F.N., JEON, J.C., SHARMA, A., SCHANKLER, A.M., KAKEKHAMI, A., MEYERHEIM, H.L., PARK, J., NAM, S.Y., GRIFFITH, K.J., SIMONELLI, L., RAPPE, A.M., GREY, C.P., PARKIN, S.S.P. Li iontronics in single-crystalline T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films with vertical ionic transport channels. **Nat. Mater.** v. 22, p. 1128–1135, 2023.

HAN, Y., YANG, M., ZHANG, Y., XIE, J., YIN, D., LI, C. Tetragonal Tungsten Bronze Framework as Potential Anode for Na-Ion Batteries. **Chem. Mater.** v. 28, p. 3139–3147, 2016.

Henrique Barbosa. Física da Atmosfera. Disponível em: <http://www.fap.if.usp.br/~hbarbosa/uploads/Teaching/PosIntroFisAtmos2018/Alunos7.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2023.

ISOPPO, E. A. Caracterização Estrutural De Filmes Finos De Azul Da Prússia Por Microscopia Eletrônica De Transmissão. Florianópolis, 2015. **Tese (Doutorado em Física)** – Instituto de Física da Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/158389>. Acesso em: 17 dez. 2023.

ISTOÉ. Carro elétrico: a difícil transição para a sustentabilidade. Disponível em: <https://isto.com.br/carro-eletrico-a-dificil-transicao-para-a-sustentabilidade/>. Acesso em: 10 março 2023.

JULIEN, C., HATZIKRANIOTIS, E., CHEVY, A. KAMBAS, K. Electrical behavior of lithium intercalated layered In-Se compounds. **Materials Research Bulletin**, v. 20, p. 287-292, 1985.

JULIEN, C., NAZRI, G.A. Transport properties of lithium intercalated  $\text{MoO}_3$ . **Solid State Ionics**, v. 68, p. 111-116, 1994.

KATO, K. Structure refinement of h- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . **Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry** v. 32, p. 764-767, 1976.

KHAREL, L., CUILLIER, P., FERNANDO, K., ZAMBORINI, F., ALPHENAAR, B. Effect of Rare-Earth Metal Oxide Nanoparticles on the Conductivity of Nanocrystalline Titanium Dioxide: An Electrical and Electrochemical Approach. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 122, 2018, p. 15090-15096.

KIM H., KRISHNA T., ZEB, K., RAJANGAM, V., MURALEE-GOPI, C. V. V., SAMBASIVAN, S., RAGHAVENDRA, K. V. G., OBAIDAT, I. M. A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques. **Electronics** v. 9, p. 1161, 2020.

KLAUS A. MOLTVED, KASPER P. K. The Chemical Bond between Transition Metals and Oxygen: Electronegativity, d-Orbital Effects, and Oxophilicity as Descriptors of Metal–Oxygen Interactions. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 123, p. 18432-18444, 2019.

KO, E.I., WEISSMAN, J.G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, p. 27-36, 1990.

Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87005-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87005-N). Acesso em: 24 maio 2023.

KODAMA, R., TERADA, Y., NAKAI, I., KOMABA, S., KUMAGAI, N. Electrochemical and in-situ XAFS-XRD. Investigation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Rechargeable Lithium Batteries. **J. Electrochem. Soc.** v. 153, p.A583, 2006.

KUMAGAI, N., KOISHIKAWA, Y., KOMABA, S., KOSHIBA, N. Thermodynamics and kinetics of lithium intercalation into Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for a 2 V rechargeable lithium battery **J. Electrochem. Soc.**146 (1999) 3203.

KURMAEV, E.Z, MOEWES, A, BUREEV, O.G, NEKRASOV, I.A, CHERKASHENKO, V.M., KOROTIN, M.A., EDERER, D.L. Electronic structure of niobium oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, p. 213-218, 2002.

LANDT. Battery Test Equipment & Supplies. Disponível em: <https://www.landtinst.com/cr2032-cr2025-cr2016-cr2430-coin-cell-case-sets-ss304/>. Acesso em: 20 agosto 2023.

LI, M., SU, A., QIN, Q., QIN, Y., DOU, A., ZHOU, Y., SU, M., LIU, Y. High-rate capability of columbite CuNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> anode materials for lithium-ion batteries. **Materials Letters**. v. 284, Part 1, 2021, 128915.

LIU, W., OUYANG, B., LIU, X., ZHANG, M., PAN, M., LI, P., LI, H., LIU, K. Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Oxygen-Deficient TiO<sub>2</sub>/C Composites for Superior Sodium Storage Properties, **ChemElectroChem** 2023, 10, e202201009. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/celec.202201009>. Acesso em: 11/03/2024.

LV, Ch., LIN, Ch., ZHAO, X. S. Rational Design and Synthesis of Nickel Niobium Oxide with High-Rate Capability and Cycling Stability in a Wide Temperature Range. **Adv. Energy Mater.**, v.12, 2022, p.2102550.

LOU, X., FU, Q., XU, J., LIU, X., LIN, C., HAN, J., LUO, Y., CHEN, Y., FAN, X., Li, J. GaNb<sub>11</sub>O<sub>29</sub> Nanowires as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, 2018, p. 183-190.

LOU, X., LI, R., ZHU, X., LUO, L., CHEN, Y., LIN, C., LI, H., ZHAO, X. S. New Anode Material for Lithium-Ion Batteries: Aluminum Niobate (AlNb<sub>11</sub>O<sub>29</sub>). **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, 2019, p. 6089-6096.

MAIA, A. O. G. Síntese E Caracterização De Nanopartículas Superparamagnéticas De CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Vía Método Sol-Gel Protéico E Com O Uso De Um Forno De Lâmpadas Halógenas. Fortaleza, 2022. **Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais)** – Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará. Disponível em: [http://www.raiosx.ufc.br/site/?page\\_id=292](http://www.raiosx.ufc.br/site/?page_id=292). Acesso em: 17 dez. 2023.

MANTHIRAM, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. **Nature Comm.** 11 2020 1550.

MARTÍNEZ DE LA CRUZ, A., LÓPEZ, N., FUENTES, A.; TORRES, L. Electrochemical lithium insertion in some niobates MNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Cd). **Journal of Power Sources**, 81–82 (1999) 255-258.

Mendes J., 2022 - Dissertação - João Carlos Mendes de Abreu – 2022 – Completa. pdf. Disponível em: [https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-AQPUPZ/1/dissertacao\\_joao\\_mendes.pdf](https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-AQPUPZ/1/dissertacao_joao_mendes.pdf). Acesso em: 10 jun. 2023.

MULLER, U. **Inorganic Structural Chemistry** 2. ed., Chichester: Wiley, 2006, 53 p.

MULLER, U. **Inorganic Structural Chemistry** 2. ed., Chichester: Wiley, 2006, 166 p.

MUNNANGI, A., VARADARAJU, U. Lithium Insertion into Niobates with Columbite-Type Structure: Interplay between Structure-Composition band Crystallite Size. **The Journal of Physical Chemistry C**. v.115, 2011, p. 25121-25124.

NCCS: Nasa Center for Climate Simulation / Centro Nasa para Simulação Climática. Disponível em: <https://www.nccs.nasa.gov/news-events/nccs-highlights/GISS-CMIP6>. Acesso em: 10 março 2023.

NICO, C., MONTEIRO, T., GRAÇA, M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects, **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1-37, 2016.

NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration / Administração Nacional Oceânica e atmosférica. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/>. Acesso em: 09 feb. 2024.

NÖLLE, R., BELTROP, K., HOLTSTIEGE, F., KASNATSCHEEW, J., PLACKE, T., WINTER, M. A reality check and tutorial on electrochemical characterization of battery cell materials: How to choose the appropriate cell setup. **Materials Today**, v. 32, p. 131-146, 2020.

PATIL, S., PHATTEPUR, H., KISHORE, B. Robust electrochemistry of black TiO<sub>2</sub> as stable and high-rate negative electrode for lithium-ion batteries. **Mater Renew Sustain Energy** 8, 10 (2019).

PAUL, S., RAHMAN, M.A., SHARIF, S.B., KIM, J.-H., SIDDIQUI, S.-E.-T., HOSSAIN, M.A.M. TiO<sub>2</sub> as an Anode of High-Performance Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review towards Practical Application. **Nanomaterials**, v. 12, 2022, p. 2034.

PAVLOV, D. Lead Acid Batteries Science and Technology, 1 ed. Amsterdã: Elsevier, p. 3, 2011.

PECHARSKY, V., ZAVALIJ, V. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials** 2 ed. New York: Springer, 2009. 110 p.

PECHARSKY, V., ZAVALIJ, V. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials** 2 ed., New York: Springer, 2009, 112 p.

PECHARSKY, V., ZAVALIJ, V. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials** 2 ed., New York: Springer, 2009, 115 p.

PECHARSKY, V., ZAVALIJ, V., **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials** 2 ed., New York: Springer, 2009, 160 p.

PECHARSKY, V., ZAVALIJ, V. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials** 2 ed., New York: Springer, 2009, 170 p.

PECHARSKY, V., ZAVALIJ, V. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials** 2 ed., New York: Springer, 2009, 274 p.

PECHARSKY, V., ZAVALIJ, V. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials** 2 ed., New York: Springer, 2009, 282 p.

PENG, K., SHIN, L. JIANG, Y., JIN, K., ZENG, X., ZHOU, Y., TANG, Y. Alloy-Type Anodes for High-Performance Rechargeable Batteries. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 61, p.e202206770, 2022.

PIN, S., PICCINELLI, F., KUMAR, K., ENZO, S., GHIGNA, P., CANNAS, C., MUSINU, A., MARIOTTO, G., BETTINELLI, M., SPEGHINI, A. Structural investigation and luminescence of nanocrystalline lanthanide doped NaNbO<sub>3</sub> and Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>. **Journal of Solid-State Chemistry**. v. 196. (2012). p. 1–10.

PINHEIRO W.F., FERREIRA FILHO O.B., NEVES C.A.R. (COORDS.). 2016. **Anuário Mineral Brasileiro**: Principais Substâncias Metálicas. Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral, 31 p.

PROZOROV, R., ZAREA, M., SAULS, J. A. Niobium in the clean limit: An intrinsic type-I superconductor. **Phys. Rev. B** v. 106, p. L180505, 2022.

PULLAR, R. The Synthesis, Properties, and Applications of Columbite Niobates ( $M_2+Nb_2O_6$ ): A Critical Review. **Journal of the American Ceramic Society**. 2009, 92: 563-577. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02919.x>. Acesso em: 10 jun. 2023.

QU, G., WANG, J., LIU, G. Y. TIAN, B., SU, C. L., CHEN, Z., RUEFF, J.-P., WANG, Z. C. Vanadium Doping Enhanced Electrochemical Performance of Molybdenum Oxide in Lithium-Ion Batteries. **Adv. Funct. Mater.** 2018, 29, 1805227.

Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201805227>. Acesso em: 23 agosto 2023.

RANI, R. A., ZOOLFAKAR, A. S., O'MULLANE, A. P., AUSTIN, M. W., KALANTAR-ZADEH, K. J. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *Mater. Chem. A*, 2014, 2, 15683-15703.

REICHMAN, B., BARD, A.J. Electrochromism at Niobium Pentoxide Electrodes in Aqueous and Acetonitrile Solutions. **J. Electrochem. Soc.** v. 127, 241-242, 1980.

RODRIGUES, M.T., BABU, G., GULLAPALLI, H., KALAGA, K., SAYED, F. N., KATO, K., JOYNER, J., AJAYAN, P. A materials perspective on Li-ion batteries at extreme temperatures. **Nature Energy**, v. 2, p. 17108, 2017.

SAMARASINGHA, P., THOMAS, C., FJELLVÅG, H. Investigation of  $Li^+$  insertion in columbite structured  $FeNb_2O_6$  and rutile structured  $CrNb_2O_6$  materials. **Electrochimica Acta**, v. 153, 2015, 232-237.

SANDHYA, C., JOHN, B., GOURI, C. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review. **Ionics**. v. 20, 601-620 (2014).

SCHÄFER, H., GRUEHN, R., SCHULTE, F. The Modifications of Niobium Pentoxide. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 5, p. 40-52, 1966.

Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.196600401>. Acesso em: 23 jun. 2023.

SCHAUMBURG, H. Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Keramik, 1 ed. Stuttgart: Teubner, 1994, 23 p.

SCHNEIDER, H., WEISS, T., SCORDILIS-KELLEY, C., MAEYER, J., LEITNER K., PENG, H.J., SCHMIDT, R., TOMFORDE, J, Electrolyte decomposition and gas evolution in a lithium-sulfur cell upon long-term cycling. **Electrochimica Acta**, v. 243, p.26-32, 2017.

SHI, Y., FU, J., HUI, K., LIU, J., GAO, C., CHANG, S., CHEN, Y., GAO, X., GAO, T., XU, L., WEI, Q., TANG, M. Promoting the Electro-chemical Properties of Yolk-Shell-Structured CeO<sub>2</sub> Composites for Lithium-Ion Batteries. **Microstructures**. v. 1, n. 1, p. 2021005, 2021.

SHIGA, T., MASUOKA, Y., KATO, Y., Competition between Conversion Reaction with Cerium Dioxide and Lithium Plating in Super Concentrated Electrolyte. **Langmuir**, v. 36 2020 p. 14039-14045.

SILVA, W., WALKER, M., RIBAS, R., MONTEIRO, R., KENDRICK, E., WALTON, R. (2023). Morphological Control of C<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Columbites for use as Lithium Hosts in Batteries. *Materials Chemistry Frontiers*. 10.1039/D3QM00604B. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/374567041\\_Morphological\\_Control\\_of\\_Ca\\_x\\_Mn\\_1-x\\_Nb\\_2\\_O\\_6\\_Columbites\\_for\\_Use\\_as\\_Lithium\\_Hosts\\_in\\_Batteries](https://www.researchgate.net/publication/374567041_Morphological_Control_of_Ca_x_Mn_1-x_Nb_2_O_6_Columbites_for_Use_as_Lithium_Hosts_in_Batteries). Acesso em: 11/03/2024.

SPADA, D., ALBINI, B., GALINETTO, P., VERSACI, D., FRANZIA, C., BODOARDO, S., BAIS, G., BINI, M. FeNb<sub>11</sub>O<sub>29</sub> Anode material for high-power lithium-ion batteries: Pseudocapacitance and symmetrisation unravelled with advanced electrochemical and in situ/operando techniques. **Electrochimica Acta**, v. 393, 2021, p. 139077.

SUN, X., SI, W., LIU, X., DENG, J., XI, L., LIU, L., YAN, C., SCHMIDT, O. G. Multifunctional Ni/NiO hybrid nanomembranes as anode materials for high-rate Li-ion batteries. **Nano Energy**, v. 9, 2014, p. 168-175.

SVANTE ARRHENIUS. Disponível em: <http://www.globalwarmingart.com/images/1/18/Arrhenius.pdf>. Acesso em: 10 março 2023.

THOMPSON, P., COX, D. E., HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79-83, 1987.

TOBALDI, D. M., LAJAUNIE, L., LÓPEZ HARO, M., FERREIRA, R. A. S., LEONI, M., SEABRA, M., CALVINO, J., CARLOS, L. D., LABRINCHA, J. Synergy of Neodymium and Copper for Fast and Reversible Visible-light Promoted Photochromism, and Photocatalysis, in Cu/Nd-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **ACS Applied Energy Materials** v. 2, 2019, p. 3237-3252.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: how good is good enough? **Powder Diffraction**, 21, p. 67-70, 2006

TOBY, B. H., VON DREELE, R. B. "GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package". **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, 2013 p. 544-549.

TOSHIBA-GLOBAL. Disponível em: SCiB™ Rechargeable battery. Acesso em: 09 feb. 2024.

WEIGUANG, C., PENGFEI Y., SHUAI, Z., QIANG, S., ERJUN, L., YU, J. Electronic properties of anatase TiO<sub>2</sub> doped by lanthanides: A DFT+U study. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, 2012, p. 1038-1043.

WEST. A., **Solid State Chemistry, and its applications**, 2. ed, Chichester: Wiley, 179 p., 2014.

WHITTINGHAM, M. S. **Electrical energy storage and intercalation chemistry**. Science, v. 192, p. 1126–1127, 1976.

WHITTINGHAM, M. S. History, Evolution, and Future Status of Energy Storage," in **Proceedings of the IEEE**, v. 100, p. 1518-1534, 2012, doi: 10.1109/JPROC.2012.2190170.

WHITTINGHAM, S. M., JACOBSON, A.J. Intercalation Chemistry Academic Press, New York, 1982.

WINTER, M., BARNETT, B., XU, K. Before Li ion batteries. **Chem. Rev.** v.118, p. 11433–11456, 2018.

WU, Z., XU, G., WEI, X., YANG, L. Highly crystalline lanthanide doped and carbon encapsulated Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanosheets as an anode material for sodium ion batteries with superior electrochemical performance. **Electrochimica Acta**. v. 207, 2016, p. 273-283.

XIA, J., ZHAO, H., PANG, W., YIN, B., HE, G., GUO, Z., DU, Y. Lanthanide doping induced electrochemical enhancement of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> anodes for sodium-ion batteries, **Chem. Sci.**, 9 2018, 9, 3421-3425.

XIA, J., ZHANG, N., YANG, Y., CHEN, X., WANG, X., PAN, F., YAO, J., Lanthanide Contraction Builds Better High-Voltage LiCoO<sub>2</sub> Batteries. **Adv. Funct. Mater.** v. 33, 2023, p. 2212869. Disponível em: <https://doi-org.ez24.periodicos.capes.gov.br/10.1002/adfm.202212869>. Acesso em: 12 ago. 2023.

XIA, J., ZHAO, H., KONG, W. P., YIN, Z., ZHOU, B., HE, G., GUO, Z., DU, Y. Lanthanide doping induced electrochemical enhancement of NaTiO anodes for sodium-ion batteries, **Chem. Sci.**, v.9, 2018, p.3421-3425.

XIA, R., ZHAO, K., KUO, L., ZHANG, L., CUNHA, D., WANG, Y., HUANG, S., ZHENG, J., BOUKAMP, B., KAGHAZCHI, P., SUN, C., TEN, J., HUIJIBEN, M. Nickel Niobate Anodes for High-Rate Lithium-Ion Batteries, **Adv. Energy Mater.** 12 2022 2102972.

XIAOYAN W, MA, C., DU, C., LIU, J., ZHANG, X., QU, D., TANG, Z. Enhanced electrochemical properties of vanadium-doped titanium niobate as a new anode material for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 186, p. 58-63, 2015.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.158>. Acesso em: 10 jun. 2023.

XIE, J., LU, Y. C. A retrospective on lithium-ion batteries. **Nature Comm.** 11 2020 2499.

XIONG, X., YANG, L., LIANG, G., WANG, C., CHEN, G., YANG, Z., CHE, R., A Low Strain A-Site Deficient Perovskite Lithium Lanthanum Niobate Anode for Superior Li<sup>+</sup> Storage. **Adv. Funct. Mater.** v. 32, 2022, p. 2106911.

X-RAY DIFFRACTION. Department of Chemistry. AARHUS UNIVERSITY. Disponível em: <https://chem.au.dk/en/research/research-areas-and-groups/inorganicchemistrymaterialschemistry/green-chemistry-for-advanced-materials-gcam/methods/x-ray-diffraction>. Acesso em: 22 out. 2023.

YANG, L., XIONG, X., LIANG, G., LI, X., WANG, C., YOU, W., ZHAO, X., LIU, X., CHE, R., Atomic Short-Range Order in a Cation-Deficient Perovskite Anode for Fast-Charging and Long-Life Lithium-Ion Batteries. **Adv. Mater.** v. 34, 2022, p. 2200914. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.202200914>. Acesso em: 25 ago. 2023.

YANG, X., ROGACH, A. L. Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists. **Adv. Energy Mater.** v. 9, 1900747, 2019.

YANG, Y., ZHAO, J. Wadsley–Roth Crystallographic Shear Structure Niobium-Based Oxides: Promising Anode Materials for High-Safety Lithium-Ion Batteries. **Adv. Sci.** v. 8, p. 2004855, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/advs.202004855>. Acesso em: 23 agosto 2023.

YANRONG, W., CHEN, R., CHEN, T., HONGLING, L. GUOYIN, Z., LIANBO, M., CAIXING, W., ZHONG, J., JIE, L. Emerging non-lithium-ion batteries. **Energy Storage Materials**, v, 4, p. 103-129, 2016.

YI, T., YANG, S., XIE, Y. Recent advances of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. **J. Mater. Chem. A**, 2015, v.3, 5750-5777.

YOSHINO, A., SANECHIKA, K., NAKAJIMA, T. **Secondary battery. JP patent** 1989293, 1985.

YOSHIO, M., NOGUCHI, H. A Review of Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries p.18 in YOSHIO, M., BRODD, R., KOZAWA, A.(eds.) *Lithium-Ion Batteries*, New York: Springer, 2009.

YOSHIO, M., NOGUCHI, H. Review of Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries p.19, in YOSHIO, Masaki, BRODD, Ralph, KOZAWA Akira (eds.) *Lithium-Ion Batteries*, New York: Spring, 2009.

ZHANG, H., YANG, Y., XU, H., WANG, L., LU, X., HE, X. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries. **InfoMat.** 2022; 4(4) e12228. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/inf2.12228>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ZHANG, L., ZHANG, X., TIAN, G. ET AL. Lithium lanthanum titanate perovskite as an anode for lithium-ion batteries. **Nat Commun** v.11, 2020, p. 3490.

Disponível em:<https://doi.org/10.1038/s41467-020-17233-1>. Acesso em: 14 set. 2023.

ZHANG, N., LIU, E., CHEN, H., HOU, J., LI, C., WAN, H. High- performance of LaCoO<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystal as anode for lithium-ion batteries. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 628, 2021, 127265. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127265>. Acesso em: 28 set. 2023.

ZHANG, P., HUANG, Y., WEI JIA, CAI, Y., WANG, X., GUO, Y., JIA, D., SUN, X., GUO, Z. Improved rate capability and cycling stability of novel terbium-doped lithium titanate for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 210, 2016, p. 935-941.

ZHANG, H., YANG, Y., REN, D., WANG, L., HE, X. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress, and advances. **Energy Storage Materials** 36 2021 147-170.

ZHANG, W., LUO, N., HUANG, S., WU, N., WEI, M. Sulfur-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> as an Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. **ACS Applied Energy Materials** v.2, 2019, p. 3791-3797.

ZHAO, B., RAN, R., LIU, M., SHAO, Z. A comprehensive review of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 98, 2015, Pages 1-71.

ZHAO, H., XIA, J., YIN, D., LUO, M., YAN, C., DU, Y. Rare earth incorporated electrode materials for advanced energy storage. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 390, 2 019, p.32-49.

ZHAO, S., LIAN, J., ZHANG, S., CUI, Y., LI, G., WANG, Y., LI, H. Molten salt synthesis of sub-micron NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> anode material with ultra-high-rate performance for lithium-ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 461, 2023, 141997.

ZHAO, Y., NONG, S., DONG, C., CHEN, M., LIANG, S., CAI, M., HUANG, F. “Quasi-Zero-Strain” TiO<sub>2-x</sub> as an Ultra-Long-Life Anode for Li-Ion Batteries, **ACS Applied Energy Materials** 2022 5 (1), 1305-1312 DOI: 10.1021/acsaem.1c03755.

ZHAO, Z., QINGJU, L. Effects of lanthanide doping on electronic structures and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> from density functional theory calculations. **Journal of Physics D: Applied Physics** v. 41, 2008, p.085417.

## 9 APÊNDICE

São apresentados neste apêndice os resultados numéricos referentes às três séries de refinamentos que foram feitos nas seguintes condições:

- i) 1º tratamento das amostras a 900°C/12 h (Apêndice A.1);
- ii) 2º tratamento das amostras a 950°C/12 h (Apêndice A.2);
- iii) refinamentos das amostras tratadas pelo 2º tratamento, cujos difratogramas foram refeitos, em tempos maiores de aquisição (cujos resultados são apresentados e discutidos na dissertação), juntamente com os respectivos difratogramas modelizados (Apêndice A.3 a A.5).

Adicionalmente é apresentada também a curva de FWHM vs.  $\Theta$ , referente ao difratograma do LaB6, cuja função FWHM vs.  $\Theta$  foi utilizada no procedimento para estimativa dos tamanhos médios de partículas (Apêndice A.6).

## APÊNDICE A.1

Resumo dos resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld (Programa: GSAS-II) e (Programa: High Score). 1º Tratamento: 900 °C, 12 hs.

Data: novembro-2022. Fonte: Co  $K\alpha_1=1.7890100$  Angstrom.

<u>Amostras</u>	<u>Cód. do difratograma</u>	<u>Estat.</u>	<u>fase 1</u>		<u>fase 2</u>		<u>fase 3</u>		<u>fase 4</u>	
		- Rwp - GOF ( $\chi^2$ )	- Nome da fase - % <u>Grupo espacial</u>	<u>Param.</u>	- Nome da fase - % <u>Grupo espacial</u>	<u>Param.</u>	- Nome da fase - % <u>Grupo espacial</u>	<u>Param.</u>	- Nome da fase - % <u>Grupo espacial</u>	<u>Param.</u>
			NiNb2O6-37212  Pbcn-Ortorrômbico		NiO- 28910  F m -3 m Cúbico		CeO2-24887 F m -3 m Cúbico LaNbO4-430898 I 41/a Tetragona		Nb2O5-29  P 1 2/m 1 Monoclínico	
NiNb2O6	MCR815D009 (11/2022)	29.209  1.24	NiNb2O6-37212 86.4 Pbcn-Ortorrômbico	a=14.03535 b=5.68238 c=5.02373 Vol.=400.663	NiO- 28910 4.9 F m -3 m Cúbico	a=4.17817 Vol.=72.939			Nb2O5-29 8.8 P 1 2/m 1 Monoclínico	a=21.15623 b=3.82556 c=19.38863 beta=119.873 Vol.=1360.713

NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:La 25:50:1	MCR815D008 (11/2022)	29.561 1.24	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 84.2 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03368 b=5.68221 c=5.02352 Vol.=400.587	NiO- 28910 6.5 F m -3 m Cúbico	a=4.17669 Vol.=72.861			Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29 9.3 P 1 2/m 1 Mono- clínico	a=21.15298 b=3.825 c=19.31327 beta=119.806 Vol.=1355.917
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:La 15:30:1	MCR815D007 (11/2022)	29.137 1.28	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 78.3 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03623 b=5.6833 c=5.02454 Vol.=400.818	NiO- 28910 7.3 F m -3 m Cúbico	a=4.17754 Vol.=72.906	LaNbO <sub>4</sub> - 430898 2.3 I 41/a Tetragonal	a=5.38094 c=11.53717 Vol.=334.053	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29 12.0 P 1 2/m 1 Mono- clínico	a=21.20416 b=3.8245 c=19.3593 beta=119.988 Vol.=1359.774
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:La 10:20:1	MCR815D005 (11/2022)	28.460 1.30	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 79.0 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03263 b=5.682 c=5.02354 Vol.=400.544	NiO- 28910 9.5 F m -3 m Cúbico	a=4.17646 Vol.=72.849			Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29 11.5 P 1 2/m 1 Mono- clínico	a=21.14673 b=3.82654 c=19.35309 beta=119.823 Vol.=1358.635
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:La 5:10:1	MCR815D006 (11/2022)	29.716 1.29	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 73.0 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.0337 b=5.68285 c=5.02411 Vol.=400.679	NiO- 28910 9.3 F m -3 m Cúbico	a=4.17715 Vol.=72.886	LaNbO <sub>4</sub> - 430898 7.7 I 41/a Tetragonal	a=5.37699 c=11.54057 Vol.=333.662	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29 10.1 P 1 2/m 1 Mono- clínico	a=21.24658 b=3.82474 c=19.36677 beta=119.934 Vol.=1363.858
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:Ce 25:50:1	MCR815D004 (11/2022)	28.426 1.27	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 82.2 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.0372 b=5.68207 c=5.02428 Vol.=400.739	NiO- 28910 7.4 F m -3 m Cúbico	a=4.17772 Vol.=72.915			Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29 10.4 P 1 2/m 1 Mono- clínico	a=21.18338 b=3.8243 c=19.34296 beta=119.859 Vol.=1358.984
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:Ce 15:30:1	MCR815D003 (11/2022)	28.712 1.27	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 85.3 Pbcn-	a=14.03758 b=5.68202 c=5.02471 Vol.=400.780	NiO- 28910 6.3 F m -3 m Cúbico	a=4.17746 Vol.=72.902	CeO <sub>2</sub> -24887 2.4 F m -3 m Cú- bico	a=5.41322 Vol.=158.623	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29 6.0 P 1 2/m 1 Mono- clínico	a=21.17722 b=3.82139 c=19.36883 beta=119.811

			Ortorrômbico							Vol.=1360.029
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:Ce 10:20:1	MCR815D002 (11/2022)	30.549 1.28	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 83.9 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03829 b=5.68171 c=5.02455 Vol.=400.766	NiO- 28910 7.1 F m -3 m Cúbico	a=4.17712 Vol.=72.884	CeO <sub>2</sub> -24887 4.1 F m -3 m Cú- bico	a=5.41155 Vol.=158.476	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29 4.9 P 1 2/m 1 Mono- clínico	a=21.1544 b=3.81786 c=19.36518 beta=119.797 Vol.=1357.246
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:Ce 5:10:1	MCR815D001 (11/2022)	27.666 1.26	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 72.7 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03841 b=5.68164 c=5.02449 Vol.=400.752	NiO- 28910 8.7 F m -3 m Cúbico	a=4.17711 Vol.=72.883	CeO <sub>2</sub> -24887 8.1 F m -3 m Cú- bico	a=5.41196 Vol.=158.513	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29 10.5 P 1 2/m 1 Mono- clínico	a=21.14571 b=3.81772 c=19.27598 beta=119.78 Vol.=1350.611
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (900°C/12h)	MCR815D010 (11/2022)	36.766 1.56							Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29 100 P 1 2/m 1 Mono- clínico	a=21.17049 b=3.82409 c=19.35382 beta=119.844 Vol.=1359.054

## APÊNDICE A.2

NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - Resumo dos resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld (Programa: GSAS-II) e (Programa: High Score). 2º Tratamento: 950 °C, 12 hs.

Data: junho-2023. Fonte: Co  $\alpha_1=1.7890100$  Angstrom.

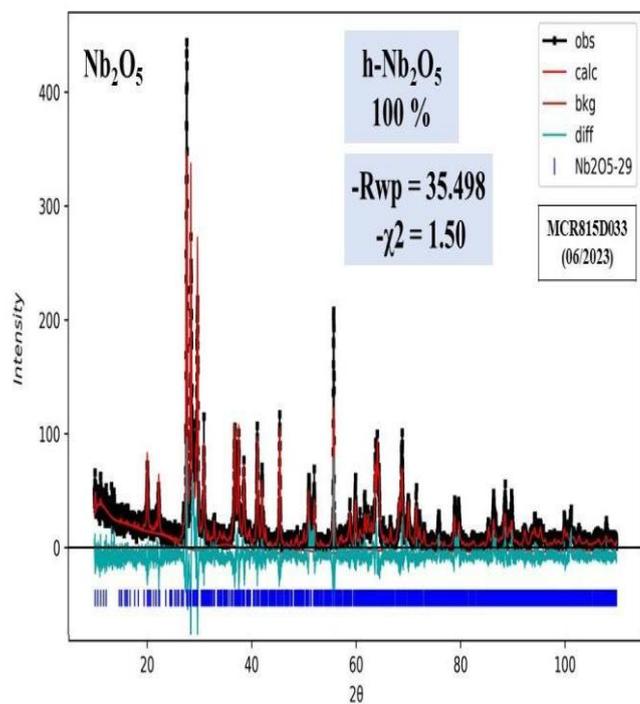
<u>Amostras</u>	<u>Cód. do difratograma</u>	<u>Estat.</u>	<u>fase 1</u>		<u>fase 2</u>		<u>fase 3</u>		<u>fase 4</u>	
		- Rwp - GOF ( $\chi^2$ )	- Nome da fase - % <u>Grupo espacial</u>	<u>Param.</u>	- Nome da fase - % <u>Grupo espacial</u>	<u>Param.</u>	- Nome da fase - % <u>Grupo espacial</u>	<u>Param.</u>	- Nome da fase - % <u>Grupo espacial</u>	<u>Param.</u>
			NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -37212  Pbcn-Ortorrômbico		NiO- 28910  F m -3 m Cúbico		CeO <sub>2</sub> -24887  F m -3 m Cúbico		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -29  P 1 2/m 1 Monoclínico	
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MCR815D023 (06/2023)	27.168  1.19	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -37212 98.6 Pbcn-Ortorrômbico	a=14.03701 b=5.68313 c=5.02413 Vol.=400.796	NiO- 28910 1.4 F m -3 m Cúbico	a=4.17868 Vol.=72.966				

NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:La 25:50:1	MCR815D024 (06/2023)	28.502 1.26	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 97.4 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03511 b=5.68231 c=5.02367 Vol.=400.647	NiO- 28910 2.6 F m -3 m Cúbico	a=4.17747 Vol.=72.902				
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:La 15:30:1	MCR815D025 (06/2023)	29.044 1.28	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 98.2 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.0351 b=5.68234 c=5.02364 Vol.=400.645	NiO- 28910 1.8 F m -3 m Cúbico	a=4.17824 Vol.=72.943				
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:La 10:20:1	MCR815D026 (06/2023)	29.181 1.32	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 97.4 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03408 b=5.68165 c=5.02291 Vol.=400.5	NiO- 28910 2.6 F m -3 m Cúbico	a=4.17708 Vol.=72.881				
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:La 5:10:1	MCR815D027 (06/2023)	30.90 1.40	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 95.0 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03569 b=5.68188 c=5.02324 Vol.=400.599	NiO- 28910 5.0 F m -3 m Cúbico	a=4.17702 Vol.=72.878				
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:Ce 25:50:1	MCR815D029 (06/2023)	27.991 1.21	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 96.6 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03785 b=5.68272 c=5.02413 Vol.=400.791	NiO- 28910 2.0 F m -3 m Cúbico	a=4.17833 Vol.=72.947	CeO <sub>2</sub> - 24887 1.4 F m -3 m Cúbico	a=5.4139 Vol.=158.683		
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ni:Nb:Ce 15:30:1	MCR815D030 (06/2023)	26.891 1.21	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 96.8 Pbcn-	a=14.03812 b=5.68237 c=5.02419 Vol.=400.778	NiO- 28910 0.9 F m -3 m Cúbico	a=4.17832 Vol.=72.946	CeO <sub>2</sub> - 24887 2.3	a=5.41382 Vol.=158.676		

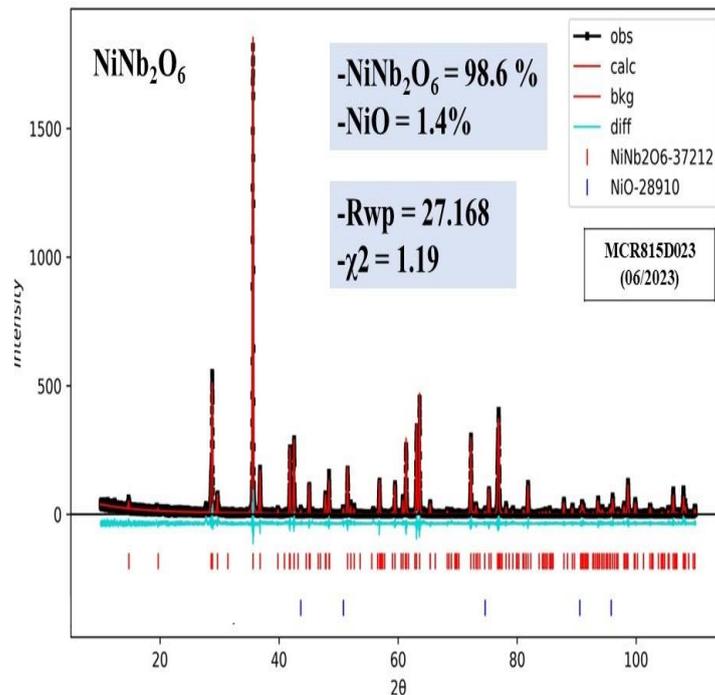
			Ortorrômico				F m -3 m Cúbico			
NiNb2O6 Ni:Nb:Ce 10:20:1	MCR815D031 (06/2023)	27.297 1.22	NiNb2O6- 37212 95.3 Pbcn- Ortorrômico	a=14.03851 b=5.68242 c=5.02431 Vol.=400.803	NiO- 28910 1.4 F m -3 m Cúbico	a=4.17827 Vol.=72.944	CeO2- 24887 3.3 F m -3 m Cúbico	a=5.41364 Vol.=158.660		
NiNb2O6 Ni:Nb:Ce 5:10:1	MCR815D032 (06/2023)	26.658 1.22	NiNb2O6- 37212 89.6 Pbcn- Ortorrômico	a=14.03645 b=5.68119 c=5.02342 Vol.=400.586	NiO- 28910 3.0 F m -3 m Cúbico	a=4.17719 Vol.=72.887	CeO2- 24887 7.4 F m -3 m Cúbico	a=5.41222 Vol.=158.535		
Nb2O5 (950°C/12h)	MCR815D033 (06/2023)	35.498 1.50							Nb2O5-29 100 P 1 2/m 1 Mo- noclínico	a=21.1675 b=3.82437 c=19.35682 beta=119.826 Vol.=1359.411

## APÊNDICE A.3

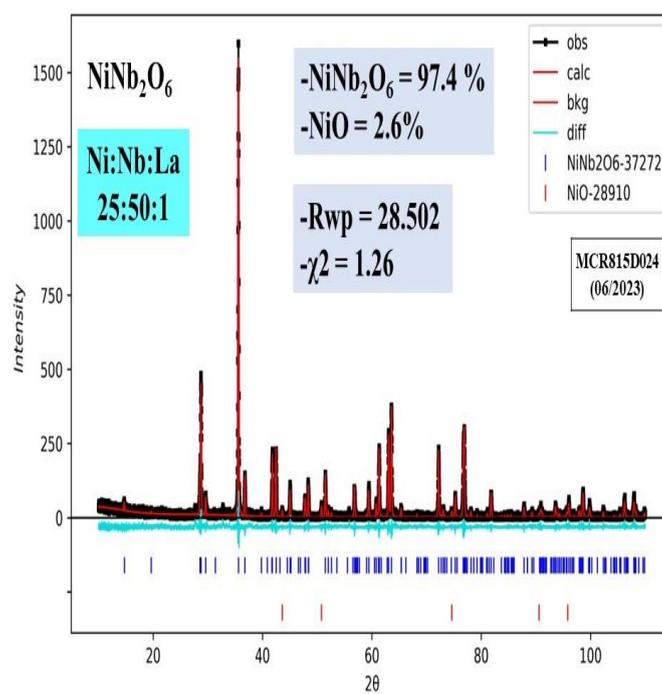
Difratogramas da série de Niobato de níquel ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) dopada com lantanídeos, referentes ao 2º tratamento das amostras (apêndice 2).



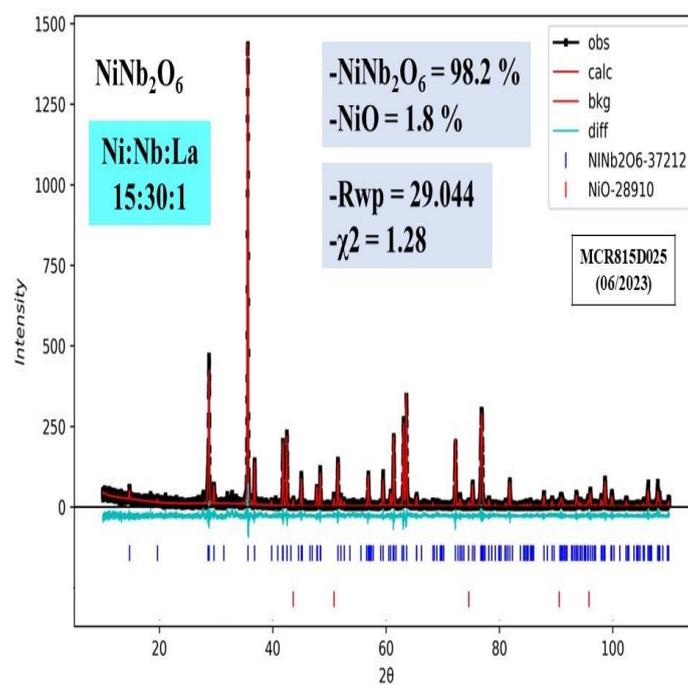
a)  $\text{h-Nb}_2\text{O}_5$



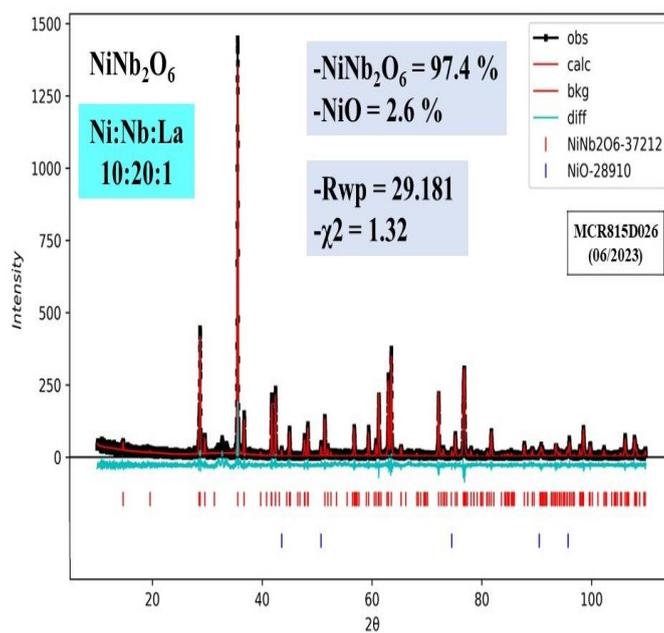
b)  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$



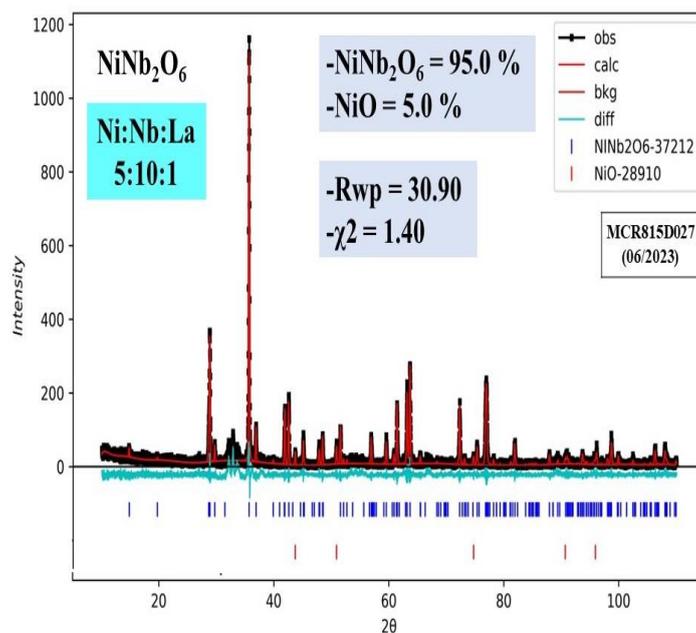
c) NbLa 50



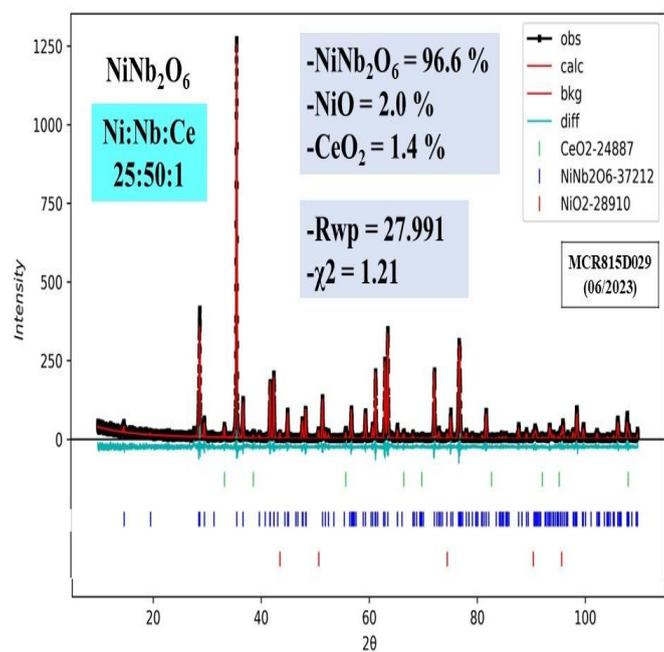
d) NbLa 30



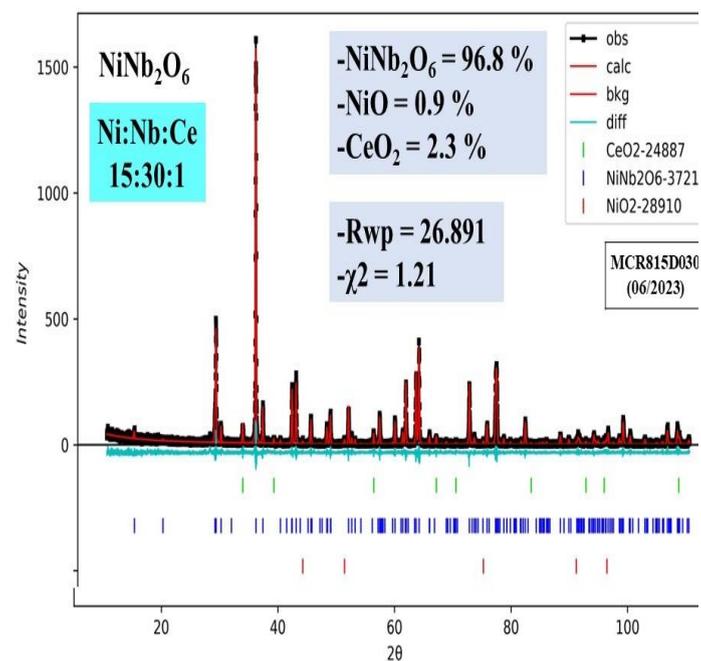
e) NbLa 20



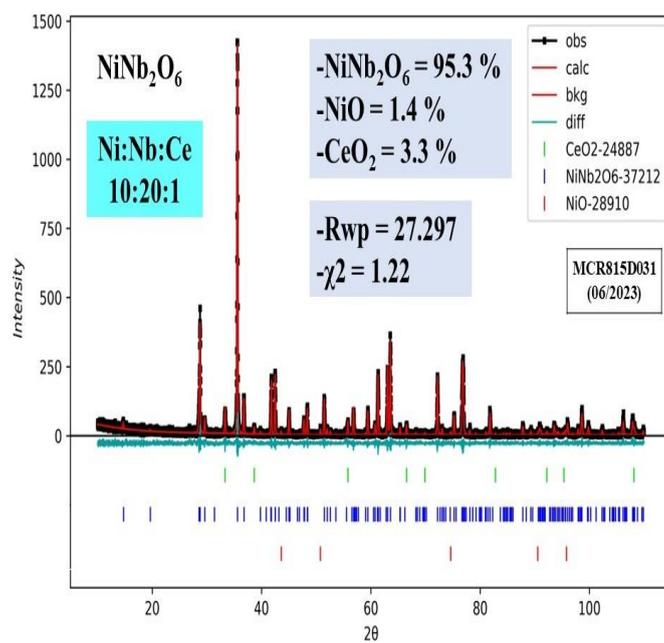
f) NbLa 10



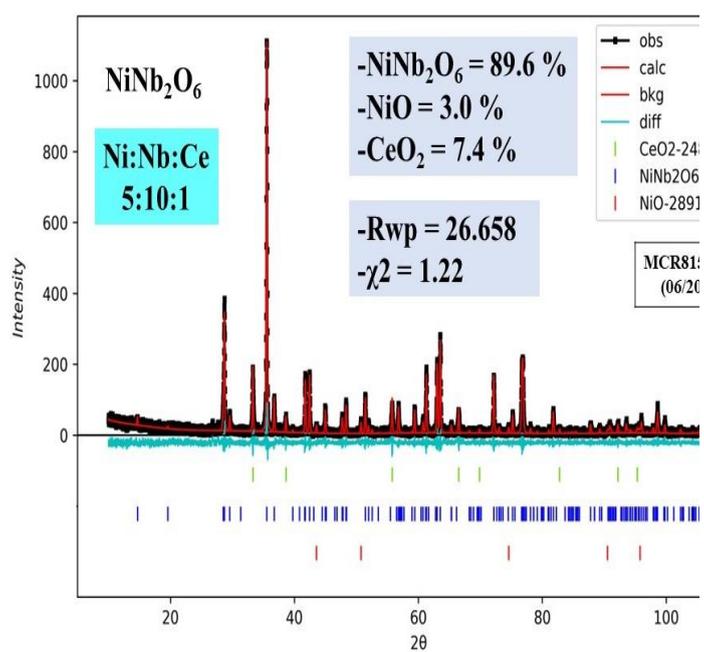
g) NbCe 50



h) NbCe 30



i) NbCe 20



j) NbCe 10

#### APÊNDICE A.4

NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - Resumo dos resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld (Programa: GSAS-II) e (Programa: High Score). 2º Tratamento: 950 °C, 12 hs, mas com procedimento de obtenção dos difratogramas baseado em uma varredura lenta (propícia à obtenção de dados mais precisos por refinamento de Rietveld). Data: janeiro-2024. Fonte: Co  $\kappa\alpha_1=1.7890100$  Angstrom.

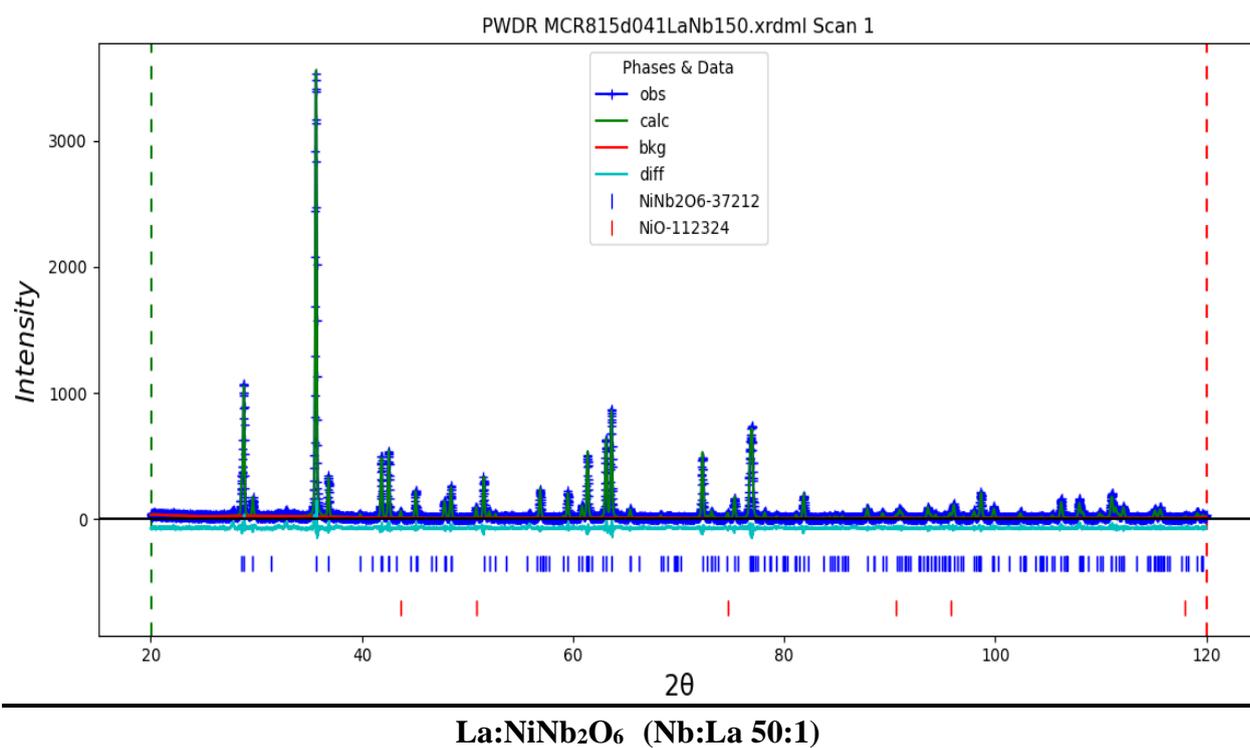
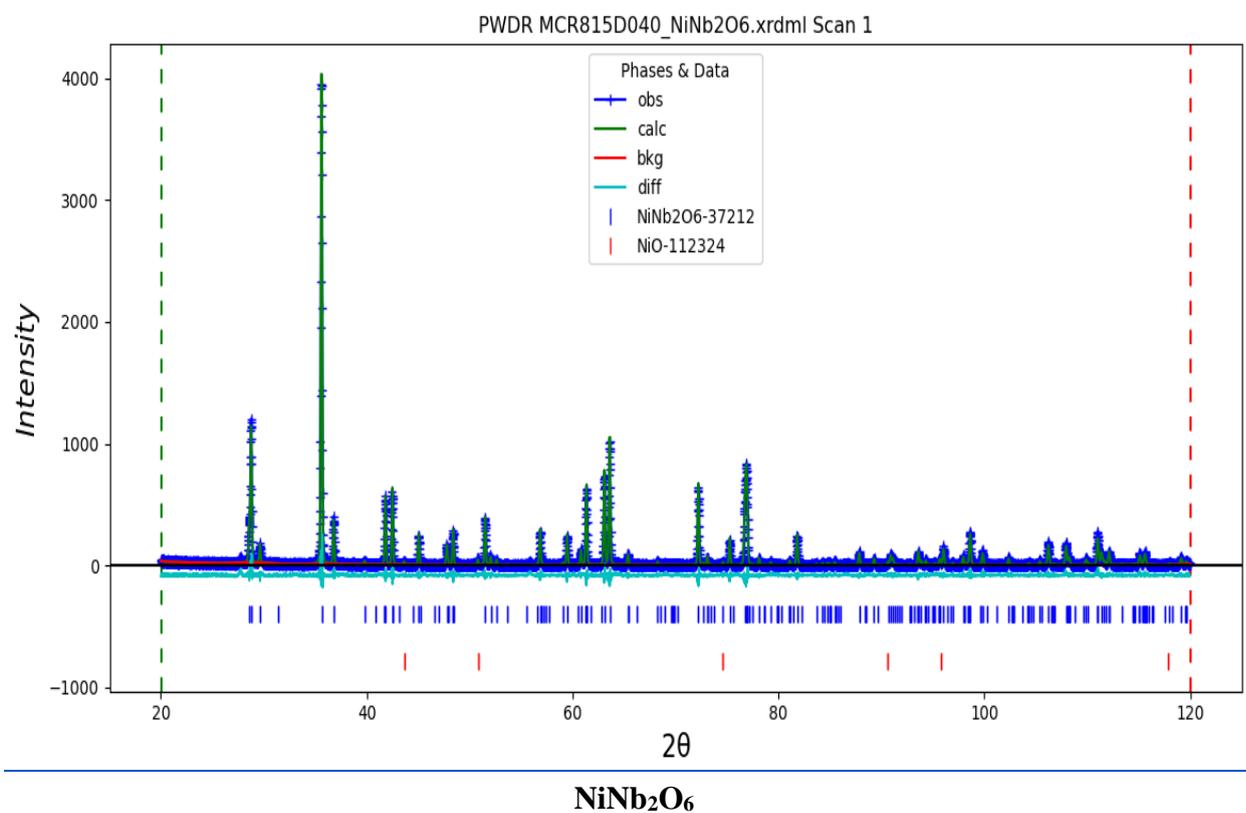
Amostras	Cód. do difratograma	Estat.	fase 1		fase 2		fase 3		fase 4	
			- Rwp	- Nome da fase - % Grupo espacial	Param.	- Nome da fase - % Grupo espacial	Param.	- Nome da fase - % Grupo espacial	Param.	- Nome da fase - % Grupo espacial
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MCR815D040 (11/2023)	21,088 1,34	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 98,7% Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03673 b=5.68301 c=5.02395	NiO- 28910 1,4% F m -3 m Cúbico	a=4.17832				
La:NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Nb:La 50:1	MCR815D041 (11/2023)		NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -- 37212 97,0	a=14.03475 b=5.68219 c5.02337	NiO- 28910 3,0 F m -3 m Cúbico	a=4.17757 Vol.=72.908				

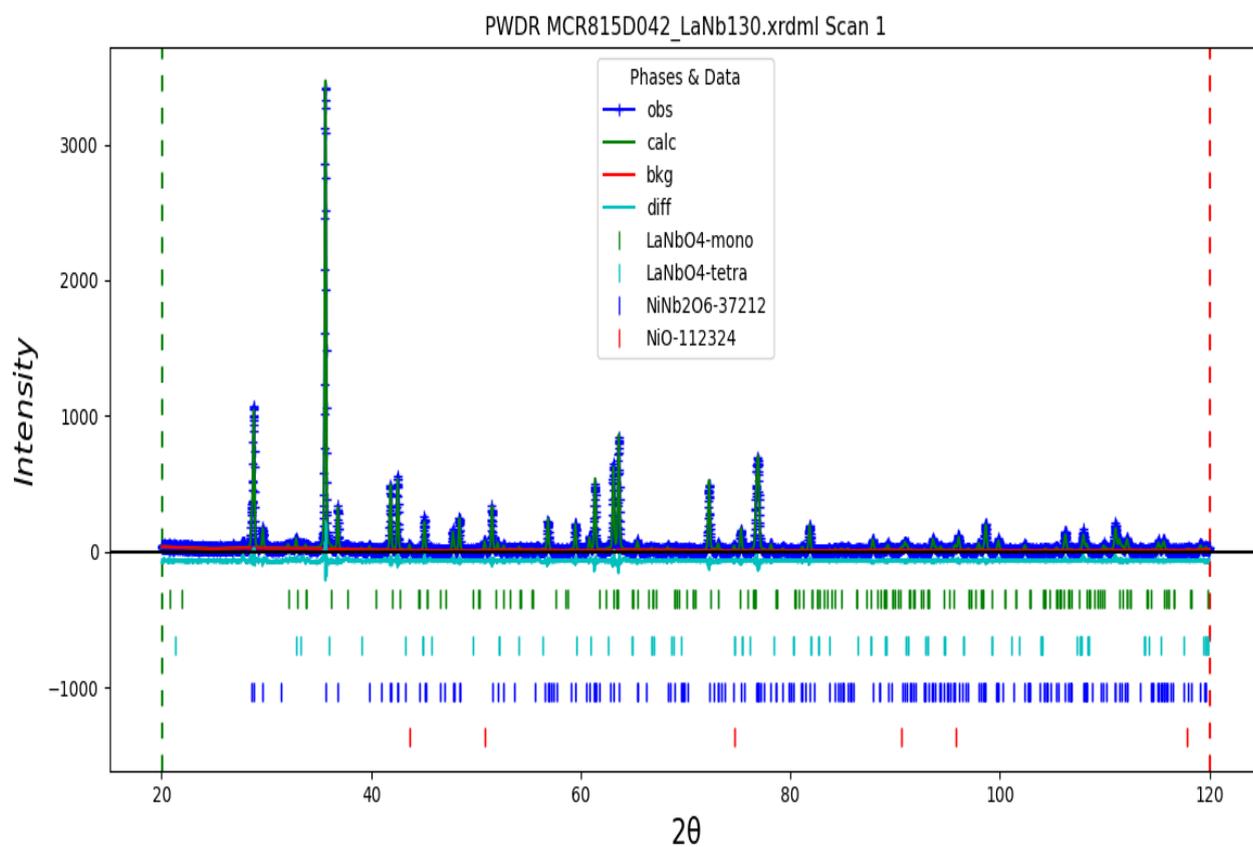
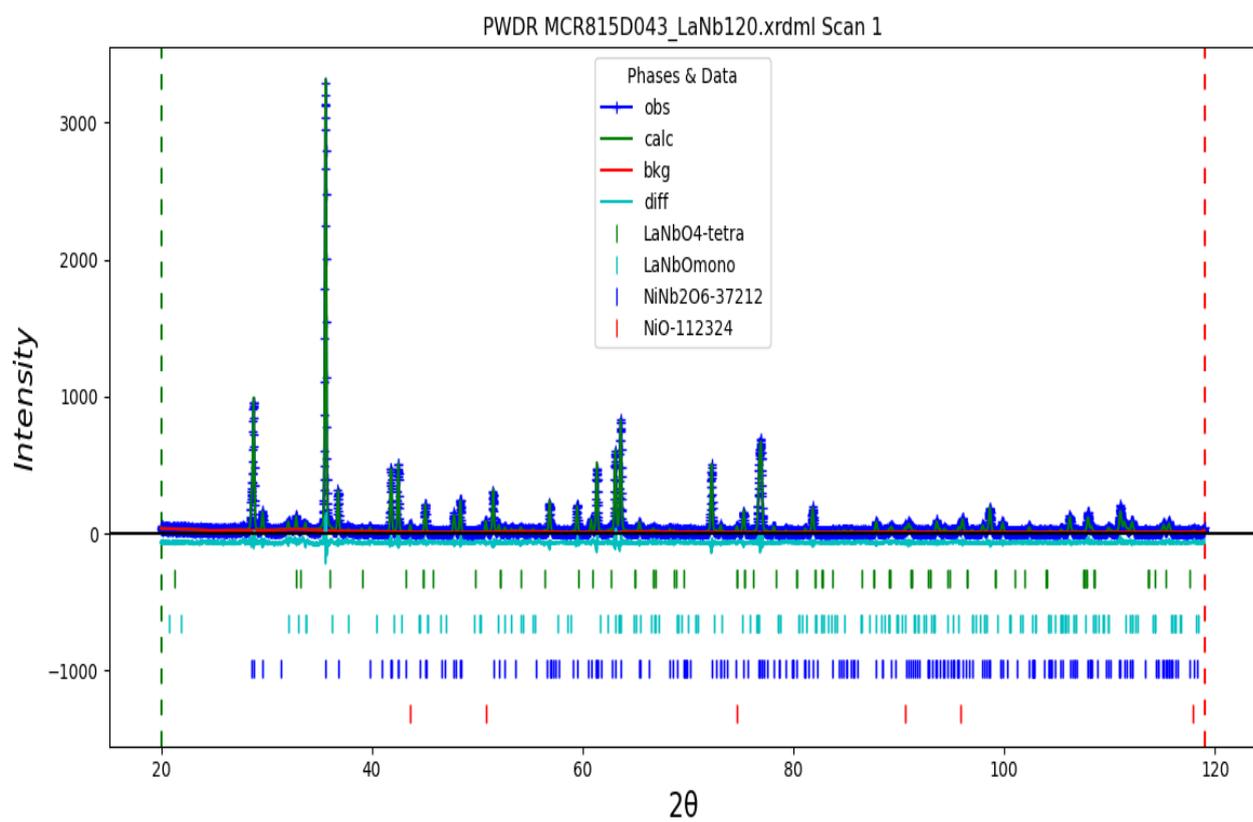
			Pbcn- Ortorrômico	Vol.=400.604						
La:NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Nb:La 30:1	MCR815D042 (11/2023)	19,245  1.27	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - 37212 96,3 Pbcn- Ortorrômico	a=14.03585 b=5.68258 c=5.02384 Vol.=400.701	NiO- 28910 1,9 F m -3 m Cúbico	a=4.17826 Vol.=72.943	LaNbO <sub>4</sub> 1,0 I41/a tetragonal	a=5.36517 c=11.61585 V=334.363	_LaNbO <sub>4</sub> 0,7 I2/c monoclínico	a=5.56079 b=11.55999 c=5.20359 α= 94.035 V=333.671
La:NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Nb:La 20:1	MCR815D043 (11/2023)	19,289  1.28	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -- 37212 94,7 Pbcn- Ortorrômico	a=14.03593 b=5.68243 c=5.02389 Vol.=400.696	NiO- 28910 2,4 F m -3 m Cúbico	a=4.17766 Vol.=72.912	LaNbO <sub>4</sub> 1,0 I41/a tetragonal	a=5.36724 c=11.60535 V=334.319	_LaNbO <sub>4</sub> 1,5 I2/c monoclínico	a=5.55513 b=11.55499 c=5.20629 α= 93.941 V=333.399
La:NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Nb:La 10:1	MZL878D001 (11/2023)	17,409  1.16	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -- 37212 76,5 Pbcn- Ortorrômico	a=14.03512 b=5.68179 c=5.02331 Vol.=400.582	NiO- 28910 4,1 F m -3 m Cúbico	a=4.17675 Vol.=72.864	LaNbO <sub>4</sub> 1,0 I41/a tetragonal	a=5.37472 c=11.56846 V=334.185	_LaNbO <sub>4</sub> 1,5 I2/c monoclínico	a=5.54913 b=11.5466 c=5.22168 α= 93.711 V=333.870

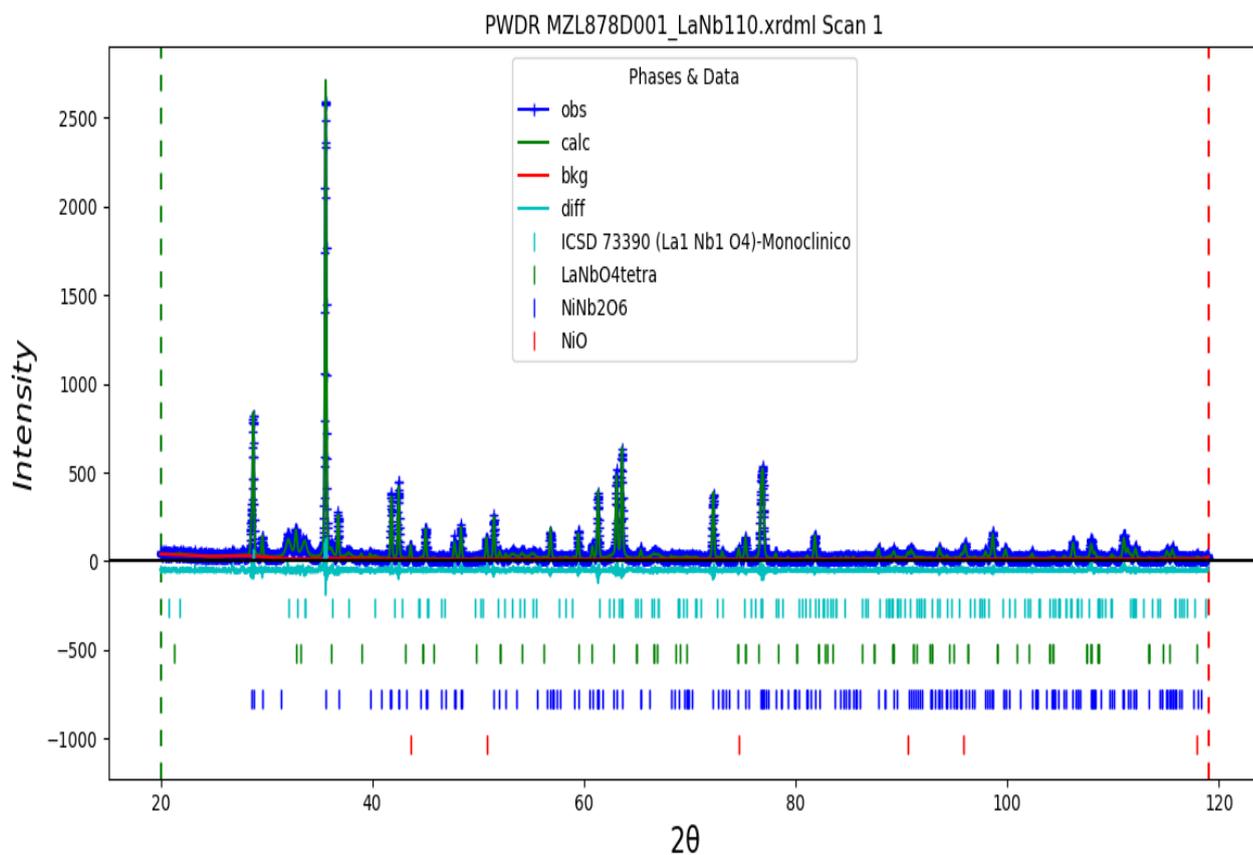
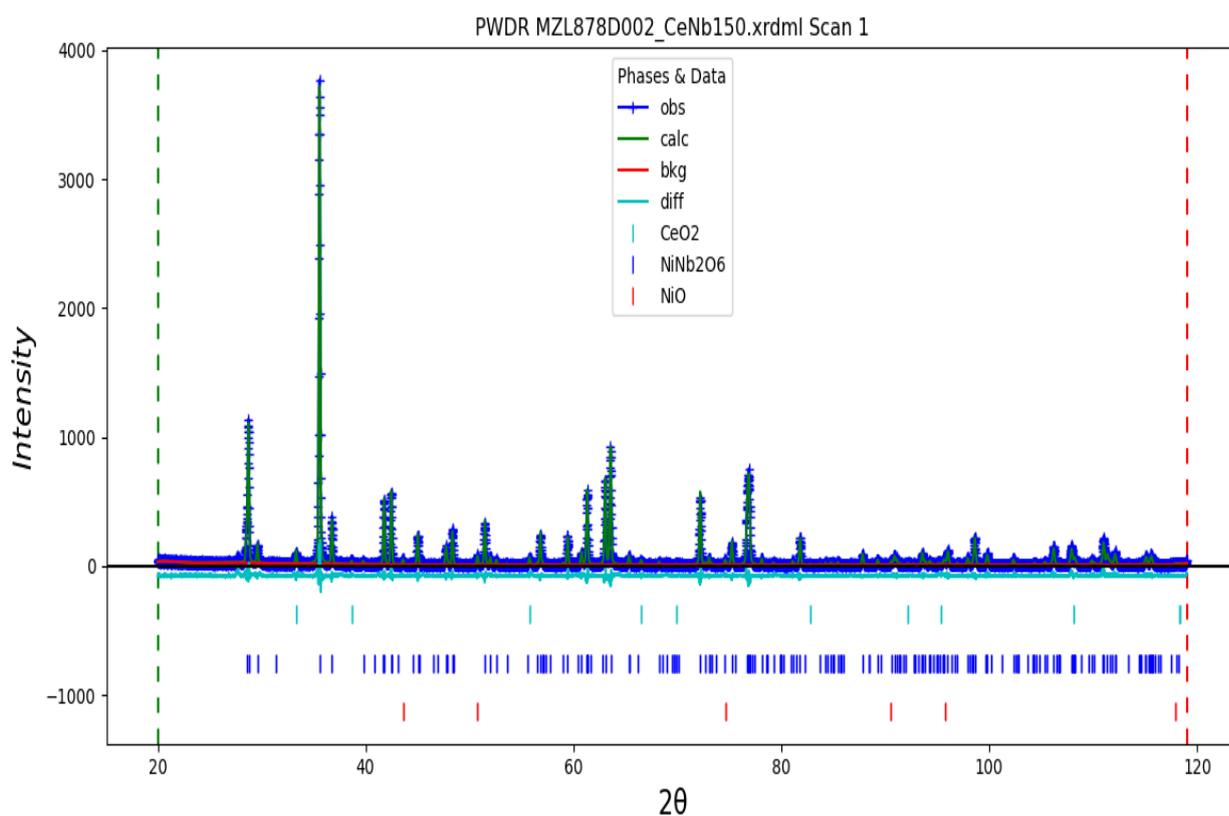
Ce:NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Nb:Ce 50:1	MZL878D002 (11/2023)	19,028 1.25 1.95	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -- 37212 96,8 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.0371 b=5.68216 c=5.02401 Vol.=400.721	NiO- 28910 1,8 F m -3 m Cúbico	a=4.17782 Vol.=72.920	CeO <sub>2</sub> 1,4 Fm-3m cúbico	a = 5.41388 V=158.681		
Ce:NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Nb:Ce 30:1	EOD880D001 (11/2023)	19,298 1.23	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -- 37212 96,6 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03721 b=5.68205 c=5.0239 Vol.=400.707	NiO- 28910 1,2 F m -3 m Cúbico	a=4.17746 Vol.=72.901	CeO <sub>2</sub> 2,2 Fm-3m cúbico	a = 5.41358 V=158.655		
Ce:NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Nb:Ce 20:1	EOD880D002 (11/2023)	18,394 1.24	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -- 37212 95,5 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03677 b=5.68167 c=5.02364 Vol.=400.647	NiO- 28910 1,1 F m -3 m Cúbico	a=4.17712 Vol.=72.884	CeO <sub>2</sub> 3,4 Fm-3m cúbico	a = 5.41347 V=158.646		
Ce:NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Nb:Ce 10:1	MCR815D044 (11/2023)	18,346 1.29	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -- 37212 89,4 Pbcn- Ortorrômbico	a=14.03752 b=5.68139 c=5.02379 Vol.=400.661	NiO- 28910 2,7 F m -3 m Cúbico	a=4.17764 Vol.=72.911	CeO <sub>2</sub> 7,9 Fm-3m cúbico	a = 5.41235 V=158.547		

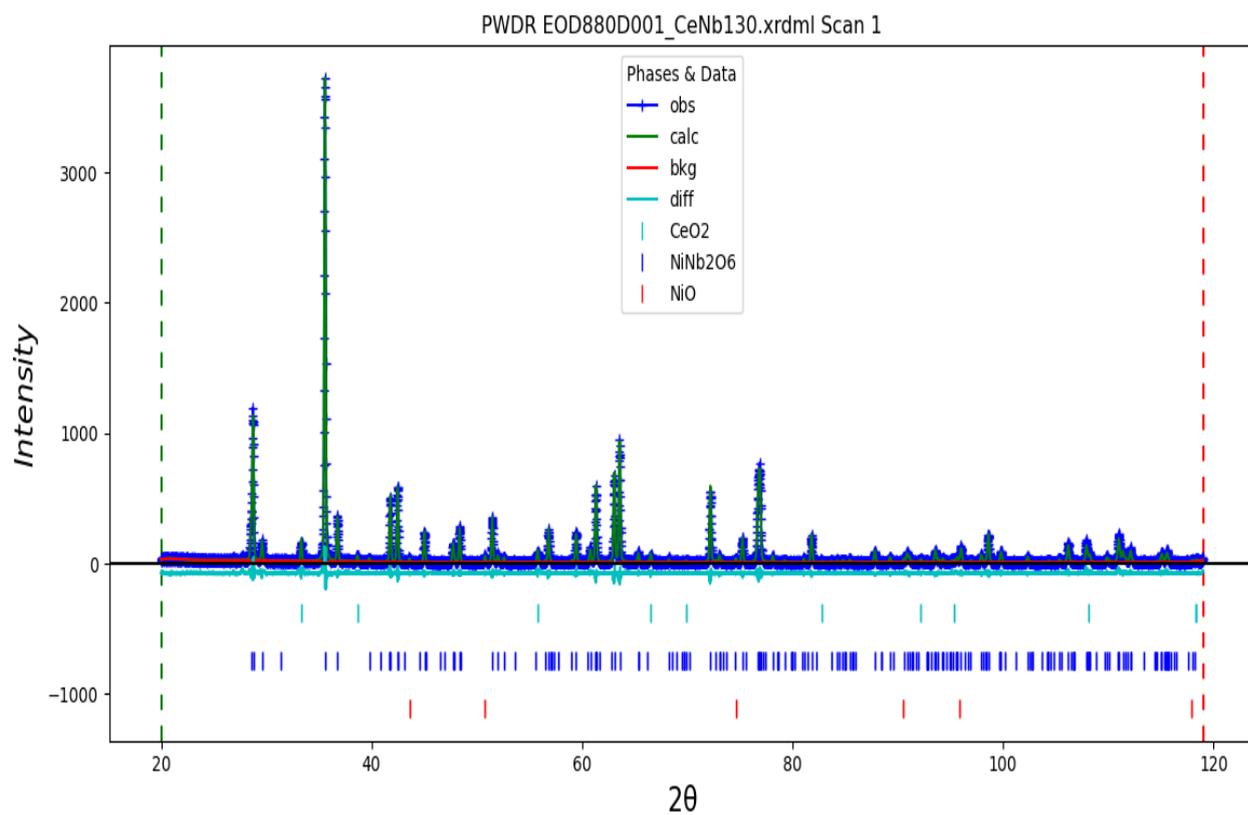
## APÊNDICE A.5

Difratogramas da série de Niobato de níquel ( $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ) dopada com lantanídeos, referentes ao último refinamento feito (apêndice A.4).

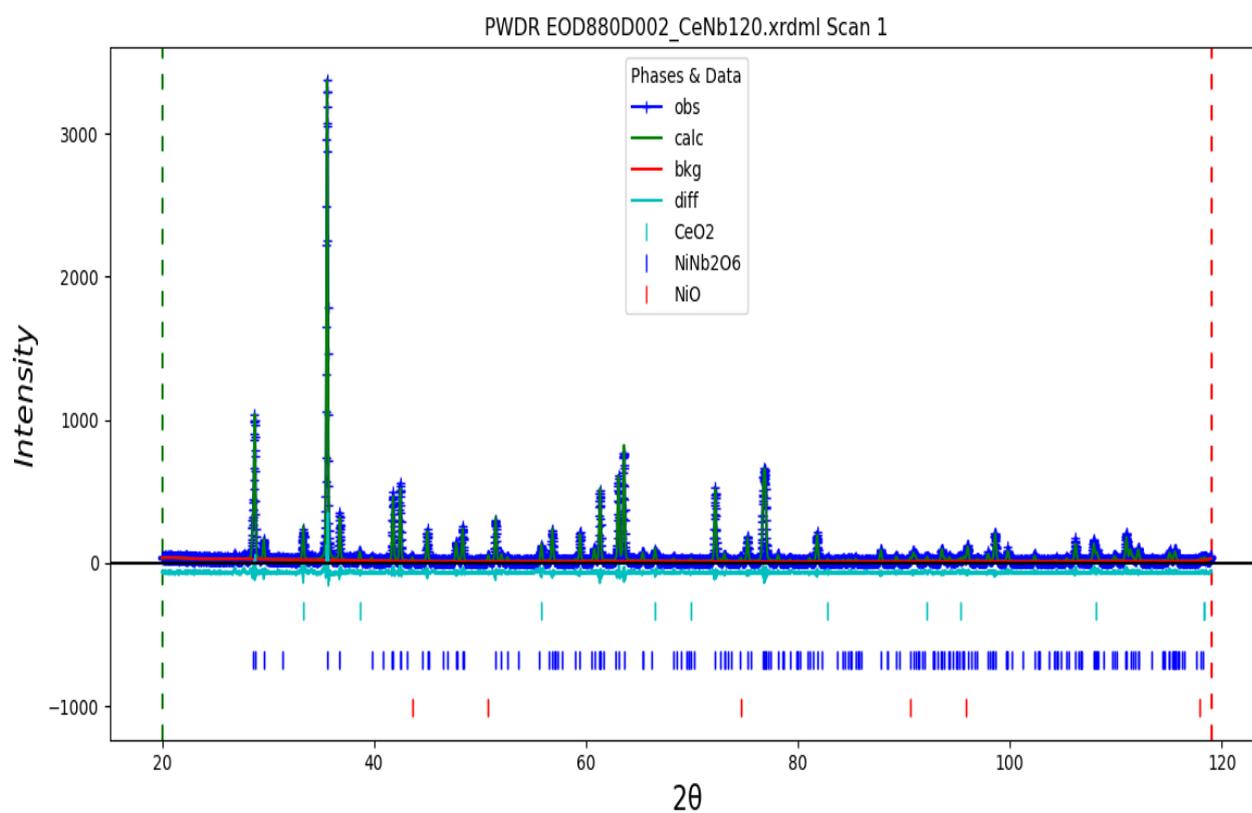


**La:NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Nb:La 30:1)****La:NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Nb:La 20:1)**

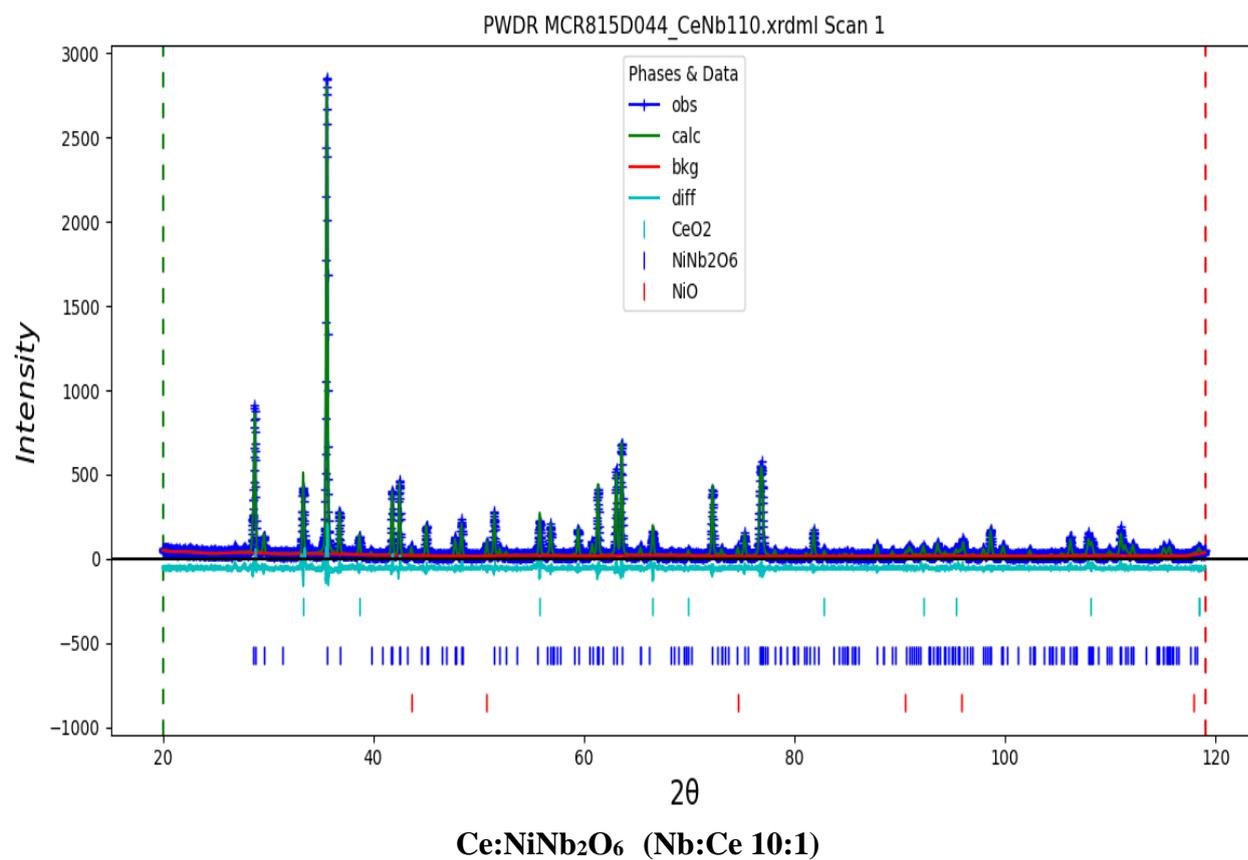
**La:NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Nb:La 10:1)****Ce:NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Nb:Ce 50:1)**



**Ce:NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Nb:Ce 30:1)**



**Ce:NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Nb:Ce 20:1)**



**APÊNDICE A.6**

Curva de larguras à meia-altura pelo ângulo de difração (em radianos) para o  $\text{LaB}_6$ , medido sob radiação  $\text{CoK}\alpha 1$ , evidenciando a equação da Gaussiana utilizada para estimar larguras instrumentais nos difratogramas obtidos das amostras.

