

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

EDNA JERUSA PACHECO SAMPAIO

**ÓXIDO DE Nb NANOTUBULAR APLICADO COMO ELETRODO DE
SUPERCAPACITOR**

Porto Alegre - RS

2021

EDNA JERUSA PACHECO SAMPAIO

**ÓXIDO DE Nb NANOTUBULAR APLICADO COMO ELETRODO DE
SUPERCAPACITOR**

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

Área de concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais

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

Porto Alegre – RS

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

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

Coordenador: Afonso Reguly

Vice-Coordenador: Andréa Moura Bernardes

Sampaio, Edna Jerusa Pacheco
Óxido de Nb nanotubular aplicado como eletrodo de supercapacitor /
Edna Jerusa Pacheco Sampaio. -- 2021.
76 f.
Orientadora: Célia de Fraga Malfatti.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais,
Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. óxido de nióbio. 2. estrutura nanotubular. 3. supercapacitores. I. de
Fraga Malfatti, Célia, orient.
II. Título.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma final, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

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

Banca examinadora:

Prof. Dr. Leonardo Marasca Antonini - DEMET/UFRGS

Prof. Dr. Pedro Carlos Hernandez Jr - IFSul

Prof. Dr. Vinicius Martins - IFSul

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho ao meu pai Adão com todo o meu amor, respeito e gratidão.

AGRADECIMENTOS

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

À CBMM pelo fornecimento das chapas de nióbio, matéria prima para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Célia Malfatti, pela disponibilidade, suporte, incentivo e orientação.

Aos colegas Dr. Adilar Gonçalves Santos e Dr. Leonardo Marasca Antonini, pelo imprescindível suporte e auxílio.

Aos demais colegas do LAPEC pelo apoio, amizade e aprendizado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 Nanomateriais	4
3.1.1 Nanotubos.....	6
3.2 Nióbio	8
3.2.1 Síntese de óxidos de Nb	10
3.2.1.1 Síntese de Nanotubos de óxidos de Nb : Anodização em Prospecto..	13
3.3 Supercapacitores	19
3.3.1 Materiais para eletrodos de supercapacitores	25
3.3.2 Eletrólitos empregados em supercapacitores	30
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.1 Preparação das Amostras	34
4.2 Síntese.....	35
4.3 Tratamento Térmico	35
4.4 Caracterização Eletroquímica	35
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.7 Difração de Raios X.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
6. CONCLUSÕES	54
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	55
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação simplificada de célula de anodização com alinhamento vertical dos eletrodos. Adaptado de: (Sulka, 2020)	12
Figura 2 - Representação da migração de íons através da camada de óxido sob condições de alto campo elétrico. Fonte: (Sulka, 2020).....	16
Figura 3 - Representação esquemática das reações e processos de transporte durante o processo de crescimento do filme de óxido de acordo com o modelo de defeito pontual. Fonte: (Sulka, 2020).....	17
Figura 4 - Migração de íons através do filme de óxido sob condições de alto campo elétrico, com presença de íons de fluoreto. Observa-se um acúmulo de fluoreto na interface metal-óxido. Fonte: (Sulka, 2020)	18
Figura 5 - Capacitor Eletroquímico de Dupla Camada. Fonte: (Zhang, 2018).	21
Figura 6 - Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia. Fonte: (Jiang, 2019).....	23
Figura 7 - Representação dos três mecanismos de armazenamento de carga conhecidos para supercapacitores. Fonte: (Choi, 2020).....	24
Figura 8 - Fluxograma geral do procedimento experimental. Fonte: (A autora)	32
Figura 9 - Fluxograma detalhado da metodologia experimental e tomada de decisões na confecção do presente trabalho. Fonte: (A autora).....	33
Figura 10 - (a) Superfície da amostra de Nb metálico após a preparação; (b) reflexão de uma pinça metálica na superfície da amostra após a preparação detalhando o espelhamento da superfície após o acabamento; (c) amostra anodizada.....	38
Figura 11 - Transiente da densidade de corrente, obtido durante o processo de anodização por meio de sistema de aquisição de dados.	39
Figura 12 - Representação esquemática das diferentes etapas do processo de obtenção da morfologia nanotubular relacionado a curva de transiente de densidade de corrente obtida no processo de anodização [55]. Fonte: (A autora).	40
Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV/FEG camada de óxido obtida após anodização por 60 min, em diferentes escalas de ampliação.	41
Figura 14 - DRX do filme de óxido nanotubular de amostra anodizada por 60 min, com ampliação nas ondulações de fundo típicas de óxido amorfo.	42

Figura 15 - DRX do filme de óxido nanotubular de amostra anodizada por 60 min, com ampliação nas ondulações de fundo típicas de óxido amorfo utilizando a técnica de incidência rasante.....	43
Figura 16 - Voltametrias cíclicas em H ₂ SO ₄ 1M do óxido amorfo.	48
Figura 17 - Curvas obtidas pelo ensaio de Carga e Descarga galvanostática em H ₂ SO ₄ 1M do óxido amorfo em diferentes densidades de corrente.	49
Figura 18 - Taxa de desempenho em ácido sulfúrico do óxido de Nb obtido.....	50
Figura 19 - Retenção da capacitância para 240 ciclos.	50
Figura 20 - Dependência da corrente medida em função da taxa de varredura aplicada para os potenciais de -0,3 e -0,5 V.....	52
Figura 21 - Valores de b em função do potencial para as diferentes taxas de varredura empregadas (10,20,30,50 e 100 mV/s).	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quadro de identificação das amostras.	34
Tabela 2 - Relação dos módulos de capacitância específica em Na ₂ SO ₄ para amostras obtidas com diferentes tempos de anodização.	44
Tabela 3 - Resultado de capacitância específica em Na ₂ SO ₄ para as amostras obtidas com tempo de anodização de 60 min e tratadas termicamente.	45
Tabela 4 - Comparação na variação do módulo da capacitância específica nos três primeiros ciclos de carga e descarga em Na ₂ SO ₄ 1M para o óxido recém anodizado e após tratamento térmico.	47

LISTA DE ABREVIATURAS

0D	Zero Dimensões
1D	Uma Dimensão
2D	Duas Dimensões
3D	Três Dimensões
AEE	Armazenamento de Energia Eletroquímica
ARPN	American Resources Policy Network
BET	Brunauer-Emmett-Teller Methodology (Teoria de adsorção Multimolecular)
CBMM	Companhia Brasileira de Mineração
CMG	Chemically Modified Graphene
CNT	Nanotubo de Carbono
CVD	Chemical Vapour Deposition
DNA	Ácido Desoxirribonucleico (Deoxyribonucleic Acid)
DRX	Difração de Raios-X
EDLC	Electrochemical Double Layer Capacitor
EUA	Estados Unidos da América
IBM	International Business Machines Corporation
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NM	Nanomaterial
PDM	Point Defect Model
PF	Phenol Furfural
PVD	Physical Vapour Deposition
RF	Resorcinol-Formaldeído
SEM	Scanning electron microscopy
SOHIO	Standard Oil Company of Ohio

LISTA DE SÍMBOLOS

AlSiO ₂	Alumino Silicato
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
cm	centímetro
Fe	Ferro
HF	Ácido Fluorídrico
M	molar
mF	milifarad
Mg	Magnésio
nm	nanômetro
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio
NaH ₂ PO ₄	Fosfato Monossódico
NaOH,	Hidróxido de Sódio
Nb	Nióbio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de Nióbio
NbO	Óxido de Nióbio
NbO ₂	Dióxido de Nióbio
NH ₄ F	Fluoreto de Amônio
O ₂	Oxigênio
PANI	Polianilina
PPy	Polipirrol
PTh	Poliotiofeno
RuO ₂	Dióxido de Rutênio
Ta	Tântalo
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de Titânio
V ₂ O ₅	Pentóxido de Vanádio
W	Tungstênio
ZnO	Óxido de Zinco
Zr	Zircônio
μm	micrometro
°C	Graus Celsius

RESUMO

Matrizes de nanotubos de óxido de metais de transição auto ordenadas, como o nióbio, têm atraído ampla atenção científica devido às suas propriedades únicas, como alta mobilidade iônica e grande área específica de superfície. Este óxido nanoestruturado é promissor para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. Dentre as várias rotas de produção dessas nanoestruturas, a anodização eletroquímica proporciona o crescimento de um filme de nanotubos alinhados perpendicularmente à superfície do substrato com comprimento de tubo bem definido por meio de um processo típico de auto-organização. Este trabalho apresenta uma rota simples para a obtenção, por anodização potencioestática, de uma camada de nanotubo de óxido de nióbio alinhada diretamente formada sobre substrato metálico, para a aplicação em supercapacitores. Para isso, empregou-se um eletrólito de glicerol contendo 0,4 M de NH_4F e 0,9% de H_2O . As amostras de nióbio foram submetidas à anodização potencioestática com potencial 90 V e temperatura de 20°C. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para realizar a caracterização morfológica. O comportamento capacitivo deste filme foi investigado por voltametria cíclica e teste carga e descarga galvanostática em eletrólito aquoso de Na_2SO_4 1M, em uma janela de potencial de -0,2 a -1,2 V vs. Ag/AgCl e em H_2SO_4 1M na janela de potencial de -0,25 a -0,75 V vs Ag/AgCl. As imagens de MEV revelaram a obtenção de uma camada de óxido nanotubular integralmente distribuída sobre o substrato metálico nióbio. A camada de óxido amorfo nanotubular obtido em 60 min de anodização apresentou capacitância específica em torno de 20 mF/cm² Na_2SO_4 e de 103 mF/cm² em H_2SO_4 , ambas para a densidade de corrente de 1 mA/cm². Essa ótima resposta capacitiva pode estar associada a uma maior área de superfície alcançada através da camada de óxido nanoestruturada obtida. A substancial resposta capacitiva da camada de óxido obtido representa um resultado promissor para a aplicação deste material como eletrodo capacitor eletroquímico. A morfologia nanotubular incrementa a capacitância, não apenas em razão da sua maior área de superfície específica, mas além disso, como essas estruturas de óxido estão verticalmente alinhadas diretamente sobre o metal Nb, isso deve proporcionar uma melhor direcionalidade para o transporte de íons, o que conseqüentemente também melhora a capacitância..

Palavras-chave: óxido de nióbio, estrutura nanotubular, supercapacitores.

ABSTRACT

Self-ordered oxide nanotube arrays of transition metals, such as niobium, have attracted wide scientific attention due to their unique properties such as high ion mobility and great surface specific area. This nanostructured oxide is promising to application in energy storage devices. Among the various routes to produce these nanostructures, the electrochemical anodization provides the growth of a nanotubes film aligned perpendicularly to the substrate surface with well-defined tube length through a typical self-organizing process. This work presents a simple route to obtaining an aligned niobium oxide nanotube layer directly formed on the metal substrate by potentiostatic anodization, for supercapacitors application. For this an glycerol electrolyte containing NH_4F at 0.4 M and 0.9% H_2O was employed. The niobium samples were subjected to potentiostatic anodization at 90 V and 20°C . The scanning electron microscopy (SEM) was employed to perform the morphological characterization. The capacitive behavior of this film was investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge discharge testing in 1M Na_2SO_4 aqueous electrolyte, in a potential window from -0.2 to -1.2 V vs. Ag/AgCl and in H_2SO_4 1M at the potential window from -0.25 to -0.75 V vs Ag/AgCl. The SEM images has revealed the achievement of a integrally distributed nanotubular oxide layer on metallic niobium substrate. The nanotubular amorphous oxide layer obtained in the anodization presented a specific capacitance about 20 mF/cm^2 and 103 mF/cm^2 in H_2SO_4 , both at the current density of 1 mA/cm^2 . This great capacitive response can be associated with the higher surface area achieved through nanostructured oxide layer obtained. The substantial capacitive response of the oxide layer obtained represent a promising result for the application of this material as electrochemical capacitor electrode. The nanotubular morphology increases the capacitance, not only due to its larger specific surface area, but in addition, as these oxide structures are vertically aligned directly on the Nb metal, this should provide better directionality for the transport of ions, which consequently also improves the capacitive response.

Keywords: niobium oxide, nanotubular structure, supercapacitors.

1. INTRODUÇÃO

Os nanomateriais (NMs) representam um dos campos mais importantes em desenvolvimento na tecnologia dos materiais. O conhecimento científico adquirido a respeito de novas rotas de síntese bem como a respeito das características físico-química destes materiais tem possibilitado a sua aplicação em diferentes setores tecnológicos e dispositivos como sensores de gás, catálise, dispositivos biomédicos, ópticos e eletroquímicos [1], [2].

Em aplicações industriais, um dos maiores desafios é o preço do produto em relação às propriedades aprimoradas dos NMs, que está em concorrência direta com tecnologias convencionais bem estabelecidas. Na maioria dos casos, materiais nanoestruturados e produtos que utilizam estes materiais são significativamente mais caros que os produtos convencionais. Em alguns casos, o aumento de preço as vezes é mais pronunciado do que o aprimoramento das propriedades e, portanto, as aplicações mais interessantes de materiais em escala nanométrica são frequentemente encontradas apenas em áreas onde são exigidas propriedades específicas que estão além do alcance dos materiais convencionais. Assim, quando o uso de nanomateriais com novas propriedades fornece a solução para um problema que não pode ser resolvido com materiais convencionais, o preço se torna muito menos importante. Em geral, a aplicação economicamente mais bem-sucedida de NMs é aquela que requer apenas uma pequena quantidade de material em comparação com as tecnologias convencionais, isto é, o seu desempenho aprimorado requer que uma menor quantidade de material seja empregada [3]. Assim, pode-se concluir que há dois pilares básicos no desenvolvimento de NMs no que tange a sua aplicação industrial: o primeiro é a eficiência na sua produção, ou seja, a busca por métodos de fabricação que visem minimizar os recursos empregados em razão do valor agregado e o segundo é o aprimoramento das suas propriedades de modo que leve à novas aplicações além do alcance dos materiais convencionais.

Uma das aplicações dos nanomateriais sob a qual a comunidade científica tem se debruçado com muito interesse é sua utilização em dispositivos para armazenamento de energia. De fato, com o aumento no consumo de combustível bem como inúmeras questões ambientais, como o aquecimento global, levaram a uma maior concentração no desenvolvimento de fontes renováveis de energia, como solar e eólica. Em face da questão de que fontes renováveis são intermitentes e não podem produzir energia sob demanda, o desenvolvimento de uma nova geração de sistemas de armazenamento de energia passou a ter

um maior impacto, tornando um dos maiores desafios a busca por um dispositivo que apresente um desempenho eficaz e eficiente [4], [5].

Ao mesmo tempo, que a implementação em larga escala de dispositivos intermitentes de conversão de energia renovável, como turbinas eólicas e placas fotovoltaicas, requerem tecnologias de armazenamento de energia para equilibrar as flutuações temporais, há uma gigantesca necessidade de alimentar uma variedade crescente de eletrônicos portáteis e veículos elétricos o que contribui fortemente para o aumento da demanda por novas alternativas de distribuição e armazenamento de energia em nossas vidas diárias. Das muitas maneiras de armazenar energia, o armazenamento de energia eletroquímica (AEE) tem sido muito bem-sucedido devido à alta eficiência teórica de conversão de energia química em elétrica e às altas densidades de energia e potências proporcionadas por eletrodos de estado sólido. No entanto, os constantes avanços na inovação tecnológica, requerem melhorias em todas as métricas de desempenho relevantes o que impulsiona a busca global por novos materiais e mecanismos de armazenamento de energia [6].

Os atuais sistemas de baterias apresentam grandes dificuldades especialmente durante picos de demanda, neste sentido supercapacitores tem se mostrado os mais prospectivos pois apresentam alta densidade de potência, além de rápida taxa de carga/descarga, excelente ciclo de vida e baixo custo de manutenção [5]. Atualmente, supercapacitores são capazes de complementar ou até mesmo substituir as baterias em aplicações no armazenamento de energia elétrica ou sistemas de colheita de energia quando alta potência de fornecimento ou captação é necessária. Notáveis melhorias de desempenho tem sido alcançadas através dos avanços no conhecimento dos mecanismos de armazenamento de carga e o desenvolvimento de materiais nanoestruturados avançados [7].

A investigação e desenvolvimento de materiais avançados é um fator chave para o progresso no desenvolvimento de supercapacitores de alto desempenho. Neste contexto, um material de grande abundância no minério brasileiro [8], tem mostrado propriedades promissoras para sua aplicação como eletrodo de supercapacitores, trata-se do nióbio, mais especificamente pentóxido de nióbio Nb_2O_5 nanoestruturado [9]–[11].

O presente trabalho apresenta a síntese de nanotubos de óxidos de nióbio a partir de anodização potenciostática, que é uma rota simples. Realizou-se também a avaliação das propriedades desse material visando a aplicação como eletrodo positivo de supercapacitor.

2. OBJETIVOS

Avaliar as propriedades capacitivas de nanotubos de óxido de nióbio aplicado para potenciais negativos.

Objetivos Específicos:

- Obter de óxido de nióbio nanotubular crescido diretamente no substrato metálico de Nb, por meio de anodização potenciostática.
- Avaliar a ocorrência de efeitos pseudocapacitivos de modo a incrementar o módulo da capacitância.
- Avaliar a influência do tratamento térmico na capacitância específica e estabilidade do material submetido a ciclos de carga e descarga.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Nanomateriais

A palavra nanotecnologia foi usada pela primeira vez em 1974 por Norio Taniguchi em referência às tolerâncias dimensionais de acabamento na usinagem para processamento de semicondutores. O termo é derivado da palavra grega para anão (nánnos) e significa um bilionésimo de unidade. No entanto, foi somente após o desenvolvimento do microscópio de varredura por tunelamento em 1981 pelos pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, que o progresso realmente começou, agora era possível observar a matéria em nanoescala. Eles receberam o Prêmio Nobel de Física em 1986 por essa descoberta, que tira proveito do fenômeno quântico exibido pelos materiais condutores e semicondutores em nanoescala. Então, os fulerenos foram descobertos em 1985 por Harold Kroto, Robert Curl e Richard Smalley, que foram laureados com o Prêmio Nobel de Química em 1996 por essa conquista. Em 1991, foi obtido o primeiro crescimento controlado de nanotubos de carbono (CNTs) atribuído a Sumio Iijima. Desde então, o uso de materiais e estruturas em nanoescala em produtos comerciais tem crescido amplamente [12].

O estudo de materiais nanoestruturados intercepta muitas áreas como engenharia e ciência dos materiais, física, química, biologia e medicina. Existem duas definições para NMs, a primeira - e mais ampla - definição afirma que os nanomateriais são materiais em que as unidades geométricas individuais que compõem a sua morfologia são menores que 100 nm, pelo menos em uma dimensão. Essa definição é adequada para muitas propostas de pesquisa. A segunda definição é muito mais restritiva e afirma que os nanomateriais têm propriedades que dependem inerentemente do tamanho de grão pequeno [3]. Convencionalmente no uso moderno do termo, nanomateriais são materiais recentemente desenvolvidos, nos quais a estrutura em nanoescala (10^{-9} m) que está sendo controlada tem um efeito dominante no comportamento desejado do material ou dispositivo [13].

As propriedades físicas e químicas dos nanomateriais tendem a ser excepcionalmente dependentes de seu tamanho e morfologia. Portanto, pesquisadores de materiais tem concentrado seus esforços no desenvolvimento de métodos simples e eficazes para fabricar NMs com tamanho e morfologia controlados e, portanto, propriedades adaptadas. Um aspecto importante da nanoescala é que, quanto menor a nanopartícula, maior a sua área específica

superficial. Na nanoescala, propriedades como condutividade elétrica e resistência mecânica não são as mesmas do material convencional, assim como sua estrutura eletrônica que também muda drasticamente [14].

Com os constantes avanços da nanotecnologia uma ampla variedade de materiais pode ser sintetizada em nanoescala incluindo metais, semicondutores, cerâmicos, óxidos metálicos, polímeros, etc. Dependendo de seus métodos de origem e síntese, os nanomateriais possuem características físico-químicas, estruturais e morfológicas únicas, importantes em uma ampla variedade de aplicações concomitantes aos campos eletrônico, optoeletrônico, óptico, eletroquímico, ambiental e biomédico [15].

Os materiais em nanoescala podem ser classificados de acordo com sua dimensionalidade. São classificados como zero dimensional (0D), os materiais que possuem todas as suas dimensões externas em nanoescala; nanopartículas, cristalitos quânticos, nanocristais, nanofases, pós ultrafinos e nanoesferas são exemplos de materiais em 0D. Os nanomateriais unidimensionais (1D) têm duas dimensões externas na nanoescala, a terceira é geralmente na escala micro, estão incluídos nesta classe nanofibras, nanotubos, nanofios e nanobastões. Com apenas uma dimensão externa em nanoescala, os nanomateriais 2D compreendem filmes finos, nano revestimentos, membranas submicrônicas nanoestruturadas, nanoargilas e nanoplacas. A última categoria dimensional de nanomateriais, 3D, exhibe recursos internos de nanoescala, mas nenhuma dimensão externa na nanoescala. Isso inclui nanocompósitos de materiais nanoestruturados, policristais com grãos submicrônicos, revestimentos, membranas grossas nanoestruturadas, sólidos nano organizados e nanocerâmica [12].

Em relação à área superficial, a forma tubular é especialmente atraente, pois pode fornecer acesso a quatro regiões de contato diferentes: as superfícies interna e externa dos tubos, a parte superior e a inferior [16]. A arquitetura exclusiva e a grande área superficial desses materiais os tornam estruturas promissoras para uma ampla variedade de aplicações. De extrema relevância para o presente trabalho a discussão que se segue aborda nanomateriais sintetizados nessa morfologia.

3.1.1 Nanotubos

Essa estrutura 1D em nano escala foi descrita pela primeira vez na literatura por Iijima, que relatou a preparação de um novo tipo de estrutura finita de carbono, consistindo em tubos semelhantes a agulhas. Produzida usando um método de evaporação por descarga de arco semelhante ao usado para a síntese de fulerenos. Cada agulha possuía diâmetro de algumas dezenas de nanômetros e compreendia tubos coaxiais de folhas grafíticas [17]. Desde sua descoberta essa nova classe de materiais tem sido amplamente estudada e a combinação de CNTs com partículas de outros materiais como metais, óxidos metálicos, grafite, entre outros, representa um novo meio de obter novos materiais híbridos com características interessantes para uma variedade de aplicações, como catalisadores e sensores de gás, além de dispositivos eletrônicos e magnéticos [18]–[24].

A combinação de geometria molecular e propriedades interessantes trazida pelos CNTs não apenas inspirou o campo da nanotecnologia aplicada, mas também desencadeou enormes esforços na física, na química e na ciência dos materiais. Essas nanoestruturas unidimensionais (1D) fornecem propriedades eletrônicas exclusivas, como alta mobilidade de elétrons ou efeitos de confinamento quântico, uma área superficial específica muito grande e até mostram uma resistência mecânica muito alta. Embora o carbono ainda seja o material de nanotubo mais explorado, uma gama considerável de outros materiais, incluindo óxidos binários, nitretos, halogenetos, metais, materiais elementares não metálicos e principalmente óxidos e sulfetos de metais de transição foram preparados e caracterizados, em uma geometria 1D e também mostraram fascinantes novas propriedades e recursos [1], [25].

O desenvolvimento de nanotubos de óxidos inorgânicos tem recebido uma maior atenção na última década devido a sua promissora aplicação em várias novas tecnologias emergentes que empregam as características inerentes aos nanotubos de óxidos como áreas superficiais específicas extremamente grandes, poros internos muito estreitos e as propriedades catalíticas da superfície, algumas dessas aplicações que podemos citar são: sistemas de administração de medicamentos, separação molecular, detecção de DNA, decomposição de poluentes, sensores de gás, dispositivos de conversão de energia solar e dispositivos para armazenamento de energia [26]–[32].

Há uma série de abordagens para a fabricação de nanotubos de materiais inorgânicos, uma delas, amplamente estudada são as técnicas que fazem o uso de gabaritos. Esses gabaritos

servem como moldes onde o material é depositado e assim moldado na forma de nanotubos, essa modelagem pode ser negativa ou positiva. Na modelagem positiva, nanofios ou nanobastões geralmente são utilizados como moldes, e são utilizados nas técnicas de sol-gel, decomposição térmica entre outras para a fabricação dos nanotubos. Os diâmetros internos e o comprimento dos nanotubos de óxido resultantes são decididos respectivamente pelos diâmetros externos e o comprimento dos gabaritos 1D originais e os diâmetros externos são responsáveis pelas camadas da parede depositada. Embora essas abordagens nos forneçam processos relativamente fáceis na síntese de nanotubos de óxido com diâmetros controlados, são necessárias etapas adicionais do processo para obter nanotubos de óxido com comprimento e extremidades abertas uniformes, por exemplo, gravação iônica reativa e polimento mecânico para amostras dispostas verticalmente. A modelagem negativa faz uso de membranas porosas que geralmente oferecem excelente uniformidade de tamanho no diâmetro e comprimento dos tubos de óxido formados em escala nanométrica. Em princípio, as técnicas de deposição usados no modelo positivo podem ser aplicados aos processos de modelagem negativos [33].

O processo hidrotermal tem sido usado para fabricar nanotubos de uma variedade de materiais inorgânicos, nanotubos de vários óxidos metálicos como AlSiO_2 , V_2O_5 e ZnO , foram produzidos hidrotermicamente [34]–[36].

Em relação aos óxidos metálicos, nanotubos de TiO_2 são os mais abordados pela literatura, foram descritos pela primeira vez em 1999, por Zwillling et al, que mostraram a obtenção de camadas organizadas de nanotubos por anodização. Os nanotubos obtidos apresentavam até cerca de 500 nm de espessura, a estrutura do tubo não era auto organizada e os tubos apresentavam considerável heterogeneidade na espessura de parede. No entanto, foi reconhecido que pequenas adições de íons fluoreto ao eletrólito são a chave para formar essas estruturas de óxido auto-organizadas [37].

Desde a publicação do trabalho de Zwillling e seus colaboradores, uma grande atenção tem sido dada para o processo de auto-organização na anodização usando eletrólitos contendo fluoreto diluído, e essas estruturas auto-organiza de óxido prometem aprimorar as suas principais propriedades [38]. O princípio usado para produzir nanotubos de óxido em titânio usando um eletrólito de fluoreto diluído pode ser transferido para uma gama considerável de outros metais e ligas. Dependendo das condições eletroquímicas exatas, estruturas nanotubulares ou nanoporosas organizadas foram relatadas para vários outros metais válvula, como Zr, HF, W, Nb, Ta, Fe e Mg. Para obter estruturas de alta relação de proporção (espessura/diâmetro do tubo) altamente organizadas para cada caso, é necessária a otimização

das condições eletroquímicas específicas para o elemento ou liga, essas condições otimizadas são diferentes para cada caso e a facilidade com que condições ideais de auto-organização e alta relação de proporções podem ser estabelecidas varia significativamente para os diferentes elementos [25].

3.2 Nióbio

Embora o nióbio tenha sido descoberto em 1801 pelo cientista Charles Hatchet, até meados de 1960 ele permaneceu como pouco mais que uma curiosidade de laboratório. Foi somente em 1965 que o nióbio foi comercializado pela primeira vez em uma liga de ferronióbio - sua principal aplicação - pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineiração (CBMM) [39]. A partir de então, ligas contendo nióbio obtiveram grande destaque em aplicações industriais de alta tecnologia, especialmente nos setores aeroespaciais, com as superligas metálicas, e de eletroeletrônicos, em que são amplamente utilizados como microcapacitores. Os materiais contendo ou derivados de nióbio tem se revelado insubstituíveis em setores estratégicos o que torna o nióbio um elemento crucial para o desenvolvimento industrial nas próximas décadas, o material foi definido oficialmente como matéria-prima crítica para as indústrias dos Estados Unidos e União Européia [40].

O Brasil é detentor não somente das maiores reservas de Nb, cerca de 98,8% das reservas mundiais, como também é o maior produtor, com 93,7% da produção mundial [8]. O que, até mesmo rendeu ao país uma citação em um relatório intitulado “Reviewing Risk: Critical Metals & National Security” da organização American Resources Policy Network (ARPN) que trata estudos realizados pelo governo dos EUA sobre dos recursos minerais considerados críticos e estratégicos no que se refere à segurança nacional [41]–[43]. Claramente, por se tratar do local no planeta que concentra as reservas e a produção do Nióbio, esse mineral representa uma importante commodity para o país, de grande interesse na definição de estratégias econômicas e políticas.

Embora o nióbio também possua aplicações em setores intensivos de tecnologia, a produção de nióbio destina-se basicamente à fabricação de aços microligados, sob a forma de liga ferro nióbio, fazendo da indústria siderúrgica a principal demandante do material. Cerca de 90% da produção de nióbio é destinada a produtos que fazem uso do ferro nióbio standard, empregado na fabricação de aços microligados e de aços resistentes ao calor. É interessante

frisar que para a fabricação de ligas de aço as adições típicas de nióbio ficam na faixa de 0,04% da composição da liga, ou seja, a cada 1 tonelada da liga de aço produzida apenas 400 gramas de nióbio são empregadas. A outra parcela da produção de Nb, em torno de 10%, é destinada à produção de superligas a base de óxido de nióbio de alta pureza e outras finalidades [8]. Assim, agregar valor a este material por meio da busca por novas aplicações e por aprimoramento de suas propriedades é de grande interesse, tendo, inclusive, a recomendação do Ministério de Minas e Energia do Brasil em 2010 de ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso em setores de equipamentos médicos, metais especiais, óticos, indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística e de tecnologias avançadas [40].

Em relação às suas características e propriedades o nióbio é um metal de transição pertence ao grupo de metais de alto ponto de fusão e ebulição a 2477 °C e 4744 °C, cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado CCC, com uma densidade de 8,57 g/cm³. É um metal refratário, bom condutor térmico, é resistente à corrosão capaz de formar uma película de óxido auto protetora em sua superfície. As notáveis características do Nb o tornam muito atrativo em aplicações em diversas tecnologias em desenvolvimento, especificamente, os óxidos de nióbio têm mostrado grande potencial em muitas aplicações tecnológicas, como capacitores eletrolíticos sólidos, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, células solares sensibilizadas por corantes e outras [44], [45].

No sistema nióbio-oxigênio, o elemento nióbio pode ser encontrado em quatro estados de carga diferentes: 0, +2, +4 e +5. Geralmente, esses estados de carga estão relacionados às fases do Nb metálico e aos óxidos NbO, NbO₂ e Nb₂O₅, respectivamente. A complexidade especial do sistema de óxidos de nióbio está relacionada à existência de várias fases estequiométricas e não estequiométricas, algumas das quais com vários polimorfos, algumas metaestáveis, e à dificuldade de sintetizar uma fase única, ou seja, sem mistura de fases ou estequiometrias. Os óxidos de nióbio podem apresentar uma ampla gama de propriedades físicas interessantes, altamente dependentes da fase, polimorfismo e estequiometria [10].

O NbO₂, é um óxido cuja existência depende da razão da entre O/Nb ser mantida muito próximo a 2. A aparência desse material é de um sólido azul escuro e possui diferentes estruturas cristalinas: rutilo, tetragonal e monoclinica. É insolúvel em água e um forte agente redutor, pode apresentar comportamento diamagnético. Contudo, suas propriedades físicas ainda não são bem estabelecidas. Quando a razão O/Nb que estava próximo a 2 como condição para a

existência de NbO_2 é aumentada, o óxido acaba por apresentar alguma fase do Nb_2O_5 , já quando a razão é diminuída, é formado o NbO , um sólido cinza que possui estrutura cúbica de face centrada. Esta fase apresenta comportamento eletrônico de condutor, diferente dos outros óxidos de nióbio, que são semicondutores. Estruturas não estequiométricas (Nb_xO_y) também tem sido relatadas, porém são menos estudadas apesar de em alguns casos apresentarem propriedades paramagnéticas [40].

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é o estado mais termodinamicamente estável do sistema de oxigênio de nióbio. Nb_2O_5 pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos polimorfos cristalinos diferentes, sendo os mais comuns reportados são pseudo-hexagonal, ortorrômbica e monoclinica. Geralmente, todos os polimorfos de Nb_2O_5 têm uma cor branca (na forma de pós) ou transparente (em cristais únicos). A maioria das propriedades físicas de Nb_2O_5 depende de seu polimorfo e dos parâmetros e técnicas de síntese utilizados [10], [46].

3.2.1 Síntese de óxidos de Nb

Há os vários métodos para a obtenção de Nb_2O_5 nanoestruturado, hidrotermal, eletrodeposição, sol-gel, anodização, métodos físico-químicos de fase de vapor e oxidação térmica [47].

O método hidrotermal é um método simples de síntese que utiliza uma fonte iônica de metal imersa em uma solução, que é então aquecida a uma temperatura elevada por um período de tempo pré-estabelecido, esse período de tempo pode variar de algumas horas até vários dias. A depender dos parâmetros e precursores, esse método pode permitir a nucleação e crescimento de Nb_2O_5 naturalmente cristalino. Para a deposição de Nb_2O_5 , a solução de íons de Nb^{5+} é obtida pela interação da solução ácida ou básica com o Nb metal (fonte iônica) ou pela dissolução de um sal de nióbio na solução. Esse método é chamado de hidrotermal quando utiliza solução aquosa e solvotermal quando são utilizados outros solventes e permite a obtenção de pentóxido de Nb nanoestruturado em várias configurações como como nanobastões, nanofios, nanofitas, nanoesferas e outras [11], [48]–[53].

O processo sol-gel é um método químico simples que envolve a conversão de monômeros selecionados em uma solução coloidal (sol) onde há uma fase dispersa sólida e um líquido como meio de dispersão. O sol atua como precursor para a formação de um composto integrado (ou gel) que pode ser usada para criar partículas discretas ou compostos conectados.

Assim o sol é transformado em gel através de processos de hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos ou semimetálicos ou compostos metálicos hidrolisáveis e o líquido é constituído principalmente em água e/ou álcoois. O gel resultante é chamado de aquagel, hidrogel ou alcoolgel em função do solvente utilizado. Apesar de sua simplicidade, o método sol-gel apresenta algumas limitações, como pelo fato de que a união/ligação pode ser fraca, culminando em falta de homogeneidade nos filmes resultantes. Existem também algumas dificuldades em controlar a taxa de ação e a porosidade. Os precursores típicos usados para filmes de Nb_2O_5 sintetizados por processos sol-gel são bastante semelhantes aos métodos hidrotérmico e solvotérmico, contendo uma mistura de sal de nióbio e seu solvente. Os filmes de sol-gel Nb_2O_5 geralmente requerem um tratamento posterior de recozimento para induzir a cristalinidade [11], [54].

A anodização é o método de nano fabricação mais amplamente difundido devido a sua capacidade de formar óxidos altamente porosos e morfologias ordenadas. Essa técnica, também chamada de oxidação eletroquímica, é uma técnica simples e econômica de fabricação de camadas de óxido metálico nas superfícies de substratos metálicos. Em suas primeiras utilizações comerciais, a técnica era usada para a fabricação de um filme protetor em substratos de alumínio e suas ligas. Durante as últimas duas décadas, a anodização foi amplamente aprimorada para a fabricação de camadas de óxido nanoporoso com orientação vertical, altamente ordenada e densamente compactada, tornando-se um dos métodos de nanofabricação mais difundidos devido à sua capacidade de formar morfologias de óxidos altamente porosos, sendo adaptada para vários metais e não metais, incluindo o Nb. Em um experimento típico de anodização são dispostos dois eletrodos; um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo, ambos imersos em um eletrólito líquido como representado na Figura 1. Uma corrente (anodização galvanostática) ou tensão elétrica (anodização potenciostática) é então aplicada, o que resulta em reações eletroquímicas na superfície do eletrodo de metal (eletrodo de trabalho) e um filme de óxido é formado. O crescimento e a morfologia do filme de óxido anódico dependem fortemente do potencial/corrente de anodização aplicado, da composição do eletrólito (aquoso, solvente orgânico com ou sem teor de água e agente de ataque), da temperatura do eletrólito e da duração da anodização [11], [55].

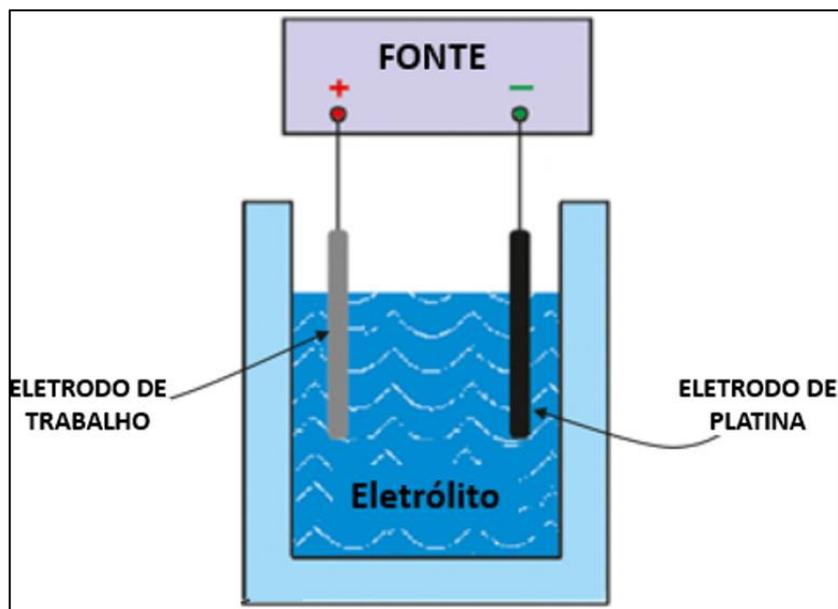


Figura 1 - Representação simplificada de célula de anodização com alinhamento vertical dos eletrodos. Adaptado de: (Sulka, 2020)

A anodização do Nb tem sido intensamente estudada em vários eletrólitos (soluções à base de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, NaOH, Na₂CO₃, HF, glicerol, etileno glicol, fluoreto e fósforo). Os filmes de Nb₂O₅ resultantes da síntese de anodização são amorfos e requerem um tratamento térmico posterior para serem convertidos em Nb₂O₅ altamente cristalino e estequiométrico. A maioria dos filmes anódicos de Nb₂O₅ relatados consiste em estruturas altamente nanoporosas em um substrato de folha de Nb, como nanocanais, redes nanoestruturadas semelhantes a véus e nanotubos [11]. Os principais trabalhos reportados na literatura que obtiveram nano estruturas de Nb₂O₅ por anodização utilizam temperaturas elevadas [7], [11], [56]–[58]. Sendo a hipótese de que a utilização de temperaturas elevadas aumenta a taxa de difusão de íons durante o processo de anodização a principal embasadora da escolha deste parâmetro [11]. Recentemente, Wei et al, relatou a obtenção de nanotubos de Nb₂O₅ por anodização potencioestática em glicerol contendo NH₄F, em temperatura ambiente [59]. Essa abordagem em baixa temperatura relatada por Wei tem sido explorada por outros autores, entre eles destaca-se o trabalho de Gasltyan que obteve uma morfologia de nanotubos de pentóxido de nióbio altamente organizados em temperatura ambiente por meio de otimização dos parâmetros de anodização e concentração do eletrólito [16]. Esta metodologia é especialmente interessante por reduzir ainda mais a complexidade e, sobretudo, os custos do processo o que é um dos pontos de interesse quando se opta pela técnica de anodização.

Os métodos físico-químicos de fase de vapor são, em geral, processos para fabricar camadas de materiais a partir da condensação de suas fontes vaporizadas em ambientes favoráveis. Sendo as duas categorias principais de deposição em fase de vapor: deposição de vapor físico (PVD), por meio de abordagens físicas como bombardeamento de íons, calor, feixe de elétrons ou irradiação a laser, seguida pela condensação da fase de vapor no substrato; e deposição de vapor químico (CVD), onde precursores são transportados usando espécies reagentes/gases transportadores em uma câmara de reação e subsequentemente decompostas na superfície de um substrato aquecido [11].

A oxidação térmica é uma técnica simples de fabricação. O material de partida para fabricar Nb_2O_5 é normalmente folha de Nb metálico ou pó. A oxidação térmica é realizada pelo aquecimento da amostra em um forno a uma temperatura tão alta quanto $1000\text{ }^\circ\text{C}$, geralmente em um ambiente rico em O_2 ou oxidante. A técnica força o reagente oxidante a se difundir no substrato a uma temperatura alta e reagir com ele. O Nb_2O_5 nanoestruturado é diretamente cultivado na superfície de substrato de Nb. As estruturas resultantes podem variar de filmes compactos a nanofios e estruturas de núcleo-casca. O crescimento dessas nanoestruturas pode ser controlado pela otimização da temperatura, tempo, catalisador metálico e atmosfera de gás durante o processo de síntese [11], [60].

3.2.1.1 Síntese de Nanotubos de óxidos de Nb : Anodização em Prospecto

Ghikov et al (2006), investigaram a anodização de Ti, Nb e uma liga de Ti-Nb para a fabricação de nanotubos de óxidos. A anodização eletroquímica foi realizada em uma solução de NaH_2PO_4 e HF. Obtendo, após 2h de polarização, uma camada de $1\mu\text{m}$ de espessura de nanotubos de TiO_2 com aproximadamente 100 nm de diâmetro na anodização de Ti puro. Para Nb puro foi obtida uma camada de Nb_2O_5 com $0,6\mu\text{m}$ de espessura apresentando nanoporos irregulares com diâmetros de cerca de 15 nm. Por outro lado, uma camada de nanotubos com espessura de $3\mu\text{m}$ e diâmetro de tubo de aproximadamente 60 nanômetros foi obtida para a liga Ti-Nb. Conforme relatado no trabalho, a morfologia dos tubos obtidos difere significativamente entre as nanoestruturas cultivadas nas mesmas condições em substratos de Ti ou Nb puros: apenas tubos consideravelmente mais curtos crescem em Ti, enquanto estruturas porosas irregulares crescem em Nb. De fato, metais diferentes apresentam diferentes taxas de dissolução em soluções contendo flúor. O estudo relata ainda que por apresentar uma maior resistência à

“corrosão” pelo flúor, o Nb na liga Ti-Nb desacelera a dissolução permitindo a obtenção de tubos mais longo [38].

Yan e Xue demonstraram uma outra estratégia para a síntese de nanotubos de Nb₂O₅ por meio de processo hidrotermal. Eles prepararam matrizes de nanotubos através de processos hidrotérmicos subsequentes onde foi conduzida a transformação de nanobastões Nb₂O₅ em nanotubos. A estratégia dos autores para a preparação de matrizes de nanotubos Nb₂O₅ na fase monoclinica é baseada em um processo de transformação de fase acompanhado por geração de vazios. Nanobastões de Nb₂O₅ na fase pseudo-hexagonal são obtidos por processo hidrotermal a 165 °C por 36 horas em solução de hidróxido de lítio + HF, este material é então utilizado como precursor para a produção de nanotubos por meio de mais dois processos hidrotérmicos subsequentes sendo o processo intermediário testado 1-2 horas a 100-180 °C, e por fim 230 °C por 48 horas, obtendo ao final dos processos nanotubos de Nb₂O₅ na fase monoclinica [61].

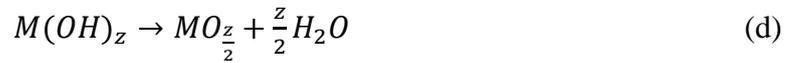
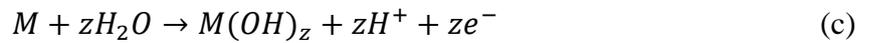
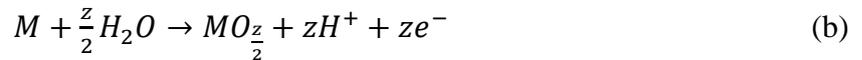
Mais tarde, foi relatada pela primeira vez, a obtenção de nanotubos Nb₂O₅ por meio de anodização em temperatura ambiente. Wei et al (2012), relatam que após extensivas anodizações experimentais de Nb em eletrólitos aquosos e não aquosos contendo NH₄F, eletrólitos a base de glicerol se mostraram mais promissores na formação de estruturas nanotubulares de óxido auto-organizadas. Porém a espessura da camada limitava-se a apenas algumas centenas de nanômetros e a morfologia era bastante irregular. Ainda conforme o estudo os nanotubos de Nb₂O₅, ao serem tratados termicamente a 550 °C por 1 hora em atmosfera inerte de argônio, adquiriam cristalinidade apresentando a fase ortorrômbica e a morfologia tubular era mantida [59].

Galstyan et al (2014), aprimoraram a fabricação de nanotubos de Nb₂O₅ altamente organizados por anodização a temperatura ambiente, em eletrólito de glicerol contendo NH₄F. Através da otimização dos parâmetros de síntese tais como tensão, concentração de NH₄F e teor de água, eles alcançaram uma camada de tubos individuais de Nb₂O₅ com mais de 5µm de espessura. Os resultados revelaram que o aumento da concentração de NH₄F e a diminuição do teor de H₂O na solução eletrolítica são cruciais para a formação de estruturas porosas altamente ordenadas, e a tensão aplicada é um fator chave para o crescimento de nanotubos individuais bem separados [16].

A anodização para a obtenção de nanotubos de Nb₂O₅ especialmente a metodologia relatada por Galstyan se mostrou não só eficiente na obtenção de estruturas tubulares altamente organizadas como também trata-se de uma rota fácil e pouco dispendiosa especialmente em comparação com a rota alternativa por processo hidrotermal proposta Yan e Xue, cuja obtenção

dos nanotubos de Nb₂O₅ se dá através de subseqüentes processos hidrotermais em altas temperaturas e tempos prolongados, o que torna o processo complexo e eleva os custos da síntese [16], [61]. A anodização foi abordada suscintamente no item 3.2.1 que trata dos principais métodos de síntese de Nb₂O₅, a discussão a seguir retoma o tema trazendo uma breve discussão sobre mecanismo de crescimento do filme de óxido e a introdução de íons de fluoreto no eletrólito.

Conforme descrito por Sulka (2020) [55] durante a anodização de um metal M, o processo de oxidação ocorrendo no ânodo pode ser representado pelas seguintes equações:



A equação (b) representa a formação de um filme de óxido anódico, enquanto um crescimento da camada anódica hidratada é dado por (c); a camada anódica hidratada pode liberar água por meio de reação de condensação (d) e o filme de óxido é formado.

A taxa de crescimento dos filmes anódicos durante a anodização sob condições experimentais moderadas é limitada pelo transporte em estado sólido de íons dentro da camada de óxido formada no ânodo. Durante a anodização ocorre uma migração de íons através da camada de óxido que está se formando simultaneamente, os íons portadores de oxigênio (O²⁻ e OH⁻) migram para dentro a partir da interface óxido-eletrólito, enquanto os íons metálicos migram para fora a partir da interface metal-óxido e depois de atingirem a interface óxido-eletrólito, eles podem participar do crescimento do óxido ou podem ser ejetados para o eletrólito (Figura 2). Portanto, o esquema simplificado de formação de óxido anódico envolve as etapas: (1) formação de íons metálicos na interface metal-óxido de acordo com a Equação (a); (2) reação de íons metálicos com espécies O²⁻ (em menor parte também com OH⁻), geradas por desprotonação assistida por campo de H₂O ou OH⁻ que ocorre na interface óxido-eletrólito de acordo com as equações (Equações (e) e (f)); e (3) migração para fora de íons M²⁺ e migração para dentro de íons O²⁻ através da camada de óxido sob o campo elétrico elevado aplicado [55].

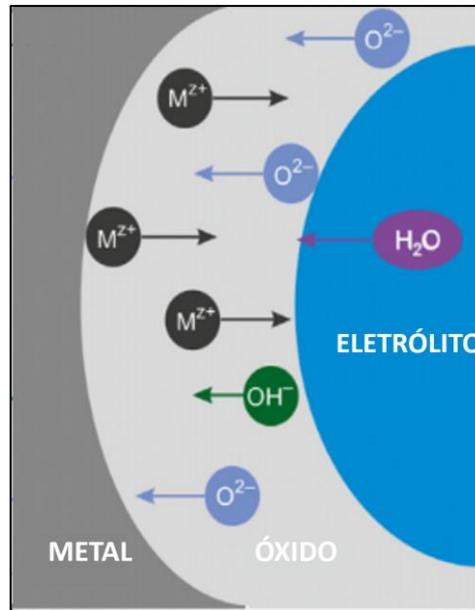


Figura 2 - Representação da migração de íons através da camada de óxido sob condições de alto campo elétrico. Fonte: (Sulka, 2020)

Admite-se que a anodização pode ser considerada um processo que ocorre em condições de alto campo elétrico, portanto a condução iônica dentro do filme pode ser descrita pela teoria de alto-campo. Assim, foram desenvolvidos alguns modelos cinéticos específicos que buscam compreender o processo de anodização e crescimento de filmes de óxido anódicos através da descrição do mecanismo da migração de íons através da camada de óxido e do transiente tempo-corrente observado sob condições potencioestáticas, estas teorias estão baseadas no conceito de que a taxa de crescimento do filme anódico sob condições experimentais típicas é limitada por um passo de transporte de massa em estado sólido. Segundo o modelo de Cabrera e Mott o passo determinante da taxa de crescimento é o transporte de íons através da interface metal-óxido. Já o modelo de Verwey considera o transporte dentro do filme de óxido (óxido bulk) como passo determinante da taxa. O modelo de Dewald propõe que o transporte de íon através da interface eletrólito-óxido é o passo determinante da taxa. No entanto, o modelo de defeito pontual (PDM, Point Defect Model) inclui a dissolução do filme de óxido e o papel dos outros defeitos como vacâncias de ânions e cátions. O PDM assume que o filme de óxido tem uma alta

concentração de defeitos pontuais positivos e negativos, e durante o crescimento do filme de óxido, vacâncias de cátions são formadas na interface óxido-eletrólito e consumidas na interface metal-óxido (Figura 3). Em contrapartida vacâncias de ânions são formadas na interface metal-óxido e consumidas na interface eletrólito-óxido. Durante o crescimento do óxido ambas os tipos de vacâncias se movem em direções opostas, logo o passo determinante da taxa é o transporte de vacâncias de metal e oxigênio através do filme de óxido.

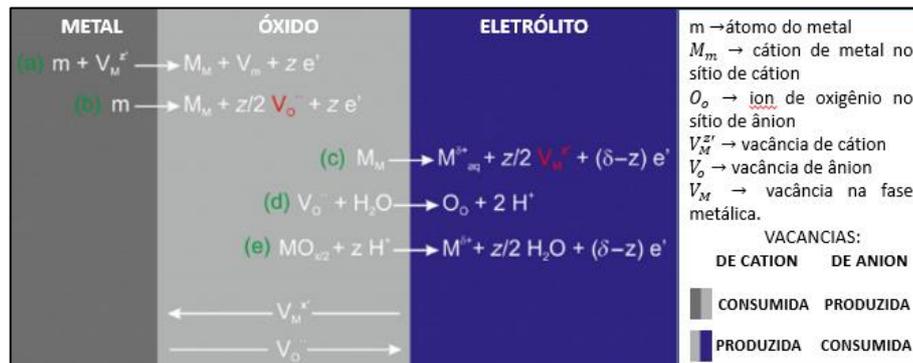


Figura 3 - Representação esquemática das reações e processos de transporte durante o processo de crescimento do filme de óxido de acordo com o modelo de defeito pontual. Fonte: (Sulka, 2020).

Na Figura 3 estão representados pelas equações: (a) A injeção de cátion na posição de vacância na interface metal-óxido.(b) A formação de vacância de oxigênio na interface metal-óxido. (c) A dissolução de cátion por meio da formação de vacância de cátion na interface óxido-eletrólito. (d) A injeção da posição de vacância de oxigênio na interface óxido eletrólito. (e) A dissolução do óxido [55].

Lohrengel (1993) propôs um modelo de alto-campo da migração iônica através do filme de óxido mais completo e quantitativo, nesse modelo o autor assume que os íons são alocados em locais regulares ou posições intersticiais na estrutura e podem saltar para vacâncias ou outras posições intersticiais na sua vizinhança. A energia de ativação para esse mecanismo de salto dos íons está intimamente relacionada com a força do campo elétrico e cresce exponencialmente com a distância do salto. Para materiais amorfos a ordem de curta distância, garante uma distância constante para o salto dos íons [55], [62].

Como relatado anteriormente a anodização de metais válvula – o que inclui o Nb - é frequentemente realizada em eletrólitos que contendo íons de fluoreto e sua presença pode

acelerar o ataque químico do óxido e a formação de um complexo solúvel resultante ($[MX_n]^q$) [16], [55], [63].

Devido a seu pequeno raio iônico, os íons de fluoreto são capazes de entrar na rede de óxido e competir efetivamente com os íons O^{2-} em um transporte de estado sólido através do óxido para a interface do metal/óxido. Uma vez que a taxa de migração do íon fluoreto é duas vezes maior do que para os íons O^{2-} , uma camada rica em fluoreto é formada na interface metal/óxido, conforme mostrado na Figura 4. Esta dissolução química da superfície do óxido pode ser representada pela equação geral (g) - onde o X pode representar o fluoreto – sendo a última reação responsável pela formação de nanotubos em vez de nanoporos, como discutido a seguir [55], [63].

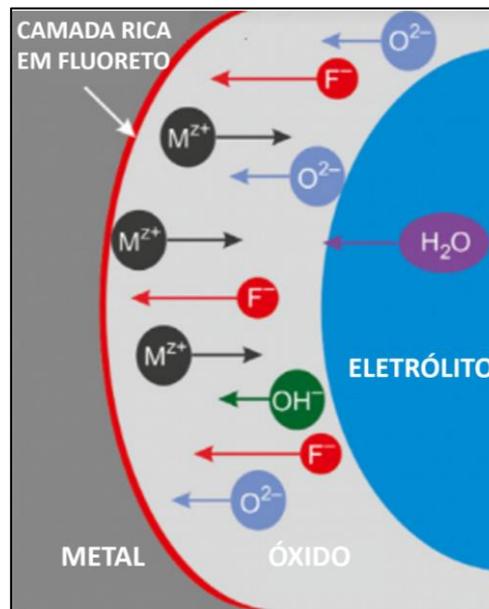
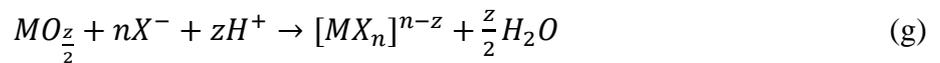


Figura 4 - Migração de íons através do filme de óxido sob condições de alto campo elétrico, com presença de íons de fluoreto. Observa-se um acúmulo de fluoreto na interface metal-óxido. Fonte: (Sulka, 2020)

A ocorrência de tubos (em vez de poros) se dá devido a uma separação da estrutura porosa em tubos por corrosão seletiva entre células de óxido individuais. Foi observado que a transição poro-tubo seria iniciada por uma divisão (separação) dos poros ao longo dos limites das células. A hipótese é que os limites das células foram sensibilizados por espécies de flúor

rapidamente acumuladas, que então estariam sujeitas à dissolução química. Acredita-se que ocorre o deslocamento da camada rica em fluoreto na interface metal-óxido para as regiões entre os poros (limites das células) seja causado por um fluxo plástico do óxido em direção às paredes do tubo [64].

3.3 Supercapacitores

Materiais tipicamente empregados em baterias de íons de lítio armazenam carga por meio de reações faradaicas limitadas por difusão em todo o volume do material ativo. A reação redox de difusão limitada costuma ser lenta e, embora as reações redox levem a alta densidade de energia, o desempenho eletroquímico desses dispositivos é caracterizado por baixa densidade de potência e o carregamento requer dezenas de minutos a horas. Dispositivos supercapacitores, também conhecidos como capacitores eletroquímicos de camada dupla (EDLCs), não envolvem armazenamento de carga faradaica e apenas armazenam carga por meio da adsorção controlada de íons na superfície do material. Este mecanismo capacitivo de armazenamento de carga leva a alta potência e rápido carregamento, na ordem de minutos [65].

O conceito que deu origem ao desenvolvimento dos primeiros supercapacitores é conhecido como o mecanismo de dupla camada elétrica. Esse conceito tem sido estudado desde o século XIX, quando o físico alemão Hermann Von Helmholtz desenvolveu e modelou o conceito de dupla camada em seu trabalho em suspensões coloidais [66]–[68].

No entanto foi em 1957 que o uso prático de um capacitor de dupla-camada para armazenamento de carga elétrica foi demonstrado e patenteado por H. I. Becker da General Electric. Essa patente inicial utilizou eletrodos porosos de carbono em um eletrólito aquoso; contudo somente em 1966 - em uma patente concedida a R. A. Rightmire da Standard Oil Company of Ohio (SOHIO) e uma patente de acompanhamento ao seu colega de trabalho da SOHIO, D. L. Boos - que foi enfim reconhecido que estes dispositivos realmente armazenam energia na dupla camada elétrica não faradaicamente, na interface entre o eletrodo e a solução do eletrólito. O primeiro supercapacitor de dupla-camada comercial foi originado na SOHIO e consistia em eletrodos de pasta de carbono, formado pela imersão de carbono poroso em um eletrólito separado por separador permeável a íons. SOHIO também utilizou eletrólitos não aquosos em seus primeiros dispositivos, mas devido a falta de vendas acabaram transferindo a licença a NEC (Nippon Electric Company) em 1971, que o aprimorou e com sucesso

comercializou supercapacitores de dupla camada, primeiramente para aplicações em sistemas de backup de memória. Atualmente um grande número de capacitores eletroquímicos de dupla camada de alta performance baseados em carbono poroso estão comercialmente disponíveis por uma gama de fabricantes e distribuidores ao redor do mundo para uma variedade de aplicações em expansão [67].

Para entender o princípio de funcionamento de um supercapacitor é importante, primeiramente entender como funciona um capacitor eletrostático comum. Um capacitor armazena energia como carga elétrica entre duas placas condutoras por meio de um diferencial de tensão que é aplicado nas placas, essas placas encontram-se separadas por um material isolante conhecido como dielétrico. Assim, quando uma placa é eletricamente carregada por uma fonte de corrente contínua, a outra placa terá induzida nela uma carga de sinal oposto [69]. Desta forma um capacitor armazena energia por meio de um mecanismo de separação de cargas sob forma de energia potencial elétrica e a presença do isolante tem a função de impedir o contato entre os eletrodos carregados o que ocasionaria o descarregamento do capacitor, além disso conforme o isolante dielétrico que compor o capacitor será determinada a quantidade de carga elétrica que este poderá armazenar. Para um capacitor específico a razão entre a carga acumulada em cada eletrodo e a diferença de potencial entre eles é uma constante denominada capacitância, essa propriedade é a medida da capacidade de armazenar energia de um capacitor e depende somente do material isolante entre os eletrodos e da geometria do capacitor, sendo diretamente proporcional a área de cada eletrodo e inversamente proporcional à distância entre eles [70].

Os supercapacitores, ou capacitores eletroquímicos, tem um princípio de funcionamento semelhante ao dos capacitores, mas nestes dispositivos não há a presença de um material isolante entre os eletrodos, este é substituído por um separador condutor que é favorável a difusão de íons mas dificulta o contato direto de eletrodos ou curto circuito, os seus eletrodos característicos possuem estruturas porosas com altíssima área superficial o que lhes confere uma maior densidade de energia que os capacitores eletrostáticos comuns [69], [71].

Os capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica (EDLCs) armazenam carga eletrostaticamente através da adsorção reversível dos íons do eletrólito na superfície de eletrodos quimicamente estáveis e com alta área superficial. A polarização do eletrodo leva à adsorção de íons de carga oposta na superfície do eletrodo, produzindo um efeito de dupla-camada elétrica. Este mecanismo se dá a partir do carregamento do eletrodo onde as cargas elétricas na superfície deste eletrodo induzem um carregamento na solução adjacente com

cargas elétricas opostas às do eletrodo, isto é, os íons com carga opostas presentes no eletrólito são adsorvidos na superfície do eletrodo formando uma fina camada com carga igual e oposta, essa região é chamada de dupla camada elétrica e é semelhante ao que acontece ao capacitor de placas paralelas em que a energia é armazenada separando as cargas, mas no caso de um supercapacitor a solução adjacente à superfície do eletrodo funciona como o outro eletrodo do par. Sendo que este mecanismo ocorre nos dois eletrodos do supercapacitor, a configuração deste dispositivo equivale a uma espécie de dois capacitores em série, estes com características como área superficial do eletrodo e distância entre os eletrodos (interface eletrodo-solução) extremamente melhoradas. Em resumo, a operação de um supercapacitor envolve processos reversíveis de adsorção e dessorção de íons, o mecanismo de armazenamento de carga depende da separação de carga na interface sólido/líquido entre o eletrodo e o eletrólito. Em análise simplista, os ânions do eletrólito compensam a carga positiva que se acumula no eletrodo positivo após o carregamento e, da mesma forma, as cargas negativas presentes no eletrodo negativo após o carregamento são compensadas por cátions do eletrólito (Figura 5) [5], [72].

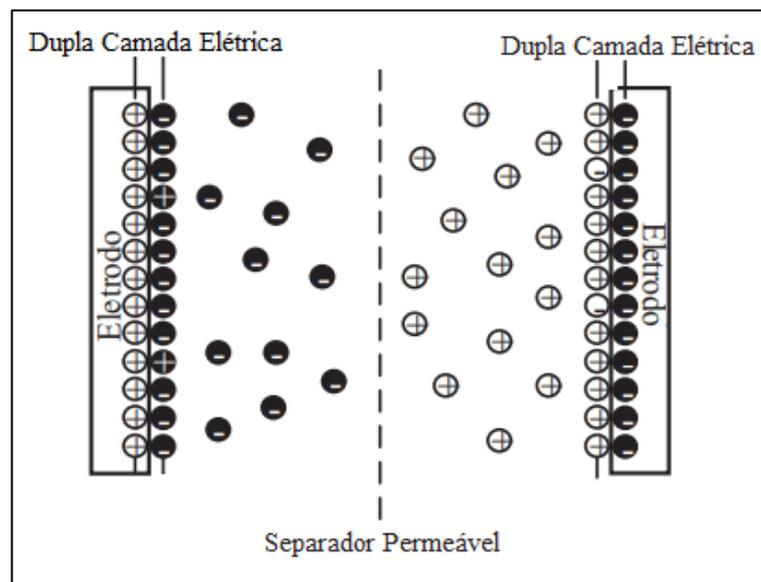


Figura 5 - Capacitor Eletroquímico de Dupla Camada. Fonte: (Zhang, 2018).

Além do efeito de dupla-camada um outro mecanismo de armazenamento de carga que envolve reações faradaicas pode ocorrer em capacitores eletroquímicos específicos, este mecanismo é conhecido como pseudocapacitância. Nos supercapacitores em que há o mecanismo de pseudocapacitância o armazenamento de energia baseia-se na pseudocapacitância faradaica do material ativo, isto é, há a ocorrência de reações faradaicas

além da carga capacitiva. Assim, os materiais pseudocapacitivos diferem dos EDLCs porque eles sofrem reações redox faradaicas. No entanto, os materiais pseudocapacitivos também diferem dos materiais tradicionais de baterias porque a cinética das reações redox é dramaticamente mais rápida e não é limitada pela difusão semi-infinita [65]. Ainda que o dispositivo eletroquímico que apresenta o mecanismo de pseudocapacitância armazene a carga indiretamente através de eletrossorção e processos químicos faradaicos, seu comportamento elétrico é semelhante ao de um supercapacitor e essa classe dá-se o nome de pseudocapacitores [73].

Basicamente, pseudocapacitores armazenam carga através de reações faradaicas reversíveis entre o material do eletrodo e o eletrólito, a separação de cargas ocorre através de processo de eletrossorção e a pseudocapacitância é resultante de reações de redução-oxidação (redox) e mecanismo de intercalação. Esses processos faradaicos podem permitir ao pseudocapacitor atingir capacitância e densidade de energia mais altas em comparação aos EDLCs. A pseudocapacitância está ligada à transferência de carga de elétrons entre eletrólito e eletrodo provenientes de íons dessolvatados e adsorvidos na interface sólido-líquido. Os íons adsorvidos não reagem com os átomos do material, mas apenas a transferência de carga ocorre, como em condições ideais este íon adsorvido está ligado firmemente a superfície do material a carga transferida não significa uma perda de carga, assim quando a tensão imposta é revertida a carga retorna ao condutor sólido. A capacidade dos eletrodos para alcançar o efeito de pseudocapacitância depende da afinidade química dos materiais com os íons adsorvidos na superfície do eletrodo, juntamente com a estrutura e a dimensão dos poros do eletrodo. O armazenamento de carga aumenta linearmente com a tensão aplicada [73], [74].

O prefixo pseudo origina-se do grego “pseudes” e pode ser traduzido como “falso” ou “mentira”. Portanto, o termo “pseudocapacitivo” descreve um mecanismo eletroquímico que parece ser capacitivo, mas na verdade se origina de processos de transferência de carga através da interface eletrodo/eletrólito. A última década trouxe um tremendo interesse neste mecanismo devido ao aumento significativo nas rotas de síntese que produzem materiais redox-ativos nanoestruturados ou altamente ordenados, muitos dos quais podem exibir uma resposta pseudocapacitiva. O interesse também se deve à potencial importância tecnológica da pseudocapacitância em alcançar a possibilidade de armazenamento de energia com alta potência e alta densidade de energia simultaneamente, sendo os pseudocapacitores intermediários entre as baterias de lítio e os capacitores eletroquímicos, no sentido que

apresentam maior densidade de energia que os EDLCs e maior densidade de potência que as baterias de íons de lítio, como mostra o diagrama de Ragone (Figura 6) [75].

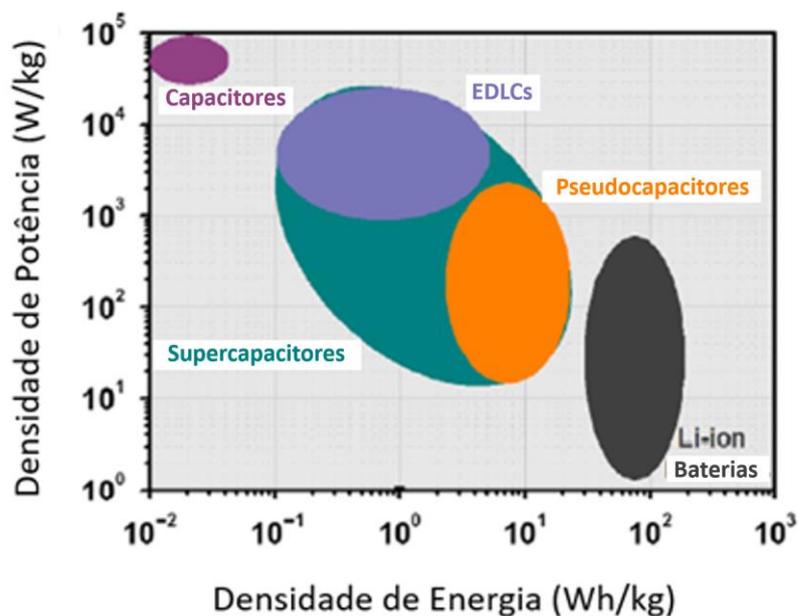


Figura 6 - Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de armazenamento de energia. Fonte: (Jiang, 2019)

Entre os materiais pseudocapacitivos, existem dois mecanismos principais de armazenamento de carga: pseudocapacitância redox de superfície e pseudocapacitância de intercalação. Com materiais redox de superfície, o mecanismo de armazenamento de carga é atribuído à transferência de carga que ocorre na ou perto da superfície do material. Os íons são adsorvidos eletroquimicamente, criando distâncias de difusão curtas e, conseqüentemente, tempos de difusão curtos. Em contraste, a pseudocapacitância de intercalação envolve a difusão rápida de íons para dentro e para fora dos canais ou lamelas de condução iônica dentro de um material hospedeiro, sem que o material passe por uma mudança de fase. Esses dois mecanismos podem ocorrer tipicamente em materiais pseudocapacitivos intrínsecos ou podem ser projetados por meio da engenharia de materiais para eliciar uma resposta pseudocapacitiva. Esses são, portanto, denominados materiais pseudocapacitivos extrínsecos [65]. A Figura 7 apresenta os três tipos de mecanismos para supercapacitores:

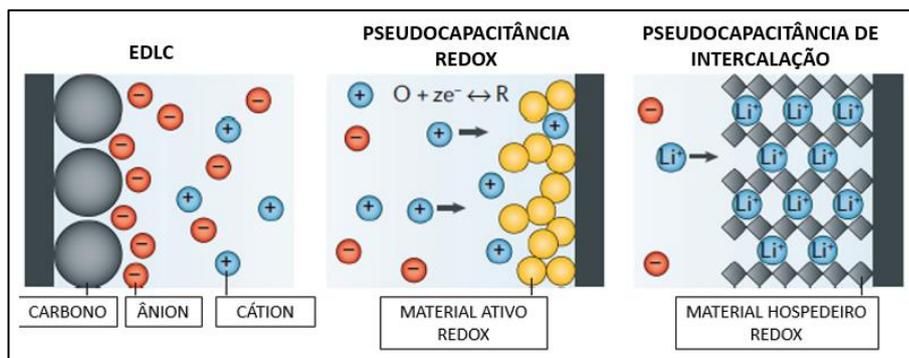


Figura 7 - Representação dos três mecanismos de armazenamento de carga conhecidos para supercapacitores. Fonte: (Choi, 2020)

O design e o material dos eletrodos e a escolha do eletrólito permitem uma densidade de carga muito alta na superfície dos eletrodos de um supercapacitor, mas limita a tensão a cerca de 3 V por célula, mas apesar da baixa tensão a densidade de energia é muito maior do que para capacitores convencionais. Os supercapacitores podem ser conectados em série possibilitando o alcance de maiores tensões e maior capacidade de armazenamento de energia [67].

Um interessante recurso que tem sido intensivamente estudado é a concepção de supercapacitores em configurações que permitem tirar o melhor proveito de ambos os mecanismos de capacitância, isto é, a capacitância eletroquímica baseada no princípio da dupla camada elétrica e a pseudocapacitância, por meio da combinação de eletrodo capacitivo (dupla camada) e de eletrodos de materiais favoráveis a reações redox, este tipo de dispositivo é denominado capacitor eletroquímico híbrido ou supercapacitor híbrido. Os supercapacitores híbridos são os dispositivos que apresentam capacitância e capacidade de armazenamento de energia elevadas. As possibilidades de combinações são numerosas, com um grande interesse naqueles formados por componentes condutores e eletroativos. O supercapacitor híbrido, que é a combinação de EDLC e pseudocapacitor, possui características mais aprimoradas do que os componentes, isoladamente, que foram combinados. A combinação dos dois mecanismos de armazenamento juntos faz com que este dispositivo opere de modo que metade do supercapacitor atua como EDLC, enquanto a outra metade se comporta como pseudocapacitor. Os supercapacitores híbridos possuem densidades de energia bem como densidades de potência mais altas que o EDLC e o pseudocapacitor normais. Isso favorece o uso em comparação com outros dispositivos de armazenamento de energia em sistemas energeticamente eficientes [76].

3.3.1 Materiais para eletrodos de supercapacitores

Materiais porosos baseados em carbono são extensamente empregados na preparação de eletrodos para capacitores eletroquímicos cujo armazenamento de carga é realizado pelo mecanismo de dupla camada, ou seja em dispositivos EDLCs, especialmente devido à sua alta condutividade, por apresentarem excelente estabilidade cíclica e uma altíssima área superficial, que como consequência providencia altas capacitâncias de dupla camada. Carbono ativado, aerogéis de carbono, nanotubos de carbono (CNTs) e grafeno têm atraído muita atenção [77], [78].

Dos materiais baseados em carbono, o carbono ativado é um dos materiais mais explorados para aplicação em EDLCs em razão da sua altíssima área superficial comparado com os outros materiais carbonosos e baixo custo de fabricação [20]. A alta área superficial específica BET (Brunauer-Emmett-Teller metodologia) é devida a microporosidade característica do material e pode proporcionar uma capacitância muito elevada. O tamanho dos poros dos materiais de carbono pode ser mais ou menos controlável, dependendo do tipo de precursor e método de ativação (físico ou químico) e os parâmetros do processo de ativação, como temperatura, tempo e tipo de agente ativador, que afetam significativamente a microporosidade dos carbonos resultantes. Embora alguns estudos concluam que quanto maior a área superficial específica BET, maiores os valores de capacitância, para uma grande variedade de carbonos ativados, essa tendência não é perfeitamente verdadeira, isso porque alguns microporos estreitos podem não contribuir para a capacitância total da dupla camada devido a um efeito de peneiramento cuja extensão depende do tamanho dos íons eletrolíticos. No efeito de peneiramento íons do eletrólito não conseguem penetrar em todos os poros deste material devido ao fato de que estes poros são mais estreitos que o tamanho dos íons, como resultado há uma ausência de proporcionalidade da capacidade de carga com a área superficial BET. Além disso, a densidade de potência também é influenciada pela distribuição de tamanho dos poros, no sentido que o tamanho dos poros influenciam no tempo que os íons demoram a penetrar no material [79]–[81].

Aerogéis de carbono são considerados materiais promissores para capacitores eletroquímicos, o material é constituído por uma rede mesoporosa tridimensional de nanopartículas de carbono. São obtidos pela pirólise de aerogéis orgânicos baseados nos precursores resorcinol-formaldeído (RF) ou fenol-furfural (PF) por meio de um processo sol-gel. A composição do gel e a temperatura de pirólise determinam a microtextura do produto

final. Sua alta área superficial, baixa densidade, boa condutividade elétrica e a possibilidade de seu uso sem a adição de ligantes tornam vantajosa a sua aplicação em capacitores eletroquímicos. O desempenho dos aerogéis de carbono para aplicações de supercapacitores depende muito do processo de preparação. Assim como o carbono ativado a área que efetivamente participa do mecanismo de armazenagem de energia depende do tamanho dos poros em relação aos íons do eletrólito. Sabe-se ainda que funcionalização da superfície do carbono em aerogéis por tratamento térmico ao ar podem causar um aumento na capacitância específica do eletrodo, por efeitos pseudocapacitivos [80].

Nanotubos de carbono apresentam excelente condutividade elétrica e altas áreas superficiais, boa resistência a corrosão e estabilidade em altas temperaturas, além de propriedades mecânicas úteis. No entanto em alguns estudos os supercapacitores com eletrodos de CNT não atingiram o desempenho esperado. Uma das razões possíveis é provavelmente a resistência de contato observada entre o eletrodo e o coletor de corrente. Ainda assim os nanotubos de carbono tem se mostrado uma boa alternativa para substituir o carbono ativado e aerogel de carbono na fabricação de eletrodos para supercapacitores em razão do seu desempenho eletroquímico superior [82]–[84].

Um outro material baseado em carbono que recentemente tem atraído grande interesse industrial e possui vantagens em aplicação como eletrodo de capacitor eletroquímico é o grafeno. Esse material consiste em uma camada 2D de átomos de carbono e tem emergido em aplicação como eletrodo para supercapacitores devido às suas excelentes características como estabilidade química, alta condutividade elétrica e grande área superficial. Em contraste com os materiais convencionais de alta superfície, a área superficial efetiva do sistema de chapas de grafeno quimicamente modificado (CMG - Chemically Modified Graphene) não depende da distribuição de poros no estado sólido, diferente dos supercapacitores atuais fabricados com eletrodos baseados em carbono poroso [85], [86]. Conforme pontua Stoller (2008), todas as chapas de grafeno quimicamente modificadas podem "mover-se" fisicamente para se ajustar aos diferentes tipos de eletrólitos (seu tamanho e distribuição espacial). Assim, o acesso à alta área superficial dos do CMG pelo eletrólito pode ser mantido, enquanto a alta condutividade elétrica geral dessa rede é mantida. A área de superfície de uma única folha de grafeno é substancialmente mais alta que as medições realizadas da área superficial BET em carbonos ativados usados nos atuais capacitores eletroquímicos de dupla camada [87].

Sob a perspectiva do mecanismo pseudocapacitivo, carbonos porosos que possuem uma proporção significativa de heteroátomos (normalmente oxigênio ou nitrogênio) e/ou

funcionalidades de superfície que também podem conter um componente pseudocapacitivo em sua capacitância geral. Ou seja, a capacitância de dupla camada derivada da superfície estendida de carbono é complementada pelas contribuições pseudocapacitivas decorrentes das funcionalidades ativas redox, aumentando assim substancialmente a capacitância total do material [87].

Outros materiais mais comumente estudados em razão de seus efeitos pseudocapacitivos são os óxidos eletroativos nanoestruturados de metais de transição, devido a característica de apresentarem rápidas reações redox de superfície. Esses materiais exibem um comportamento pseudocapacitivo que resulta na transferência de carga faradaica pela dupla camada em faixas muito pequenas de potencial, levando a processos eletroquímicos que envolvem o armazenamento de energia faradaica e não faradaica simultaneamente, com um grau de transferência de elétrons na faixa de 1 a 2,5 elétrons por átomo da superfície acessível do material eletroativo. Esses materiais mostram capacitância muito maior em comparação com a dos capacitores de camada dupla, onde ocorre um grau muito menor de transferência de elétrons (0,17 a 0,2 elétrons por átomo da superfície acessível) [88]. O RuO₂ hidratado, óxido de irídio e MnO₂ estão entre os materiais mais amplamente estudados [75]. Contudo, outros óxidos metálicos vem sendo explorados por apresentarem interessantes propriedades capacitivas bem como contribuir para uma melhor compreensão da pseudocapacitância, a exemplo: Fe₃O₄, CO₄, Nb₂O₅ entre outros [9], [89]–[92].

Polímeros eletronicamente condutores, como polianilina (PANI), polipirrol (PPy) ou derivados de poliotiofeno (PTh) também são estudados como materiais pseudocapacitivos (veja a referência [93] para um *overview*).

A descoberta de pseudocapacitância em óxidos de metal de transição remonta a 1971, quando o comportamento de armazenamento de carga de um filme fino de óxido de rutênio em ácido sulfúrico foi relatado pela primeira vez por Trasatti e colaboradores. Um eletrodo de filme fino de RuO₂ exibiu um voltamograma cíclico altamente simétrico e reversível, o que foi posteriormente atribuído a reações redox reversíveis na superfície do eletrodo RuO₂. Estudos subsequentes descobriram que formas hidratadas ou nanoestruturadas de RuO₂ exibem uma capacitância específica significativamente maior. A nanoestruturação aumenta a área interfacial entre RuO₂ e o eletrólito e torna mais locais reativos acessíveis para reações de transferência de carga. A capacitância específica pode atingir cerca de 720 F/g em uma janela de tensão de 1 V a uma taxa de varredura de 2 mV/s muito mais alto do que os valores obtidos com materiais de carbono que exibem apenas capacitância de dupla camada [75], [94].

Após ter sido primeiro a ser relatado como tal, o dióxido de rutênio tornou-se um exemplo emblemático de um material óxido metálico pseudocapacitivo. Esse material tem sido amplamente investigado como material de eletrodo para supercapacitores devido ao seu comportamento capacitivo ideal em termos de alta pseudocapacitância teórica, alta reversibilidade eletroquímica e ciclabilidade a longo prazo. O desempenho atraente se deve a condutividade elétrica do rutênio, bem como da alta atividade de transferência de carga do hidratado RuO_2 em eletrólitos ácidos [95], [96]. McKeown et al. [97] propuseram que os altos valores de capacitância do RuO_2 hidratado podem ser atribuídos à sua alta condutividade protônica e eletrônica, o que facilita as reações eletroquímicas redox no RuO_2 . Estudos demonstram que altíssima capacitância pode ser alcançada ao se utilizar óxido de rutênio hidratado como material de eletrodo para supercapacitores variando de algumas centenas a cerca de 1000 F/g, dependendo do procedimento de preparação, condições de medição, uso de suporte, etc [96]. No entanto, o alto custo do rutênio (cerca de US\$ 8.000 / kg em 2020) impede a comercialização generalizada de RuO_2 como um material de eletrodo em dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica. Este fator implica na necessidade de se buscar alternativas para o desenvolvimento de pseudocapacitores de óxidos metálicos não nobres e assim comercialmente viáveis. Assim sendo, o ótimo desempenho do RuO_2 despertou o interesse na busca por óxidos metálicos mais abundantes e de baixo custo que pudessem exibir comportamento pseudocapacitivo semelhante, o que de fato tem impulsionado pesquisas com outros óxidos metálicos [5], [75], [98].

Um outro óxido metálico que tem recentemente ganhado atenção no tangente a sua potencial aplicação em pseudocapacitores é o pentóxido de nióbio nanoestruturado. O nióbio é um metal de transição que apresenta estabilidade em diferentes estados redox reversíveis e acessíveis com uma janela de menos de 1 V o que o torna muito atrativo como eletrodo para pseudocapacitores [5], [11]. Nb_2O_5 é um material pseudocapacitivo intrínseco, exibindo características de armazenamento de carga pseudocapacitivo para uma ampla faixa de tamanho de partículas e morfologias. As morfologias em 1D, tais como nanotubos, nanofios e nanocanais, são particularmente interessantes por propiciarem um transporte eletrônico iônico direcional [92]. O Nb_2O_5 possui muitos polimorfismos, mas as fases cristalinas mais comuns reportadas são pseudo-hexagonal, ortorrômbica e monoclinica, estudos indicam que o seu comportamento pseudocapacitivo é altamente dependente da cristalinidade e mostram que as fases cristalinas como a ortorrômbica e pseudo-hexagonal podem incrementar o comportamento pseudocapacitivo. O Nb_2O_5 especialmente na estrutura ortorrômbica, é relatado como um

material pseudocapacitivo típico, possui uma propriedade exclusiva de intercalação de íons de Li. Logo o material tem atraído interesses consideráveis por sua alta capacitância específica teórica, rápida cinética de intercalação de íons de Li e processos reversíveis de litiação/delítiação [46], [99].

Uma morfologia 1D de Nb_2O_5 que tem mostrado resultados promissores para aplicação em eletrodo de supercapacitor é a estrutura de nanocanais. Lee et al investigaram o comportamento capacitivo de nanocanais de Nb_2O_5 obtidos por anodização, e observaram a contribuição de efeitos pseudocapacitivos através do formato da curva do ensaio de carga e descarga que é desviado do padrão triangular característico dos EDLCs, esse desvio, segundo os autores é decorrente de reações redox que ocorrem durante a carga/descarga do supercapacitor. O autor infere que a capacitância alcançada no trabalho é comparável com os melhores dados de capacitância relatados para nanocompósitos $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CNT}$. Em outras palavras, a estrutura fabricada sem carbono produziu um desempenho de supercapacitância semelhante ao das misturas que contêm CNTs. Outro ponto promissor é que o óxido de Nb altamente ordenado mostrou uma boa estabilidade a longo prazo [100].

Na literatura a maioria dos estudos reportados para óxido de Nb nanoestruturado e sua resposta capacitiva são empregando-o como eletrodo positivo, porém, recentemente alguns estudos tem explorado o Nb_2O_5 para potenciais negativos e obtido excelentes resultados proveniente de mecanismos da pseudocapacitância intrínseca do material. Come et al (2014) empregaram pentóxido de nióbio como eletrodo negativo, observando uma excelente performance capacitiva com altos valores de capacitância provenientes de mecanismo de intercalação. Para demonstrar ainda melhor as propriedades eletroquímicas do Nb_2O_5 , os autores relataram a fabricação e caracterização de um dispositivo híbrido com Nb_2O_5 como eletrodo negativo e carvão ativado como eletrodo positivo e revelaram que o aparelho mostrou um extraordinário desempenho com tempos de carregamento menores que um minuto e até poucas dezenas de segundos [101].

Em 2018, Upadhyay e colaboradores estudaram o comportamento capacitivo de nanocanais de Nb_2O_5 em eletrólito aquoso de Na_2SO_4 , fabricado por anodização potencioestática de folhas de Nb, em uma solução de o- H_3PO_4 puro fundido. Obtendo uma morfologia de nanocanais verticalmente alinhadas crescidas diretamente no substrato de metal. A química da superfície, a morfologia e as características cristalográficas dos nanocanais de Nb_2O_5 foram adaptadas ajustando os parâmetros de síntese, isto é, o tempo de anodização e a temperatura de cristalização, e demonstraram ter um efeito significativo no desempenho do eletrodo. Uma

capacitância maximizada de 100 mF.cm^{-2} foi alcançada com boa ciclabilidade. O estudo conclui que o material obtido apresentou baixa resistência e revela a ocorrência de processos pseudocapacitivos e de difusão controlada. O estudo conclui ainda que os resultados estão associados a morfologia 1D dos nanocanais de Nb_2O_5 e atribuídos à sua natureza cristalina, que fornece uma "porosidade orientada" para a difusão de íons e caminhos direcionais para transporte e coleta de cargas [7].

Embora ainda não haja estudos explorando essa morfologia para pseudocapacitores - com óxido de Nb - nanotubos de Nb_2O_5 crescidos diretamente no substrato de nióbio podem apresentar vantagens semelhantes às estruturas de nanocanais em relação as propriedades capacitivas, especialmente em relação ao transporte direcional de cargas possibilitado por essas estruturas 1 D verticalmente alinhadas bem como em razão do material ativo crescido diretamente no coletor de corrente, dispensando acoplamentos que inseririam resistência no sistema, com a vantagem em relação aos nanocanais de que os nanotubos conta com as paredes internas e externas para a troca, enquanto os nanocanais permitem acesso somente às paredes internas, logo, para mesmas dimensões e distribuição, a morfologia de nanotubos seria capaz de alcançar uma maior área específica ativa [16], [59].

3.3.2 Eletrólitos empregados em supercapacitores

O eletrólito dos supercapacitores atua como o meio que permite e possibilita a movimentação dos íons entre os eletrodos positivo e negativo. Este elemento do supercapacitor pode se apresentar em três tipos principais: aquoso, orgânico ou líquido iônico. Os eletrólitos orgânicos em geral apresentam maior resistência ao movimento iônico e capacitâncias menores quando comparados com os eletrólitos aquosos, por outro lado a janela de potencial permissível para os eletrólitos orgânicos, assim como também para líquidos iônicos, é bem maior do que aquela para os eletrólitos aquosos, isso se deve ao fato de que para os eletrólitos aquosos a janela de potencial é limitada pelo potencial de decomposição da água, isto é, o potencial de evolução de hidrogênio [5], [102].

Eletrólitos orgânicos por aumentarem a voltagem operacional, em comparação com os eletrólitos aquosos, aumentam a densidade de energia. Para garantir que esses eletrólitos possam operar em tensões mais altas, eles devem ser manuseados em atmosfera livre de água e oxigênio. Isso garante que a evolução dos gases H_2 e O_2 não ocorra. Embora o uso de eletrólitos

orgânicos apresente algumas vantagens técnicas, o seu emprego envolve muitas discussões devido a controvérsia em relação à segurança em razão da sua alta toxicidade e inflamabilidade [88].

Os eletrólitos de líquidos iônicos são constituídos unicamente por íons (cátions e ânions) que possuem muitas características desejáveis como ótima estabilidade térmica, boa estabilidade eletroquímica e em contraste com os eletrólitos orgânicos possuem baixíssimas volatilidade e inflamabilidade, além de serem ambientalmente amigáveis. A condutividade iônica, que é a característica principal requerida para eletrólito de supercapacitor é uma característica intrínseca dos líquidos iônicos devido ao fato de que esses eletrólitos são compostos por íons, sendo assim constituídos por portadores de cargas o que faz deles bons condutores iônicos sem a necessidade de adição de sais como em eletrólitos aquosos. No entanto a condutividade dos líquidos iônicos depende da disponibilidade de seus íons para transportar carga e da mobilidade destes, ocorre que algumas interações entre os seus íons culminam na formação de pares e agregados iônicos que são neutros (não transportam cargas). A viscosidade dos eletrólitos de líquidos iônicos também interfere na condutividade ao passo que limita a mobilidade dos íons. Em geral, eletrólitos aquosos apresentam melhor condutividade que eletrólitos orgânicos e líquidos iônicos [102], [103].

Segundo Zhong et al., eletrólitos aquosos representam mais de 84% dos estudos de eletrólitos para dispositivos eletroquímicos encontrados na literatura [102]. Características como segurança, disponibilidade, baixo custo, boa compatibilidade, baixa viscosidade e, sobretudo, alta condutividade fazem o uso de eletrólitos aquosos vantajoso, especialmente em aplicações que exigem grandes potências de saída. Em adendo, uma grande vantagem operacional no uso de eletrólitos aquosos é que estes não exigem ambientes higroscópicos como os eletrólitos orgânicos e líquidos iônicos [88]. Em suma, a alta condutividade do eletrólito aquoso propicia a redução da resistência em série equivalente (ESR), o que leva a supercapacitores com densidade de potência significativamente alta. Há três grupos sob os quais são classificados os eletrólitos aquosos: soluções alcalinas, ácidas e neutras. Para cada uma dessas classes os eletrólitos aquosos mais usados são KOH, H₂SO₄ e Na₂SO₄, respectivamente [104].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Uma visão geral da metodologia utilizada neste trabalho para a fabricação, otimização e caracterização do material está apresentada no fluxograma (Figura 8), onde estão representadas as etapas de processamento do material, iniciando com a preparação das amostras e confecção do eletrodo, após o processo de síntese por anodização potencioestática nessa etapa foram realizados testes intermediários afim de se verificar a obtenção de uma resposta capacitiva, após o processo de obtenção dos nanotubos de óxido de Nb por meio de anodização e verificada a resposta capacitiva, assim o material passa para o processo de tratamento térmico para a obtenção de cristalinidade na estrutura do material. A Figura 9 traz o fluxograma com o detalhamento do procedimento experimental, é importante salientar que os fluxogramas representam os caminhos do estágio de desenvolvimento do material e tomadas de decisões mas o material passa por todas as etapas de fabricação que antecedem o estágio em que está, por exemplo, quando o fluxograma (Figura 9) mostra que após não obter-se uma boa resposta capacitiva após o tratamento térmico, o material retorna ao tratamento térmico, trata-se da fase de desenvolvimento, ou seja, o desenvolvimento do trabalho continua seus esforços na parametrização desta específica etapa, embora a amostra para ser submetida ao tratamento térmico passe pelas etapas de preparação e síntese que antecedem o processo de tratamento térmico.



Figura 8 - Fluxograma geral do procedimento experimental. Fonte: (A autora)

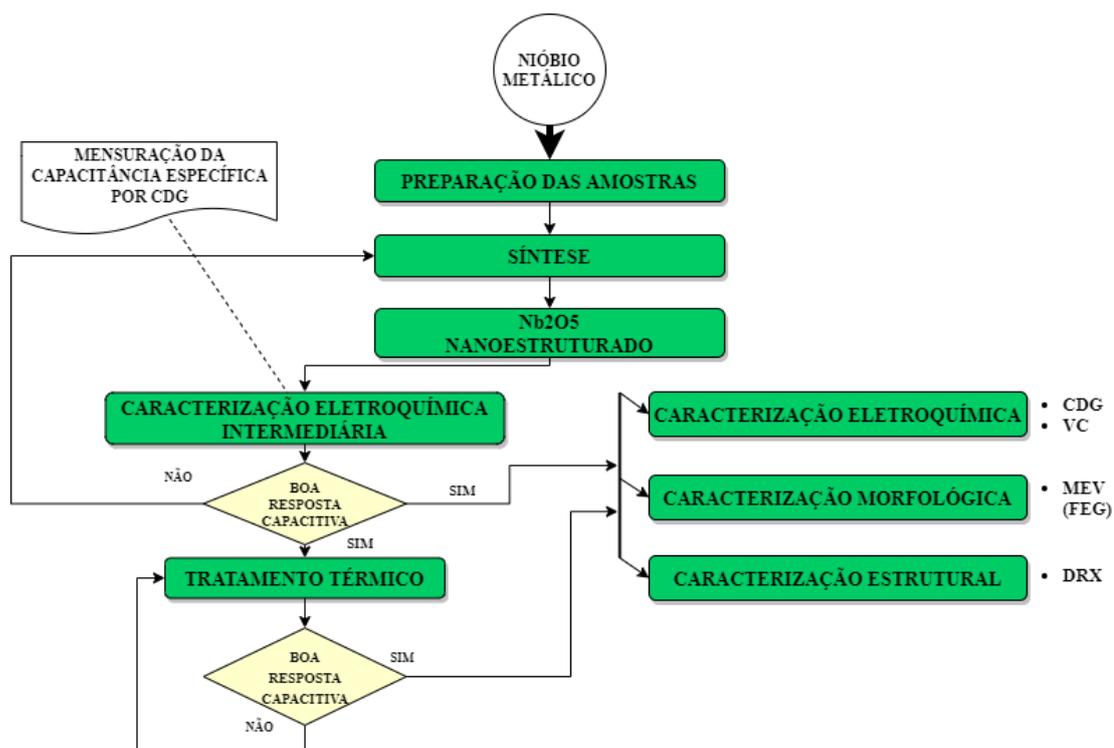


Figura 9 - Fluxograma detalhado da metodologia experimental e tomada de decisões na confecção do presente trabalho. Fonte: (A autora)

Vale, também, ressaltar que a etapa de mensuração da capacitância específica destacada na Figura 9, foi uma etapa metodológica intermediária de caracterização do material adotada visando delinear os próximos passos no desenvolvimento do material, bem como, definir os parâmetros da caracterização eletroquímica final.

A Tabela 1 apresenta a nomenclatura e descrição das amostras que serão analisadas no presente trabalho:

Tabela 1 - Quadro de identificação das amostras.

Identificação	Descrição
A 60	
B 60	Amostras submetidas à anodização por 60 min
C 60	
A 12	
B 12	Amostras submetidas a anodização por 120 min
C 12	
A 24	
B 24	Amostras submetidas a anodização por 240 min
C 24	
AR TT 40	Amostra tratada termicamente* ao ar em 400 °C
A TT 55	
B TT 55	Amostras tratadas termicamente* em atmosfera de argônio em 550 °C
A TT 45	
B TT 45	Amostras tratadas termicamente* em atmosfera de argônio em 450 °C
A TT 35	
B TT 35	Amostras tratadas termicamente* em atmosfera de argônio em 350 °C

*Todas as amostras tratadas termicamente foram anteriormente submetidas a anodização por 60 minutos

4.1 Preparação das Amostras

Chapas de nióbio de área $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ (e aproximadamente 3 mm de espessura) cedidas pela CBMM foram lixadas manualmente com lixas de granulometria 80 até 5000, na seguinte sequência granulométrica: 80, 120, 220, 320, 400, 600, 800, 1000, 2400 e 5000.

Após o lixamento as amostras passaram por lavagens subsequentes em água deionizada, etanol e acetona, respectivamente, as lavagens foram realizadas em banho ultrassônico com duração de 10 minutos cada uma.

Após a lavagem as amostras foram secas com ar forçado e passaram ainda por seção de limpeza por plasma de ar a $150 \mu\text{atm}$ por 60 segundos.

As amostras então foram condicionadas à acoplagem com um coletor de corrente de cobre e isolamento elétrico resultando em uma área ativa circular de $78,54 \text{ mm}^2$ efetivamente sujeita à anodização.

4.2 Síntese

A síntese do material foi realizada por processo de anodização potencioestática em uma célula de dois eletrodos com eletrodo de platina como contra eletrodo. Empregou-se para isso um eletrólito de glicerol contendo 0,4 M de NH_4F e 0,9% H_2O , a temperatura de 20°C , seguindo a metodologia de Galstyan (2014) para a obtenção de nanotubos de Nb_2O_5 .

A tensão aplicada foi de 90 V para os seguintes tempos de anodização 60, 120 e 240 minutos. Após a síntese as amostras foram submersas em água destilada para a retirada de resíduos do eletrólito e foi realizada a secagem em estufa a 40°C com ar natural.

4.3 Tratamento Térmico

As amostras anodizadas foram submetidas a um processo de tratamento térmico com o objetivo de alcançar a cristalização do óxido de nióbio obtido. Foi realizado tratamento térmico ao ar em forno mufla na temperatura de 400°C por 60 min visando a obtenção de nanotubos de Nb_2O_5 na fase ortorrômbica, como descrito na metodologia de Galystan [16]. Conforme a literatura a estrutura ortorrômbica pode trazer vantagens para a pseudocapacitância por oferecer mais sítios disponíveis para a intercalação de íons na estrutura incrementando assim a capacitância [7].

Foram, também, realizados tratamentos térmicos em forno tubular com atmosfera inerte de argônio com o objetivo de proteger a amostra da possível formação de óxidos térmicos que pudessem comprometer a integridade do filme de óxido nanoestruturado, obtido por anodização. As temperaturas de tratamento térmico em atmosfera inerte foram: 350°C , 450°C e 550°C , por 60 min [7], [59].

4.4 Caracterização Eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados na configuração de meia célula com três eletrodos, placa de platina como contra eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência, em

solução de Na₂SO₄ e H₂SO₄ ambos na concentração de 1 M em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N.

Foram realizadas voltametrias cíclicas em Na₂SO₄ 1M em uma janela de potencial de -0,21 a -1,21 V *vs* Ag/AgCl em cinco diferentes taxas de varredura, variando de 10, 20, 30, 50 e 100 mV.s⁻¹. Para o eletrólito H₂SO₄ 1M as mesmas taxas de varredura foram utilizadas em uma janela de potencial de -0,25 a -0,75 V *vs* Ag/AgCl.

O ensaio de carga e descarga galvanostático foi realizado janela de potencial (-0,25 a -0,75 V) *vs* Ag/AgCl em densidades de corrente de 1, 2, 3, 4, 5 e 10 mA/cm² em H₂SO₄ 1M. Esse ensaio foi realizado para obter dados de desempenho de carga e descarga no eletrodo, para cálculos de capacitâncias bem como estabelecer um a ciclagem de reversibilidade do material.

O valor da capacitância específica foi calculada com base nos dados dos ensaios de carga e descarga, através de equacionamento [7]:

$$C = \frac{j \times \Delta t}{\Delta V} \quad (h)$$

C: Capacitância (mF/cm²)

J: Densidade de Corrente (mA/cm²)

ΔV: Janela de Potencial (V)

Δt: Tempo de Descarga (s)

Foi realizada, ainda, a análise cinética a partir dos dados de caracterização eletroquímica com o intuito de se identificar a cinética do mecanismo de armazenamento de energia, a metodologia detalhada desse procedimento será demonstrada no capítulo de discussão dos resultados devido a pertinência dessas informações no desenvolvimento da discussão.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da morfologia das estruturas obtidas foram capturadas usando um microscópio eletrônico de varredura equipado com canhão de emissão de campo (FEG-SEM) com espectrômetro de comprimento de onda dispersivo. O equipamento MIRA3 da TESCAN,

operado a 20 kV possui uma resolução de diâmetro de feixe de elétrons de 3 nm e uma distância de trabalho de 11 mm foi utilizada para a caracterização morfológica.

4.7 Difração de Raios X

A caracterização estrutural foi realizada por difração de Raios-X, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), com varredura tipo 2θ na faixa de ângulo de 20° a 80° , com incrementos de $0,02$ graus, com tempo por passo de 2 s. Foram realizadas, ainda, análises por difração de raios-X de incidência rasante (Grazing Incidence Diffraction) de $0,25^\circ$ utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), na mesma faixa de ângulo de 20° a 80° , com incrementos de $0,02$ graus, com tempo por passo de 3s. As análises foram realizadas em um difratômetro D8 Advance da Brüker do Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN), do instituto de física IF da UFRGS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 10 apresenta a amostra de Nb metálico após acabamento com o detalhe do espelhamento da superfície após lixamento na granulometria 5000 (Fig, 10-b), bem como a imagem do óxido formado após anodização na área delimitada pelo isolamento decorrente da montagem do eletrodo. A coloração branca do óxido formado é típica do Nb_2O_5 [10], [105].

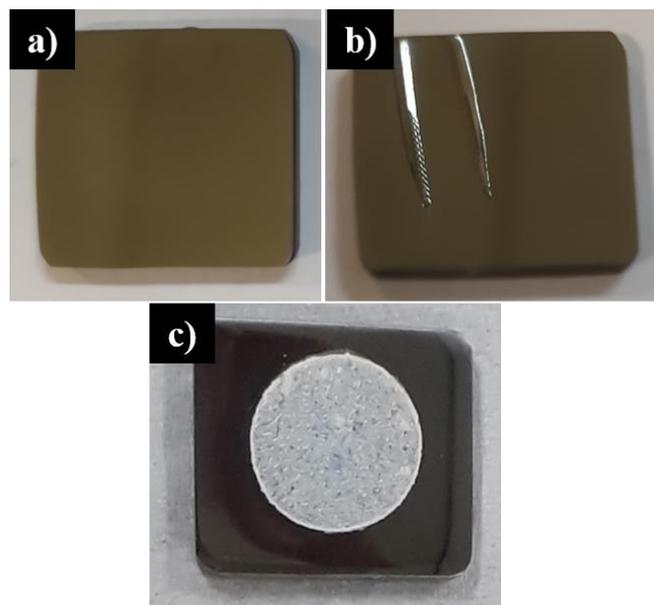


Figura 10 - (a) Superfície da amostra de Nb metálico após a preparação; (b) reflexão de uma pinça metálica na superfície da amostra após a preparação detalhando o espelhamento da superfície após o acabamento; (c) amostra anodizada.

A curva de densidade de corrente registrada durante a anodização descreve a formação de estruturas tubulares, trazendo um formato da curva característico desse processo de auto-organização [16].

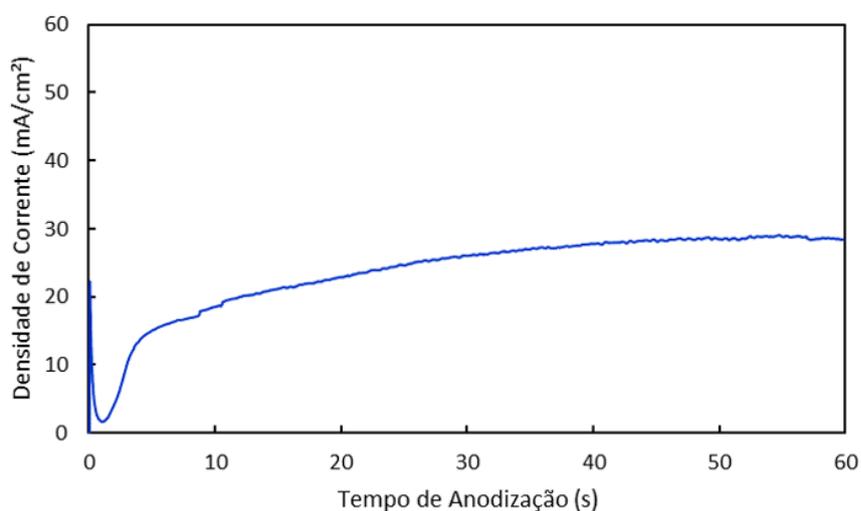


Figura 11 - Transiente da densidade de corrente, obtido durante o processo de anodização por meio de sistema de aquisição de dados.

Conforme pode ser observado na Figura 11, inicialmente há uma queda na corrente de forma abrupta, isso se deve a formação de uma fina camada de óxido logo após a aplicação do potencial de 90 V (Equação 5.a). Como discutido na sessão 3.2.1.1 o crescimento da camada de óxido ocorre em dois pontos: na interface metal-óxido e na interface óxido-eletrólito devido a migração de íons de oxigênio e metal através da camada de óxido nas direções (opostas) de ambas as interfaces e a taxa de crescimento varia conforme o transporte de íons através da camada [55].

Logo após o decaimento brusco da densidade de corrente, o transiente de densidade de corrente mostra um repentino aumento desta em função do tempo, devido a formação de caminhos de penetração com o início da nucleação de pontos de dissolução no filme de óxido, essa dissolução é promovida pelos íons de fluoreto contidos na solução (Equação 5.b), esses íons migram também através da camada de óxido e se depositam na interface óxido-metal formando uma camada rica em fluoreto [16], [63], [64].

Durante todo o processo o transiente de densidade de corrente descreve uma competição entre o crescimento do óxido (que faz a densidade de corrente decair) e a dissolução (que eleva a densidade de corrente). Instantes depois da repentina elevação da densidade de corrente devido à formação dos pontos de dissolução a inclinação da curva passa a diminuir devido ao espessamento da camada de óxido. Esse óxido cresce em blocos ou células hexagonais em volta dos pontos de dissolução. Acredita-se que a camada rica em fluoreto presente na interface-metal óxido se desloca para as regiões entre os poros devido a um fluxo plástico induzido por campo,

do óxido em direção às essas fronteiras das células, acumulando-se então nessas fronteiras e formando nessas regiões de dissolução um complexo solúvel em água $2[NbF_6]^-$ (Equação 5.b). Esse fluxo plástico do óxido seria propiciado pela tensão entre o metal e o óxido devido às condições alto-campo típicas do processo de anodização [16], [55].

A inclinação da curva continua caindo até que a taxa de crescimento do óxido e a dissolução atingem um equilíbrio, nesse momento o transiente apresenta um patamar de estabilidade na corrente em função do tempo e mantém esse equilíbrio até o final do processo. É nessa região da curva, então, que ocorre a dissolução do complexo formado nas fronteiras das células (paredes externas dos tubos) como resultado a morfologia nanotubular é formada [16], [55].

A Figura 12 ilustra os estágios de formação dos nanotubos conforme a curva do transiente de corrente.

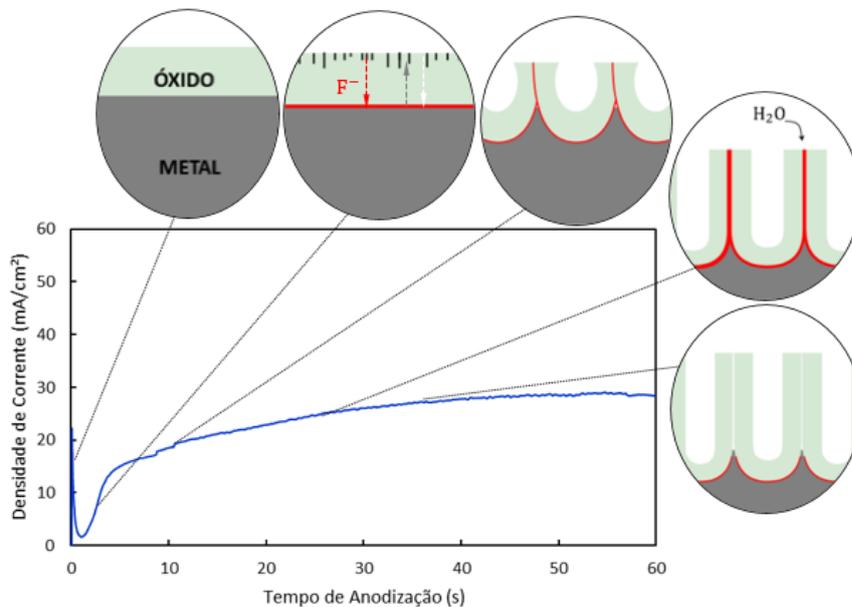
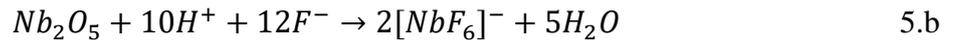
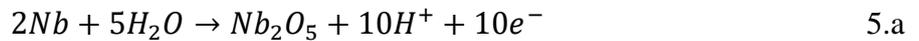


Figura 12 - Representação esquemática das diferentes etapas do processo de obtenção da morfologia nanotubular relacionado a curva de transiente de densidade de corrente obtida no processo de anodização [55]. Fonte: (A autora).

As micrografias obtidas por MEV (FEG-SEM) na Figura 12 trazem as imagens da vista da superfície da camada de óxido amorfo obtido após a anodização, em várias ampliações, onde podem ser observados nanotubos, que embora muito próximos possuem paredes individuais tratando-se portanto não de nanoporos ou nanocanais, mas de nanotubos individuais como sugeriu o comportamento/formato da curva do transiente de densidade de corrente. Os diâmetros dos nanotubos variam, aproximadamente, entre 35-60 nm, com o topo aberto para a superfície da camada de óxido. Ainda que a análises da morfologia transversal da camada de óxido não tenham sido realizadas, as micrografias da superfície do óxido são extremamente semelhante às imagens superficiais de nanotubos obtidos por anodização encontradas na literatura [16] sendo esta, assim como o comportamento dos transientes de densidade de corrente obtidos durante a anodização, fortes evidências da obtenção bem-sucedida de nanotubos de óxido de nióbio. A ampliação (a) da Figura 13 mostra que a camada de óxido nanotubular é íntegra e uniforme, isto é, a estrutura de nanotubos estende-se integralmente por toda a camada de óxido, indicando a ocorrência de um processo de dissolução do óxido bastante controlado, gerando nanotubos definidos.

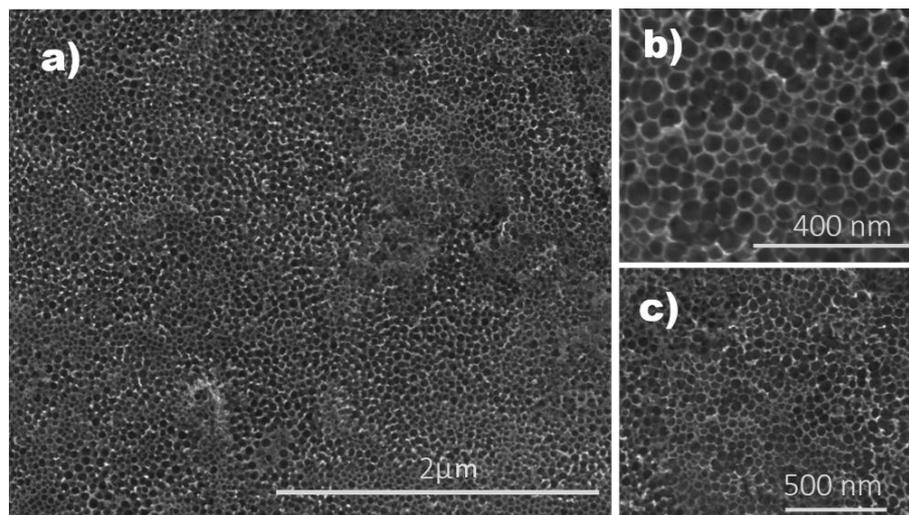


Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV/FEG camada de óxido obtida após anodização por 60 min, em diferentes escalas de ampliação.

As primeiras análises de DRX revelaram apenas os três picos mostrados na Figura 14 nos ângulos de varredura de 38,5°, 55,5° e 69,6° segundo o padrão JCPDS#35-0789 esses picos correspondem, respectivamente, às direções (110), (200) e (211) no Nb metálico na estrutura cristalina cúbica. No estudo realizado por Wei (2012), as análises estruturais para filme de

Nb₂O₅ nanotubular amorfo obtido por semelhante processo de anodização revelaram igual resultado após análises de DRX, observados no difratograma apenas os picos padrões do Nb metálico, sendo que as análises de XPS do citado trabalho confirmam a obtenção de Nb₂O₅ [59].

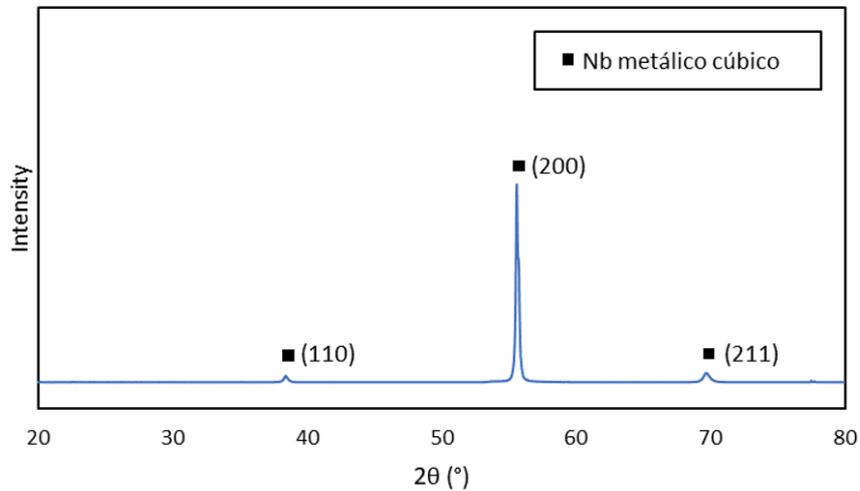


Figura 14 - DRX do filme de óxido nanotubular de amostra anodizada por 60 min, com ampliação nas ondulações de fundo típicas de óxido amorfo.

Foram então realizadas análises de DRX de ângulo rasante visando uma análise mais acurada do óxido de Nb obtido após o processo de anodização no intuito de evitar a interferência do substrato metálico. Conforme pode ser observado na Figura 15, mais uma vez apenas os picos característicos do Nb metálico cúbico puderam ser observados, observa-se, ainda, uma leve ondulação entre os ângulos de varredura de 20 e 30 graus sendo que esses aspectos característicos, como mencionado anteriormente, já foram reportados na literatura para o pentóxido de Nb amorfo [7], [59]

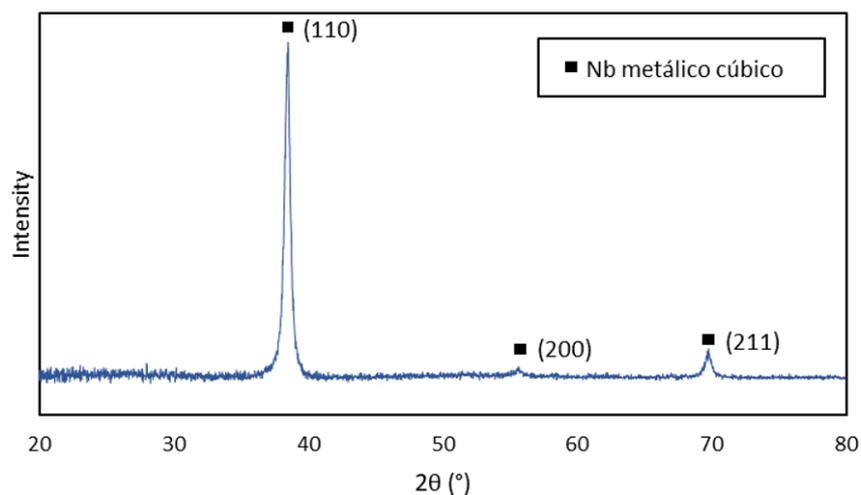


Figura 15 - DRX do filme de óxido nanotubular de amostra anodizada por 60 min, com ampliação nas ondulações de fundo típicas de óxido amorfo utilizando a técnica de incidência rasante.

Foram realizados testes prolongando em duas e 4 vezes o tempo de anodização da metodologia de Galstyan et al (2014) adotada no presente trabalho para o processo de anodização [16]. Esperava-se que um maior tempo de síntese pudesse proporcionar um espessamento na filme de nanotubos de óxido de Nb e assim com nanotubos mais longos, o material poderia dispor de uma maior área superficial, parâmetro esse desejável em materiais para eletrodos de supercapacitores e, o aumento da área superficial do material ativo, está diretamente ligado com o aumento da pseudocapacitância por proporcionar mais sítios acessíveis para adsorção e trocas redox com os íons do eletrólito [7], [50], [73].

A Tabela 2 traz os valores de capacitância específicas resultantes após ensaio de carga e descarga em triplicata das amostras anodizadas em 60 min, 120 min e 240 min. Conforme podemos observar não houve melhora significativa no módulo da capacitância específica para as amostras anodizadas em 120 min quando comparadas com as amostras de 60 min, há um incremento sensível na capacitância média que não ultrapassa duas unidades de mF/cm^2 , também não há grandes diferenças entre os valores de capacitâncias de um mesmo parâmetro o que indica boa reprodutibilidade do processo tanto para as amostras A 60, B60 e C 60 anodizadas durante 60 minutos, quanto para as amostras A 12, B12 e C 12 que passaram por 120 minutos de anodização. Já as amostras A24, B24 e C 24 que passaram processo de síntese de 240 minutos, os resultados são bastante dispersos. Embora uma capacitância consideravelmente grande para óxido amorfo (quando comparada com a literatura [7]) tenha

sido alcançada na amostra C24 os resultados dispersos e de difícil reprodução fazem dessa metodologia inviável.

Observou-se durante as lavagens após a anodização um maior destacamento do filme de óxido para as amostras de 120 e 240 minutos, isso pode explicar a melhora pouco pronunciada na capacitância para a amostra de duas horas e, sobretudo, os resultados não reprodutivos das amostras anodizadas por 240 minutos. Ocorre que devido ao espessamento da camada de óxido esse conseqüentemente também se torna mais sensível e suscetível a desprendimentos e destacamento da camada de óxido e o substrato metálico. Todas as caracterizações a seguir apresentadas neste capítulo foram executadas para amostras anodizadas durante 60 minutos.

Tabela 2 - Relação dos módulos de capacitância específica em Na₂SO₄ para amostras obtidas com diferentes tempos de anodização.

Amostras	Tempo (min)	Capacitância específica (mF/cm ²)	Capacitância média por tempo de anodização (mF/cm ²)
A 60	60	19,8	
B 60	60	21,15	20,22 ± 0,81
C 60	60	19,7	
A 12	120	23,1	
B 12	120	21,35	22,08 ± 0,91
C 12	120	21,8	
A 24	240	15,50	
B 24	240	19,75	25,47 ± 13,75
C 24	240	41,15	

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados da resposta capacitiva das amostras de óxido de Nb nanotubulares que foram submetidas a tratamento térmico.

Tabela 3 - Resultado de capacitância específica em Na₂SO₄ para as amostras obtidas com tempo de anodização de 60 min e tratadas termicamente.

Amostras	Atmosfera	Temperatura (°C)	Tempo TT(min)	Capacitância específica (mF/cm ²)
AR TT 40	Ar atmosférico	400	60	1,95
A TT 55	Argônio	550	60	6,90
B TT 55	Argônio	550	60	7,28
A TT 45	Argônio	450	60	3,44
B TT 45	Argônio	450	60	8,19
A TT 35	Argônio	350	60	3,78
B TT 35	Argônio	350	60	5,68

Houve uma perda acentuada - em alguns casos total - da capacitância específica para todas as amostras tratadas termicamente. Para a amostra AR TT 40 tratada ao ar natural, por 60 min em 400 °C a danificação da camada de óxido pode ser notada por inspeção visual, observando-se também o crescimento de um óxido térmico de coloração azulada provavelmente responsável pelo destacamento e destruição da camada de óxido nanoestruturada. Esse comprometimento da camada de óxido nanotubular corrobora com os resultados insatisfatórios da resposta capacitiva. Esse resultado diverge com o relatado por Galstyan et al (2014) [16] que garante a integralidade dos nanotubos após um tratamento térmico sob tais condições. Uma possível explicação para isso é que, ainda que após o tratamento térmico exista a possibilidade de serem observados nanotubos de Nb₂O₅, para a aplicação abordada no presente trabalho é necessário que o filme de óxido garanta uma camada integral de nanotubos verticalmente alinhados ao substrato, o destacamento desta camada do substrato metálico acaba por inviabilizar uma resposta capacitiva positiva devido à perda de contato com o coletor de corrente, bem como o comprometimento da integralidade e distribuição dos nanotubos reduz a área ativa disponível o que também pode acarretar em perdas na resposta capacitiva.

Ainda que realizados em atmosfera inerte os demais resultados de resposta capacitiva obtidos por meio de ensaio de carga e descarga para as amostras tratadas termicamente foram igualmente insatisfatórios com grande queda na capacitância específica (para a amostra recém anodizada a capacitância específica é aproximadamente 20 mF/cm² em uma densidade de corrente de 1mA/cm²), mesmo para temperaturas menores que aquela utilizada para o tratamento térmico inicialmente realizado ao ar. Visualmente não foram identificados danos no filme de óxido anodizado. Essa queda na resposta capacitiva pode também ser explicada por

um possível destacamento da camada de óxido do substrato em algumas regiões da interface metal-óxido, assim reduzindo a área ativa que participa do mecanismo de armazenamento de carga. Um destacamento deste tipo é observado no tratamento térmico de nanocanais de Nb_2O_5 [7] embora estes tenham sido realizados em atmosfera de ar natural. Ao contrário de nanocanais que formam uma camada integral de profundos nanoporos, a camada de óxido nanotubular é constituída por nanotubos individuais o que pode torná-la mais sensível às tensões de expansão entre os nanotubos e entre a camada de óxido e o metal que em alta temperatura se expandirão em módulos diferentes, assim essas tensões de expansão durante o tratamento térmico podem gerar destacamentos ainda maiores do que as fissuras próximas a interface metal-óxido e em outros pontos observadas para os nanocanais.

Ainda em relação aos resultados de capacitância após tratamento térmico, é possível inferir que devido à grande proximidade entre as paredes dos nanotubos vizinhos, durante a expansão destas paredes, como consequência da cristalização [16], o nanotubo em expansão pode danificar as paredes do nanotubo vizinho igualmente expandindo-se durante a cristalização, causando assim danos à integralidade do filme de óxido e da área específica da amostra o que resulta em queda da resposta capacitiva.

A despeito dos resultados insatisfatórios de tratamento térmico o óxido amorfo (após anodização) apresentou uma resposta capacitiva apreciável e muito próxima aos cerca de 30 mF/cm^2 obtidos para o óxido amorfo de nanocanais obtidos em condições muito mais severas de anodização, o que inclui o eletrólito $\text{o-H}_3\text{PO}_4$, o longo tempo de anodização 5 à 24 horas e a alta temperatura (100 °C) utilizada. Outro ponto que deve ser destacado é que por meio da metodologia de anodização adotada no presente trabalho a taxa de crescimento do óxido é mais expressiva, podendo chegar à uma espessura de aproximadamente $5\mu\text{m}$ [16] para uma hora de anodização, enquanto apenas cerca de 830 nm de espessura do filme de nanocanais seria alcançada por essa outra metodologia em questão [7].

Foi observado que para o óxido amorfo nanotubular quando submetido a ensaio de carga e descarga em Na_2SO_4 1M ocorre uma certa perda de capacitância logo nos primeiros ciclos. Essa perda não foi observada nas amostras submetidas às mesmas condições de ensaio após tratamento térmico, como pode ser observado na Tabela 4 que compara as respostas capacitivas do óxido amorfo, amostra B 60 e do óxido tratado termicamente a 450°C por 60 min, B TT 45.

Tabela 4 - Comparação na variação do módulo da capacitância específica nos três primeiros ciclos de carga e descarga em Na₂SO₄ 1M para o óxido recém anodizado e após tratamento térmico.

Amostras	Capacitância específica (mF/cm ²)	
	CICLO 1	CICLO 3
B 60	21,80	18,60
B TT 45	8,19	8,19

Pode ser postulada a hipótese de que este comportamento é característica da interação dos íons de Na⁺ com as estruturas nanotubulares que ao longo dos ciclos ficam retidos de alguma forma na estrutura acarretando em perdas de capacitância específica ao longo dos ciclos de carga e descarga. O mesmo não ocorre com a amostra termicamente tratada pois após o tratamento térmico ela pode ter sofrido mudanças substanciais em sua morfologia.

A pequena capacitância do óxido tratado termicamente de cerca de 8 mF/cm² (mostrada na Tabela 4) pode ser efeito de óxido térmico formado durante o tratamento térmico, ainda que tenha sido realizada em atmosfera inerte, pode ocorrer de íons de oxigênio do próprio filme de óxido sob altas temperaturas migrar para a interface com o substrato metálico e assim reagir com este formando um óxido térmico.

O efeito de perda de capacitância já nos primeiros ciclos de carga e descarga não foi observado quando o filme de óxido amorfo foi submetido a ensaio de carga e descarga em H₂SO₄ 1M, uma substancial capacitância de 103,29 mF/cm² foi alcançada não tendo sido observada nenhuma perda logo nos primeiros ciclos como para os ensaios realizados em Na₂SO₄. Esse indicativo de estabilidade nos ciclos iniciais, embora não possa embasar conclusões sobre a ciclabilidade e reversibilidade do material para tão poucos ciclos, contudo apresenta um sinalizador de potencial vantagem, neste aspecto, da utilização do H₂SO₄ em relação ao Na₂SO₄, sob as condições de ensaio utilizadas pois a retenção de capacitância é uma das principais preocupações em aplicações práticas. As caracterizações eletroquímicas que serão apresentadas na sequência, foram, portanto, realizadas em ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1M.

A Figura 15 traz as voltametrias cíclicas em diferentes taxas de varreduras em H₂SO₄ para o óxido anodizado. Conforme pode ser observado, ocorre um aumento na densidade de corrente, com o aumento da taxa de varredura nas curvas voltamétricas, isso sugere que o material suporta transferência de carga rápida e reversível bem como apresenta difusão de cátions aprimorada. Quanto a forma da curva mais aberta para potenciais mais negativos,

sugere, ainda, que as reações redox reversíveis e/ou processos de intercalação, os dois mecanismos de armazenamento pseudocapacitivos, são mais favoráveis em potenciais mais negativos, enquanto retornam uma densidade de corrente relativamente baixa na janela de potencial mais alto, a capacitância observada (que pode ser calculada pela área entre os braços anódico e catódico) pode derivar da contribuição de dupla-camada ou reações redox de superfície. A ausência de picos redox e o formato da curva que se aproxima do formato retangular (como para EDLCs) confirma o comportamento aproximadamente capacitivo do material, como já mencionado, conhecido como pseudocapacitância. O formato da curva indica que o material sofre sucessivas reações redox em toda a janela de potencial que podem ser atribuídas à combinação de reações redox de superfície somadas à intercalação de íons H^+ na estrutura do óxido [7] [75] [106].

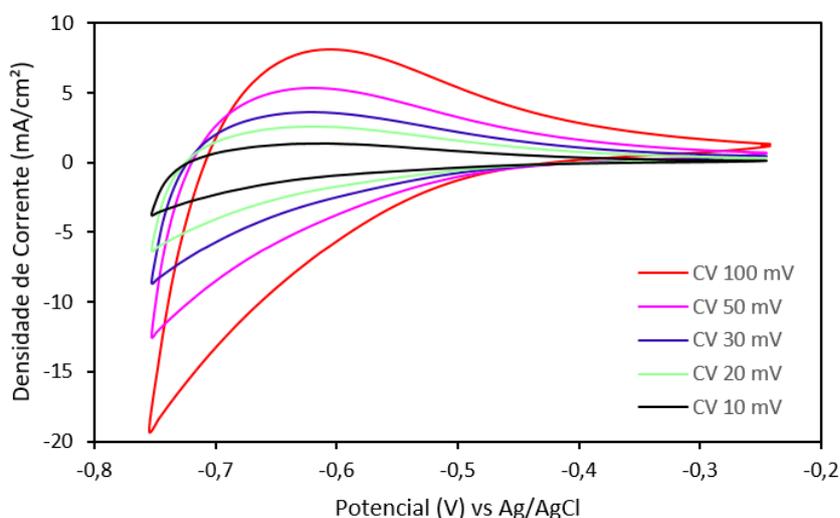


Figura 16 - Voltametrias cíclicas em H_2SO_4 1M do óxido amorfo.

Os ensaios de carga e descarga foram realizados em diferentes densidades de corrente, realizados para avaliar o efeito da densidade de corrente na capacitância, taxa de capacidade e estabilidade dos nanotubos de Nb_2O_5 em H_2SO_4 .

Ao observar as curvas resultantes do ensaio de carga e descarga, na Figura 16, nota-se que todas as curvas apresentam dois tipos de inclinações, para baixa janela de potencial a curva é linear, esse comportamento linear em baixos potenciais sugere a predominância de comportamento pseudocapacitivo. Observa-se que para potenciais maiores há uma tendência

decrecente acentuada na inclinação da curva. A tendência decrescente acentuada na inclinação da curva de carga e descarga observada em potencial mais alto pode ser resultante da capacitância de camada dupla. O fato de esses dois processos ocorrerem em escalas de tempo diferentes poderia explicar a mudança na inclinação a curva. O formato das curvas vão em encontro com aqueles encontrados por Upadhyay et al (2018) que sugere a ocorrência de processos de intercalação e reações redox típico do mecanismo de armazenamento de carga pseudocapacitivo [7].

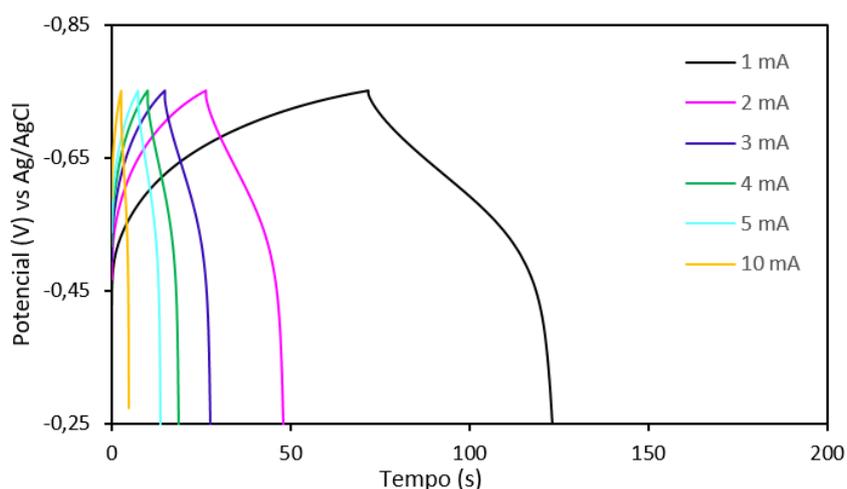


Figura 17 - Curvas obtidas pelo ensaio de Carga e Descarga galvanostática em H₂SO₄ 1M do óxido amorfo em diferentes densidades de corrente.

Os valores de capacitância específica das amostras em diferentes valores de densidade de corrente foram calculados a partir dos dados de carga e descarga usando a Equação (h). A Figura 17 apresenta o bom desempenho do material no que tange a relação entre a capacitância específica e a densidade de corrente, sendo que cerca de 62% da capacitância é retida quando a densidade de corrente é aumentada de 1mA para 5mA. Em altas densidades de corrente o material ainda apresenta apreciável capacitância chegando 44 mF/cm² na densidade de 10 mA/cm².

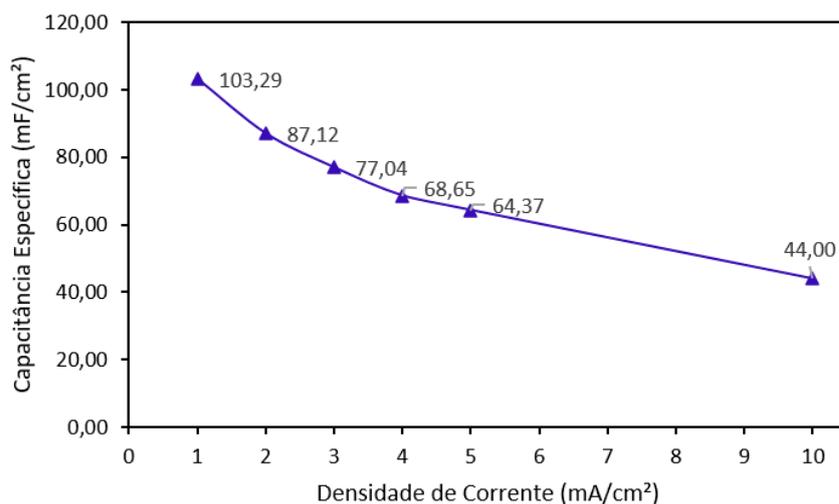


Figura 18 - Taxa de desempenho em ácido sulfúrico do óxido de Nb obtido.

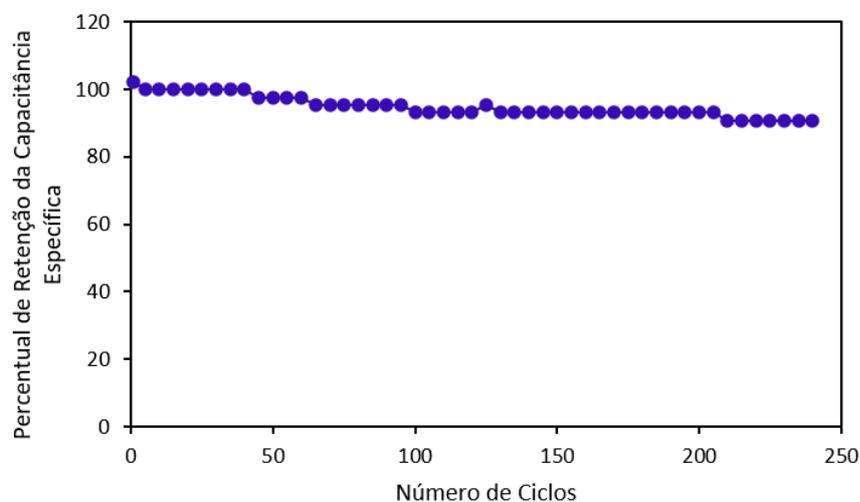


Figura 19 - Retenção da capacitância para 240 ciclos.

Como mencionado a estabilidade do material do eletrodo é a principal preocupação para aplicações práticas de eletrodo para supercapacitor, portanto foi realizado um ensaio de ciclabilidade para analisar a reversibilidade e estabilidade do material. Observou-se que o material retém cerca de 93% da capacidade em mais de 200 ciclos (Figura 18), esse valor é coerente com a literatura. Porém por volta do 235º ciclo verificou-se a evolução de hidrogênio e o ensaio foi interrompido, mais investigações são necessárias para analisar a relação da evolução de hidrogênio com o tempo/ciclabilidade, suspeita-se que depois de um determinado número de ciclos o eletrólito consegue acessar o substrato metálico de Nb e essa interação acarretaria na evolução de hidrogênio, não estando relacionada com a interação do eletrólito com óxido de Nb.

Por fim foi realizada a análise cinética a partir dos dados resultantes da caracterização eletroquímica. Em um experimento de voltametria cíclica, a escala de tempo do experimento é controlada pela taxa de varredura. A resposta da corrente a uma taxa de varredura aplicada irá variar dependendo do mecanismo de armazenamento predominante. Para uma reação redox limitada por difusão linear semi-infinita, a resposta de corrente varia com $v^{1/2}$; para um processo capacitivo, a corrente varia diretamente com v . Portanto, para qualquer material, a relação geral, Equação 5.c , pode ser escrita para a corrente em um potencial particular [92]:

$$i = k_1 v^{1/2} + k_2 v \quad 5.c$$

A resolução para os valores de k_1 e k_2 em cada potencial permite a separação das correntes de difusão e capacitivas. Assim, uma abordagem matemática pode ser utilizada para diferenciar e identificar presença dos diferentes mecanismos de armazenamento de carga que contribuem para a capacitância total do material: dupla camada, processos faradaicos (que incluem processos redox reversíveis na interface eletrodo/eletrólito), processos de intercalação/desintercalação e processos controlados de difusão [92].

A abordagem utilizada no presente trabalho consiste na análise dos dados de voltametria cíclica em diferentes taxas de varredura de acordo com a Equação 5.d - que relaciona a densidade de corrente (j) (corrente por unidade de área) e a taxa de varredura (v) - e as informações podem ser obtidas plotando $\log(j)$ vs $\log(v)$ em um determinado potencial [7]:

$$j = av^b \quad 5.d$$

Na Equação 5.d, a e b são parâmetros variáveis e a densidade de corrente medida (j) obedece à função de lei de potência com taxa de varredura (v). Os valores de b são a inclinação da curva ao plotar $\log(j)$ vs $\log(v)$ para determinado potencial, quando esses valores estão próximos de 1, a resposta da corrente é de predominantemente capacitiva por natureza e para os processos controlados por difusão espera-se que o fluxo de corrente em qualquer potencial dado varie com a raiz quadrada da taxa de varredura e, neste caso, b é igual a 0,5 [7].

A Figura 19 apresenta a análise cinética do óxido anodizado segundo a abordagem matemática descrita anteriormente. As duas curvas mostram a variação de $\log(j)$ em relação a $\log(v)$ para as diferentes taxas de varreduras (10, 20, 30, 50 e 100 mV/s em H₂SO₄) revelando

um comportamento linear o que assegura a aplicabilidade da citada abordagem. A análise está apresentada para os potenciais de $-0,3\text{ V}$ ($b = 0,98$) e a $-0,5\text{ V}$ ($b = 0,80$), os valores próximos de 1 indicam mecanismo capacitivo.

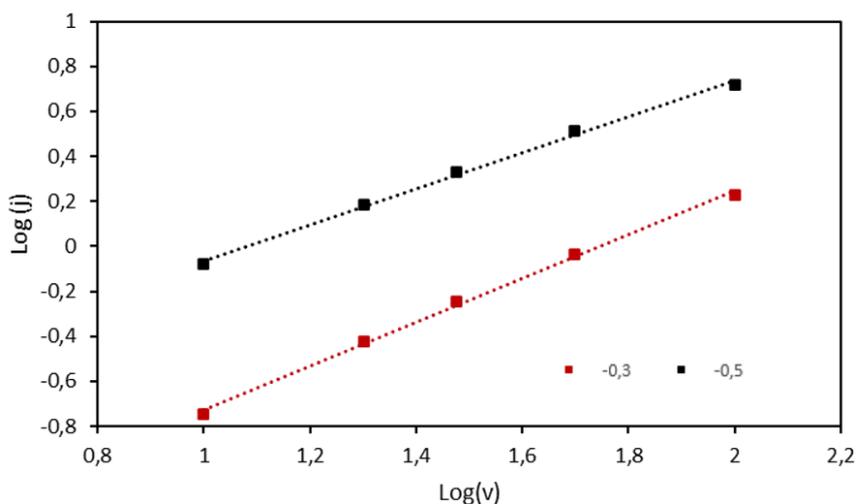


Figura 20 - Dependência da corrente medida em função da taxa de varredura aplicada para os potenciais de $-0,3$ e $-0,5\text{ V}$.

Os diferentes valores de b obtidos em diversos potenciais da janela utilizada para os ensaios eletroquímicos em H_2SO_4 estão plotados na Figura 20. Na faixa de potencial mais positivos (principalmente no intervalo de $-0,30$ a $-0,40\text{V}$), os valores médios de b são maiores que $0,90$. Um valor b próximo de 1 nesta faixa de potencial indica que a resposta de corrente são de natureza puramente capacitiva indicando a ocorrência de processos de dupla-camada principalmente e com alguma possível contribuição menor de efeitos pseudocapacitivos. Na janela de potencial intermediária (de $-0,40$ a $-0,60\text{ V}$), a variação da corrente em diferentes taxas de varredura apresentou valores de b na faixa de $0,85$ a $0,78$ (média $0,81$), que explicam a ocorrência de processos que são mais rápidos que os controlados por difusão e mais lentos do que os fenômenos de armazenamento de carga de dupla-camada. Isso pode ser atribuído aos processos fáceis de intercalação, que são geralmente mais rápidos do que os controlados por difusão e mais lentos do que os processos de dupla-camada ou processos redox de superfície. A ausência de processos de difusão controlada pode ser atribuída à morfologia de nanotubos orientadas verticalmente, que facilitam o acesso dos íons em toda a área de superfície ativa. No potencial de $-0,65\text{V}$ b é igual a $0,75$ a partir desse potencial b se aproxima rapidamente de $0,5$ indicando a presença de processos controlados por difusão [7], [92], [94].

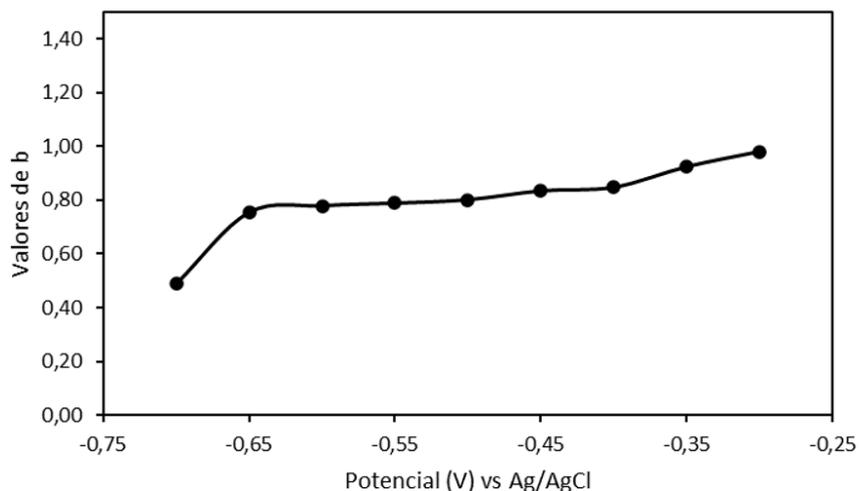


Figura 21 - Valores de b em função do potencial para as diferentes taxas de varredura empregadas (10,20,30,50 e 100 mV/s).

A investigação do desempenho cinético do material aqui apresentada é especialmente importante para se verificar a utilidade do material para armazenamento de energia. Isso decorre do fato de que as reações pseudocapacitivas, não são limitadas pela difusão no estado sólido e, portanto, exibem alta taxa capacitiva. Esta é uma diferença importante entre os óxidos de metal de transição que exibem comportamento pseudocapacitivo e aqueles que não o fazem. Os últimos são materiais que são utilizados em baterias recarregáveis, onde seu uso para armazenar carga resulta em altas densidades de energia. No entanto, nesses dispositivos, a capacidade de energia é limitada pela difusão de estado sólido dentro do cátodo e dos materiais ativos do ânodo. O comportamento cinético do óxido de Nb recém anodizado de acordo com os valores de b (Figura 20) apresenta comportamento predominantemente capacitivo na janela de potencial empregada. Esses resultados obtidos para os valores b em diferentes potenciais explicam as variações de corrente nos voltamogramas e as mudanças potenciais nos gráficos de carga e descarga [92].

6. CONCLUSÕES

O presente estudo conseguiu com sucesso a obtenção de nanotubos de óxido de nióbio altamente organizados verticalmente alinhados ao substrato de Nb por meio de anodização potenciostática. Uma excelente resposta capacitiva foi alcançada para ambos os eletrólitos quando comparados com os resultados obtidos na literatura para Nb₂O₅ nanoestruturado [7] [107]. Esses resultados revelam que o material obtido tem um grande potencial para aplicação como eletrodo de supercapacitores, providenciado pela estrutura nanotubular que apresenta uma grande área específica disponível para reações redox de superfície e intercalação de íons, bem como permite uma maior direcionalidade no transporte dos íons, essa última característica incrementa a resposta capacitiva do material por possibilitar que o mecanismo de carga e descarga ocorra de forma rápida e reversível.

Além disso os resultados obtidos indicam que melhorias podem ser alcançadas por tratamento térmico adequado e obtenção da cristalinidade o que pode incrementar a pseudocapacitância substancialmente, bem como fornecer melhorias à estabilidade do material, ainda que os resultados de capacitância específica após o tratamento térmico segundo os parâmetros utilizados no presente trabalho tenham se mostrado insatisfatórios o que inviabilizou análises mais aprofundadas em relação à contribuição do tratamento térmico na estabilidade do material conforme afirmam extensivos estudos na literatura [7][9][46][51][99].

No entanto, por meio da avaliação das propriedades capacitivas da camada de nanotubos de óxido amorfo de nióbio aplicado para potenciais negativos, o presente trabalho sinaliza uma nova potencialidade para a área de materiais para conversão e armazenamento de energia onde avanços tecnológicos são cada dia, mais necessários. Os resultados da análise cinética revelam a contribuição de efeitos pseudocapacitivos, que não são limitados pela difusão no estado sólido o que valida a aplicação deste material como eletrodo de supercapacitores. Além disso, os resultados obtidos no presente trabalho são de extrema importância para o maior entendimento das propriedades de materiais nanoestruturados, em especial os óxidos de Nb e suas possíveis aplicações tecnológicas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Podem ser realizadas outras caracterizações que foram inviabilizadas durante a execução do presente trabalho devido às suspensões de atividades em razão da pandemia de Covid-19. Com o objetivo de se obter maiores detalhes a respeito do material podem também serem executadas caracterizações de DRX somente no pó do óxido retirado do substrato metálico, bem como uma análise de XPS pode ser realizada para verificar a composição do óxido de Nb obtido.

Para futuros trabalhos fica como sugestão o aprimoramento do tratamento térmico dos nanotubos de Nb₂O₅. Uma possibilidade para evitar a geração de tensões entre as paredes dos nanotubos durante o tratamento térmico pode ser por meio de mudanças nos parâmetros de síntese, com mudanças na tensão de anodização podem ser obtidos nanotubos mais afastados e portanto menos propensos a gerar e sofrer tensões com a vizinhança durante a expansão do seu volume que ocorre durante a cristalização.

Sugere-se, ainda, a investigação deste material como eletrodo de supercapacitor trabalhando-se apenas com o óxido, que pode ser destacado do substrato metálico e utilizado como pó de nanotubos de Nb₂O₅ para confecção de eletrodos, essa alternativa poderia contornar o problema da hipótese de reação do eletrólito gerando evolução de hidrogênio por meio do acesso e interação com o substrato metálico.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. E. Geckeler e H. Nishide, **Advanced Nanomaterials**. Wiley-VCH ; John Wiley distribuidora, Wiley-VCH, 2009.
- [2] C. N. R. Rao, A. Müller, e A. K. Cheetham, **The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications**, C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham (eds.). John Wiley distribuidora, Wiley-VCH, 2004.
- [3] H. Cerjak, “**Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties and applications**”, Mater. Technol., vol. 24, n° 2, p. 74–74, 2009.
- [4] S. Saha, P. Samanta, N. C. Murmu, e T. Kuila, “**A review on the heterostructure nanomaterials for supercapacitor application**”, J. Energy Storage, vol. 17, p. 181–202, 2018.
- [5] X. Lu, C. Wang, F. Favier, e N. Pinna, “**Electrospun Nanomaterials for Supercapacitor Electrodes: Designed Architectures and Electrochemical Performance**”, Adv. Energy Mater., vol. 7, p. 1601301, 2016.
- [6] S. Fleischmann et al., “**Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials**”, Chem. Rev., vol. 120, n° 14, p. 6738–6782, 2020.
- [7] K. Upadhyay et al., “**Capacitance response in an aqueous electrolyte of Nb₂O₅ nanochannel layers anodically grown in pure molten o-H₃PO₄**”, Electrochimica Acta, vol. 281, p. 725–737, 2018.
- [8] Agência Nacional de Mineração, “**Sumário Mineral 2017**”, Sumário Mineral Brasileiro, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017/view> Acessado em: 16 maio de 2021).
- [9] J. Y. Cheong et al., “**Mesoporous orthorhombic Nb₂O₅ nanofibers as pseudocapacitive electrodes with ultra-stable Li storage characteristics**”, J. Power Sources, vol. 360, p. 434–442, 2017.
- [10] C. Nico, T. Monteiro, e M. P. F. Graça, “**Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects**”, Prog. Mater. Sci., vol. 80, p. 1–37, 2016.
- [11] R. A. Rani, A. S. Zoolfakar, A. P. O’Mullane, M. W. Austin, e K. Kalantar-Zadeh, “**Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications**”, J. Mater. Chem. A, vol. 2, n° 38, p. 15683–15703, 2014.
- [12] P. I. Dolez, “**Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications**”, em Nanoengineering, P. I. Dolez, Org. Amsterdam: Elsevier, 2015, p. 3–40, 2015.

- [13] K. T. Ramesh, “**Nanomaterials**”, em *Nanomaterials: Mechanics and Mechanisms*, K. T. Ramesh, Org. Boston, MA: Springer US, 2009, p. 1–20, 2009.
- [14] D. S. Mathew e R.-S. Juang, “**An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions**”, *Chem. Eng. J.*, vol. 129, n° 1, p. 51–65, 2007.
- [15] C. Dhand et al., “**Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview**”, *RSC Adv.*, vol. 5, n° 127, p. 105003–105037, 2015.
- [16] V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, e G. Sberveglieri, “**Synthesis of self-ordered and well-aligned Nb₂O₅ nanotubes**”, *CrystEngComm*, vol. 16, n° 44, p. 10273–10279, 2014.
- [17] S. Iijima, “**Helical microtubules of graphitic carbon**”, *Nature*, vol. 354, n° 6348, Art. n° 6348, 1991.
- [18] Z. Amirsardari, A. Dourani, M. A. Amirifar, N. G. Massoom, e M. R. Jahannama, “**Controlled attachment of ultrafine iridium nanoparticles on mesoporous aluminosilicate granules with carbon nanotubes and acetyl acetone**”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 239, p. 122015, 2020.
- [19] H. Wang, Z. Liu, X. Chen, P. Han, S. Dong, e G. Cui, “**Exfoliated graphite nanosheets/carbon nanotubes hybrid materials for superior performance supercapacitors**”, *J. Solid State Electrochem. - J SOLID STATE ELECTROCHEM.*, vol. 15, p. 1179–1184, 2011.
- [20] W.-D. Zhang, B. Xu, e L.-C. Jiang, “**Functional hybrid materials based on carbon nanotubes and metal oxides**”, *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 31, p. 6383–6391, 2010.
- [21] F. Banhart, “**Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials**”, *Nanoscale*, vol. 1, n° 2, p. 201–213, 2009.
- [22] M. S. Raghuvver, S. Agrawal, N. Bishop, e G. Ramanath, “**Microwave-Assisted Single-Step Functionalization and in Situ Derivatization of Carbon Nanotubes with Gold Nanoparticles**”, *Chem. Mater.*, vol. 18, n° 6, p. 1390–1393, 2006.
- [23] F. Hu, S. Chen, C. Wang, R. Yuan, D. Yuan, e C. Wang, “**Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite**”, *Anal. Chim. Acta*, vol. 724, p. 40–46, 2012.
- [24] D. B. F. Neto, F. F. S. Xavier, E. Y. Matsubara, R. Parmar, R. Gunnella, e J. M. Rosolen, “**The role of nanoparticle concentration and CNT coating in high-performance polymer-free micro/nanostructured carbon nanotube-nanoparticle composite electrode for Li intercalation**”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 858, p. 113826, 2020.

- [25] P. Roy, S. Berger, e P. Schmuki, “**TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications**”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, n° 13, p. 2904–2939, 2011.
- [26] C. R. Martin e P. Kohli, “**The emerging field of nanotube biotechnology**”, *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 2, n° 1, Art. n° 1, 2003.
- [27] S. B. Lee, D. T. Mitchell, L. Trofin, T. K. Nevanen, H. Söderlund, e C. R. Martin, “**Antibody-based bio-nanotube membranes for enantiomeric drug separations**”, *Science*, vol. 296, n° 5576, p. 2198–2200, 2002.
- [28] R. Fan, R. Karnik, M. Yue, D. Li, A. Majumdar, e P. Yang, “**DNA Translocation in Inorganic Nanotubes**”, *Nano Lett.*, vol. 5, n° 9, p. 1633–1637, 2005.
- [29] J. Lee, D. H. Kim, S.-H. Hong, e J. Y. Jho, “**A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO₂ nanotube arrays prepared by template-assisted method**”, *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, n° 1, p. 1494–1498, 2011.
- [30] A. G. Kontos et al., “**Photocatalytic degradation of gas pollutants on self-assembled titania nanotubes**”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 490, n° 1, p. 58–62, 2010.
- [31] Y. Ding e P. Nagpal, “**Titanium dioxide nanotube membranes for solar energy conversion: effect of deep and shallow dopants**”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 15, p. 10042–10050, 2017.
- [32] Y. Yang, D. Kim, M. Yang, e P. Schmuki, “**Vertically aligned mixed V₂O₅–TiO₂ nanotube arrays for supercapacitor applications**”, *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 27, p. 7746–7748, 2011.
- [33] C. Bae et al., “**Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Fabrication, Characterization, and Applications**”, *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 3, p. 756–767, 2008.
- [34] H.-P. Lin, S.-T. Wong, C.-Y. Mou, e C.-Y. Tang, “**Extensive Void Defects in Mesoporous Aluminosilicate MCM-41**”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 38, p. 8967–8975, 2000.
- [35] M. E. Spahr, P. Bitterli, R. Nesper, M. Müller, F. Krumeich, e H. U. Nissen, “**Redox-Active Nanotubes of Vanadium Oxide**”, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 37, n° 9, p. 1263–1265, 1998.
- [36] J. Zhang, L. Sun, C. Liao, e C. Yan, “**A simple route towards tubular ZnO**”, *Chem. Commun.*, n° 3, p. 262–263, 2002.
- [37] V. Zwillling, M. Aucouturier, e E. Darque-Ceretti, “**Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach**”, *Electrochimica Acta*, vol. 45, n° 6, p. 921–929, 1999.
- [38] A. Ghicov, S. Aldabergenova, H. Tsuchiya, e P. Schmuki, “**TiO₂–Nb₂O₅ Nanotubes with Electrochemically Tunable Morphologies**”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, n° 42, p. 6993–6996, 2006.

- [39] A. J. Deardo, “**Niobium in modern steels**”, *Int. Mater. Rev.*, vol. 48, n° 6, p. 371–402, 2003.
- [40] O. F. Lopes, V. R. de Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, e C. Ribeiro, “**Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis**”, *Quím. Nova*, vol. 38, n° 1, p. 106–117, 2015.
- [41] D. MCGroarty e S. Wirtz, “**Reviewing Risk: Critical Metals & National Security**”, American Resources Policy Network. Disponível em: <[http://americanresources.org/search/Reviewing+Risk%3A+Critical+Metals+%26+Nati onal+Security/](http://americanresources.org/search/Reviewing+Risk%3A+Critical+Metals+%26+National+Security/)>. Acessado em: maio 2021).
- [42] H. Cuellar, “**Interesses estratégicos em energia e matérias-primas: gás e petróleo, urânio e nióbio**”, *Rev. Bras. Intel.*, n° 8, Art. n° 8, 2013.
- [43] U. S.-C. E. and S. R. Commission, “**Report to Congress of the U.S.-China Economic and Security Review Commission**”. U.S.-China Economic and Security Review Commission, 2012.
- [44] R. M. F. de Souza, L. E. Fernandes, e W. Guerra, “**Nióbio**”, *Quím. Nova Na Esc.*, vol. 35, n° 1, 2013.
- [45] D. R. Lide, G. Baysinger, S. Chemistry, L. I. Berger, R. N. Goldberg, e H. V. Kehiaian, **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press, 2004.
- [46] S. Li, Q. Xu, E. Uchaker, X. Cao, e G. Cao, “**Comparison of amorphous, pseudo-hexagonal and orthorhombic Nb₂O₅ for high-rate lithium ion insertion**”, *CrystEngComm*, vol. 18, n° 14, p. 2532–2540, 2016.
- [47] A. M. Raba, J. Bautista-Ruíz, M. R. Joya, A. M. Raba, J. Bautista-Ruíz, e M. R. Joya, “**Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process**”, *Mater. Res.*, vol. 19, n° 6, p. 1381–1387, 2016.
- [48] H. Lu, K. Xiang, N. Bai, W. Zhou, S. Wang, e H. Chen, “**Urchin-shaped Nb₂O₅ microspheres synthesized by the facile hydrothermal method and their lithium storage performance**”, *Mater. Lett.*, vol. 167, p. 106–108, 2016.
- [49] T. L. Ruwer, J. Venturini, S. Khan, e C. P. Bergmann, “**Quick synthesis of homogeneous Nb₂O₅ nanorod arrays via a microwave-assisted hydrothermal method**”, *Mater. Lett.*, vol. 265, p. 127429, 2020.
- [50] Y. Zhao et al., “**Shape-Dependent Acidity and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅ Nanocrystals with an Active TT (001) Surface**”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, n° 16, p. 3846–3849, 2012.
- [51] P. Wen, L. Ai, T. Liu, D. Hu, e F. Yao, “**Hydrothermal topological synthesis and photocatalyst performance of orthorhombic Nb₂O₅ rectangle nanosheet crystals with dominantly exposed (010) facet**”, *Mater. Des.*, vol. 117, p. 346–352, 2017.

- [52] J. He et al., “**Hydrothermal growth and optical properties of Nb₂O₅ nanorod arrays**”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 38, p. 8185–8190, 2014.
- [53] H. Asady, E. T. Salim, e R. A. Ismail, “**Some critical issues on the structural properties of Nb₂O₅ nanostructure film deposited by hydrothermal technique**”, *AIP Conf. Proc.*, vol. 2213, n° 1, p. 020183, 2020.
- [54] Z. Raheem, **Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. 2019.
- [55] G. Sulka, “**Introduction to anodization of metals**”, in *Nanostructured Anodic Metal Oxides*, p. 1–34, 2020.
- [56] J. Z. Ou et al., “**Elevated Temperature Anodized Nb₂O₅: A Photoanode Material with Exceptionally Large Photoconversion Efficiencies**”, *ACS Nano*, vol. 6, n° 5, p. 4045–4053, 2012.
- [57] R. Abdul Rani, A. S. Zoolfakar, J. Subbiah, J. Z. Ou, e K. Kalantar-zadeh, “**Highly ordered anodized Nb₂O₅ nanochannels for dye-sensitized solar cells**”, *Electrochem. Commun.*, vol. 40, p. 20–23, 2014.
- [58] D. D. Yao, R. A. Rani, A. P. O’Mullane, K. Kalantar-zadeh, e J. Z. Ou, “**High Performance Electrochromic Devices Based on Anodized Nanoporous Nb₂O₅**”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 1, p. 476–481, 2014.
- [59] W. Wei, K. Lee, S. Shaw, e P. Schmuki, “**Anodic formation of high aspect ratio, self-ordered Nb₂O₅ nanotubes**”, *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 35, p. 4244–4246, 2012.
- [60] Z. Wang et al., “**Fast and highly-sensitive hydrogen sensing of Nb₂O₅ nanowires at room temperature**”, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 5, p. 4526–4532, 2012.
- [61] C. Yan e D. Xue, “**Formation of Nb₂O₅ Nanotube Arrays Through Phase Transformation**”, *Adv. Mater.*, vol. 20, n° 5, p. 1055–1058, 2008.
- [62] M. M. Lohrengel, “**Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime**”, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 11, n° 6, p. 243–294, 1993.
- [63] S. Albu et al., “**Formation of Double-Walled TiO₂ Nanotubes and Robust Anatase Membranes**”, *Adv. Mater.*, vol. 20, p. 4135–4139, 2008.
- [64] S. Berger et al., “**The origin for tubular growth of TiO₂ nanotubes: A fluoride rich layer between tube-walls**”, *Surf. Sci.*, vol. 605, n° 19, p. L57–L60, 2011.
- [65] C. Choi et al., “**Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials**”, *Nat. Rev. Mater.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, 2020.
- [66] H. Helmholtz, “**Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche**”, *Ann. Phys.*, vol. 165, n° 6, p. 211–233, 1853.

- [67] F. Beguin e E. Frackowiak, **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. John Wiley & Sons, 2013.
- [68] L. Zhang, “**High-Power Energy Storage: Ultracapacitors**”, in **Modeling, Dynamics and Control of Electrified Vehicles**”, H. Zhang, D. Cao, e H. Du, Orgs. Woodhead Publishing, p. 39–75, 2018.
- [69] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki, e Y. Zeraouli, “**Energy storage: Applications and challenges**”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, p. 59–80, 2014.
- [70] H. D. Young e R. A. Freedman, **FISICA III - Eletromagnetismo**, 12^o ed. Addison Wesley, 2009.
- [71] X. Wang, Y. L. Yang, R. Fan, Y. Wang, e Z. H. Jiang, “**TiO_x/Ny nanowire arrays: NH₃-assisted controllable vertical oriented growth and the electrophotochemical properties**”, *J. Alloys Compd.*, vol. 504, n^o 1, p. 32–36, 2010.
- [72] C. Breitkopf e K. Swider-Lyons, **Springer Handbook of Electrochemical Energy**. Springer, 2016.
- [73] B. E. Conway e W. G. Pell, “**Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices**”, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 7, p. 637–644, 2003.
- [74] B. E. Conway, “**Transition from ‘Supercapacitor’ to ‘Battery’ Behavior in Electrochemical Energy Storage**”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, n^o 6, p. 1539, 1991.
- [75] S. Fleischmann et al., “**Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials**”, *Chem. Rev.*, vol. 120, n^o 14, p. 6738–6782, 2020.
- [76] A. Muzaffar, M. B. Ahamed, K. Deshmukh, e J. Thirumalai, “**A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications**”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 101, p. 123–145, 2019.
- [77] X. L. Chen, W. S. Li, C. L. Tan, W. Li, e Y. Z. Wu, “**Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment**”, *J. Power Sources*, vol. 184, n^o 2, p. 668–674, 2008.
- [78] H. Zhuo, Y. Hu, Z. Chen, e L. Zhong, “**Cellulose carbon aerogel/PPy composites for high-performance supercapacitor**”, *Carbohydr. Polym.*, vol. 215, p. 322–329, 2019.
- [79] E. Frackowiak, “**Carbon materials for supercapacitor application**”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, n^o 15, p. 1774–1785, 2007.
- [80] E. Frackowiak e F. Béguin, “**Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors**”, *Carbon*, vol. 39, n^o 6, p. 937–950, 2001.
- [81] L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, J. F. Sarrau, e A. Dugast, “**Electrode compositions for carbon power supercapacitors**”, *J. Power Sources*, vol. 80, n^o 1, p. 149–155, 1999.

- [82] M. M. Shaijumon, F. S. Ou, L. Ci, e P. M. Ajayan, “**Synthesis of hybrid nanowire arrays and their application as high power supercapacitor electrodes**”, Chem. Commun., n° 20, p. 2373–2375, 2008.
- [83] M. J. O’Connell, **Carbon Nanotubes: Properties and Applications**. CRC Press, 2018.
- [84] V. V. N. Obreja, “**On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material—A review**”, Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures, vol. 40, n° 7, p. 2596–2605, 2008.
- [85] Y. Wang et al., “**Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials**”, J. Phys. Chem. C, vol. 113, n° 30, p. 13103–13107, 2009.
- [86] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, e R. S. Ruoff, “**Graphene-Based Ultracapacitors**”, Nano Lett., vol. 8, n° 10, p. 3498–3502, 2008.
- [87] T. Pandolfo, V. Ruiz, S. Sivakkumar, e J. Nerkar, “**General Properties of Electrochemical Capacitors**”, in Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications, p. 69–109, 2013.
- [88] P. J. Hall et al., “**Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance**”, Energy Environ. Sci., vol. 3, n° 9, p. 1238–1251, 2010.
- [89] T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, e D. Bélanger, “**Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors**”, Appl. Phys. A, vol. 82, n° 4, p. 599–606, 2006.
- [90] R. Li e J. Liu, “**Mechanistic investigation of the charge storage process of pseudocapacitive Fe₃O₄ nanorod film**”, Electrochimica Acta, vol. 120, p. 52–56, 2014.
- [91] J. Liu et al., “**Co₃O₄ Nanowire@MnO₂ ultrathin nanosheet core/shell arrays: a new class of high-performance pseudocapacitive materials**”, Adv. Mater. Deerfield Beach Fla, vol. 23, n° 18, p. 2076–2081, 2011.
- [92] V. Augustyn, P. Simon, e B. Dunn, “**Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage**”, Energy Environ. Sci., vol. 7, n° 5, p. 1597–1614, 2014.
- [93] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, e J. M. D’Arcy, “**Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage**”, Chem. Mater., vol. 28, n° 17, p. 5989–5998, 2016.
- [94] S. Trasatti e G. Buzzanca, “**Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour**”, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., vol. 29, n° 2, p. A1–A5, 1971.

- [95] T. R. Jow e J. P. Zheng, “**Electrochemical Capacitors Using Hydrous Ruthenium Oxide and Hydrogen Inserted Ruthenium Oxide**”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 1, p. 49, 1998.
- [96] J. P. Zheng e T. R. Jow, “**A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors**”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 1, p. L6, 1995.
- [97] D. A. McKeown, P. L. Hagans, L. P. L. Carette, A. E. Russell, K. E. Swider, e D. R. Rolison, “**Structure of Hydrous Ruthenium Oxides: Implications for Charge Storage**”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, n° 23, p. 4825–4832, 1999.
- [98] M. Wu, G. A. Snook, G. Z. Chen, e D. J. Fray, “**Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors**”, *Electrochem. Commun.*, vol. 6, n° 5, p. 499–504, 2004.
- [99] L. Kong et al., “**T-Nb₂O₅ nanoparticle enabled pseudocapacitance with fast Li-ion intercalation**”, *Nanoscale*, vol. 10, n° 29, p. 14165–14170, 2018.
- [100] K. Lee, Y. Yang, M. Yang, e P. Schmuki, “**Formation of highly ordered nanochannel Nb oxide by self-organizing anodization**”, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.*, vol. 18, n° 31, p. 9521–9524, 2012.
- [101] J. Come et al., “**Electrochemical Kinetics of Nanostructured Nb₂O₅ Electrodes**”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, p. A718–A725, 2014.
- [102] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, e J. Zhang, “**A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors**”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 21, p. 7484–7539, 2015.
- [103] F. Galembeck e T. A. L. Burgo, **Chemical Electrostatics: New Ideas on Electrostatic Charging: Mechanisms and Consequences**. Springer, 2017.
- [104] R. Rajendran e F. Wang, “**Electrochemical Capacitor Performance: Influence of Aqueous Electrolytes**”, in *Supercapacitors - Theoretical and Practical Solutions*, 2018.
- [105] N. P. Lyakishev, N. A. Tulin, e Y. L. Pliner, “**Niobium in steels and alloys**”, 1984.
- [106] M. A. B. Gomes, L. Ot, S. C. de Castro, e A. J. Damio, “**The Electrochromic Process at Nb₂O₅ Electrodes Prepared by Thermal Oxidation of Niobium**”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 10, 1990.
- [107] B. Gao et al., “**Synthesis of mesoporous niobium nitride nanobelt arrays and their capacitive properties**”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, p. 57–63, 2016.