



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102020020966-3 A2



(22) Data do Depósito: 13/10/2020

(43) Data da Publicação Nacional: 26/04/2022

(54) **Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE NÍOBIO NANOESTRUTURADOS, COMPOSIÇÃO E USO DOS MESMOS

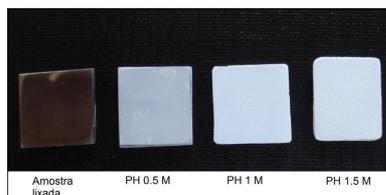
(51) **Int. Cl.:** C01G 33/00; C04B 35/495; B82Y 40/00; H01M 4/36; H01M 4/48; (...).

(52) **CPC:** C01G 33/00; C04B 35/495; B82Y 40/00; H01M 4/36; H01M 4/48; (...).

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** ADILAR GONÇALVES DOS SANTOS JUNIOR; CÉLIA DE FRAGA MALFATTI; LEONARDO MARASCA ANTONINI; EDNA JERUSA PACHECO SAMPAIO.

(57) **Resumo:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE NÍOBIO NANOESTRUTURADOS, COMPOSIÇÃO E USO DOS MESMOS. A presente invenção descreve a síntese de diversos óxidos de níbio nanoestruturados por processo hidrotermal em solução aquosa de hidróxido, podendo ocorrer a baixa temperatura, a partir do emprego de chapas de níbio comercialmente puro como substrato. A composição dos óxidos é determinada de acordo com a solução utilizada no processo hidrotermal e/ou de acordo com a aplicação de processos posteriores (tratamento ácido e/ou tratamento térmico). Além disso, a presente invenção demonstra o uso dos óxidos de níbio provenientes do processo hidrotermal como eletrodo para supercapacitor e baterias.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE NIÓBIO NANOESTRUTURADOS, COMPOSIÇÃO E USO DOS MESMOS

Campo da Invenção

[1] A presente invenção descreve o processo de obtenção de óxidos de nióbio nanoestruturados por processo hidrotermal em solução aquosa de hidróxido a partir de chapa metálica e o uso desses óxidos como eletrodo de baterias e supercapacitores. A presente invenção se situa nos campos das Engenharias e Química, mais especificamente nas áreas de nanomateriais e materiais para armazenamento de energia.

Antecedentes da Invenção

[2] O avanço tecnológico nas áreas de geração de energia elétrica a partir de fontes renováveis, elaboração de novos dispositivos eletrônicos portáteis e eletrificação da frota veicular está vinculado ao desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores.

[3] Atualmente, em termos de armazenamento móvel de energia elétrica, as baterias de íon lítio são a tecnologia mais bem estabelecida para suprir essas demandas, entretanto a dependência desses dispositivos de elementos como lítio e cobalto, os quais são escassos e conseqüentemente caros, pode se tornar um obstáculo para o avanço das tecnologias citadas no item anterior.

[4] Por isso é necessário o desenvolvimento de novos materiais com a finalidade de armazenamento de energia.

[5] Óxidos de nióbio são materiais promissores para atender essa demanda, já que apresentam propriedades eletroquímicas favoráveis, como por exemplo a grande janela de potencial e a notável capacidade de reações redox ($\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$, $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$), o que tem efeito direto na quantidade de energia que pode ser armazenada em um eletrodo constituído por este material.

[6] Na busca pelo estado da técnica em literatura patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[7] O documento US20180277835, intitulado “ELECTRODE, SECONDARY BATTERY, BATTERY PACK, AND VEHICLE”, revela óxidos mistos de nióbio e titânio para uso em baterias de íon-lítio. A presente invenção se distancia desse documento por não propor a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir do método hidrotermal com emprego de baixa temperatura.

[8] O documento WO 2019/241474 A1, intitulado “METHOD OF MAKING THIN FILMS”, revela a síntese de um filme de niobato de sódio-potássio sobre materiais ferroelétricos para uso como dispositivos eletrônicos e memória de computador não-volátil. A presente invenção se distancia desse documento por não propor a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir do método hidrotermal com emprego de baixa temperatura e com potencial para aplicação em eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[9] O documento CN103320847A, intitulado “POTASSIUM NIOBATE MONOCRYSTALLINE NANO-WIRE AND PREPARATION METHOD THEREOF” apresenta o desenvolvimento de um método de síntese de nanofios de monocristal de niobato de potássio para uso como material óptico não linear. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o emprego de baixa temperatura na síntese hidrotermal dos nanofios e com potencial para aplicação em eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[10] O documento CN106315674A, intitulado “FEATHER-LIKE NIOBIUM PENTOXIDE NANOBELT AS WELL AS PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF” revela a obtenção de nanoestruturas de pentóxido de nióbio em forma de pena com elevada área superficial, servindo como material de eletrodo e material para catalisador, podendo melhorar as propriedades eletroquímicas e de atividade catalítica, o que resulta em aplicações nos campos de armazenamento de energia e catálise. A presente invenção se distancia desse documento por não propor a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir do método hidrotermal com emprego de baixa

temperatura e com potencial para aplicação em eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[11] O documento CN102153350A, intitulado “METHOD FOR PREPARING POTASSIUM NIOBATE NANO POWDER” relata um método de preparação de partículas de tamanho nanométrica de pó de niobato de potássio. Tal método é simples e rápido, o pó obtido tem elevada pureza e baixa granulometria, com custo reduzido. A presente invenção se distancia desse documento por não propor a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir do método hidrotermal com emprego de baixa temperatura e com potencial para aplicação em eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[12] O documento CN102583538B, intitulado “A KIND OF SOL-GEL PROCESS PREPARING POTASSIUM-SODIUM NIOBATE NANOMETER RODS” descreve um tipo de técnica usando processo sol-gel para preparar hastes nanométricas de niobato de sódio-potássio. Esse estudo salienta que niobato de sódio-potássio é considerado ideal para aplicação como material piezoelétrico, em virtude de suas propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo com emprego de baixa temperatura e com potencial para aplicação em eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[13] O documento CN104229889A, intitulado “METHOD FOR PREPARING POTASSIUM-SODIUM NIOBATE ROD BY COMBINING HYDROTHERMAL METHOD WITH LATER HEAT TREATMENT PROCESS” relata um método de preparação de bastões de niobato de sódio-potássio pela combinação do método hidrotermal com o processo de tratamento térmico. Esse método tem como facilidade a obtenção das matérias-primas, além de baixo custo, o processo de obtenção é simples e de fácil controle; além do que o niobato de sódio-potássio traz como vantagem, a presença de propriedades piezoelétricas. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o emprego de baixa temperatura durante a síntese hidrotermal e nem mesmo destaca a

importância dessas nanoestruturas com potencial para aplicação em eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[14] O documento CN101775289B, intitulado “METHOD FOR SYNTHESIZING BISMUTH-DOPED CALCIUM NIOBATE NANO LUMINOUS MATERIAL” traz a invenção de um método para preparação de nanomaterial, relatando um método de síntese de nanopartículas de niobato de cálcio dopado com bismuto. Esse método tem como vantagem reação a baixa temperatura, baixo consumo de energia e alta pureza do produto da reação sem a presença de reações laterais. A presente invenção se distancia desse documento por não propor a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados com potencial para aplicação em eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[15] O documento CN102992403A, intitulado “METHOD FOR PREPARING ONE-DIMENSIONAL NANO BAR-SHAPED POTASSIUM NIOBATE POWDER”, revela um método de preparação de nanobarras unidimensionais de niobato de potássio, com tamanho uniformes, boa dispersabilidade e alta atividade de sinterização. Tais propriedades elétricas condicionam o seu uso para microscopia, acústica e transdutor de energia. A presente invenção se distancia desse documento por não propor a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados com potencial para aplicação em eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[16] O documento CN101935216B, intitulado “METHOD FOR PREPARING LITHIUM NIOBIUM TITANIUM MICROWAVE MEDIUM CERAMIC POWDER BY USING HYDROTHERMAL PROCESS”, revela um método para obtenção de pó de titânio-nióbio-lítio usando o método hidrotermal em autoclave, sendo que o pó tem a vantagem de apresentar granulometria uniforme e sem impurezas. A presente invenção se distancia desse documento por não propor a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo com emprego de baixa temperatura e com potencial para aplicação em eletrodo de supercapacitor e/ou bateria. Além disso, essa invenção obtém um pó de óxido misto titânio-nióbio-lítio e não somente óxidos de nióbios nanoestruturados.

[17] O documento EP2784858B1, intitulado “BATTERY ACTIVE MATERIAL,

NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND BATTERY PACK”, provém a obtenção de um óxido composto $TiNb_2O_7$ de titânio-nióbio a partir do emprego do método hidrotermal por 180°C e 24h, como material para baterias com elevada capacidade efetiva. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura e não está focada na síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados e sim em óxidos mistos de titânio-nióbio.

[18] O documento CN101186339A, intitulado “MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS METHOD FOR SODIUM NIOBATE POTASSIUM NIOBATE LEADLESS PIEZOELECTRIC CERAMIC POWDER”, relata a síntese de niobato de sódio e niobato de potássio pelo método hidrotermal por microondas para aplicação como material piezoelétrico. Na síntese do material foi empregado soluções de NaOH e KOH nas concentrações de 4M a 8M, e temperaturas de 110°C a 150°C com tempos de 2 horas a 6 horas. A invenção mostra que o método hidrotermal empregado para síntese do material piezoelétrico é um método simples, de baixo custo e com aplicações diversas. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura na síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados. Além disso, a invenção não destaca o potencial desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[19] O documento CN101186338B, intitulado “HYDRO-THERMAL SYNTHESIS METHOD FOR TANTALUM ADULTERATED POTASSIUM SODIUM NIOBATE LEADLESS PIEZOELECTRIC CERAMIC POWDER”, essa invenção demonstra a síntese hidrotermal de niobato de potássio-sódio misturado com tântalo, cuja proposta seria aplicação do material como piezoelétrico. A síntese do material ocorreu a temperatura de 200°C-250°C durante os tempos de 20 horas até 36 horas, a concentração da solução alcalina foi de 4M-10M. Os autores mostraram que o pó obtido da síntese é bastante fino, com diâmetro na ordem dos 100 nm e apresentou elevada atividade superficial. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para

a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria. Além disso, nessa invenção os autores sintetizaram um óxido misto de nióbio-titânio, o que também difere desse documento proposto.

[20] O documento CN103950979B, intitulado “SIMPLE, EFFICIENT AND ENERGY-SAVING PREPARATION METHOD OF NIOBIC ACID”, relata a síntese de pentóxido de nióbio não cristalino (ácido nióbico) pelo um método simples, eficiente e com economia de energia. Durante a síntese hidrotermal, os autores utilizaram solução de KOH a 200°C por 12 horas. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo destacam a importância desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[21] O documento CN103570068B, intitulado “ZnNb₂O₆ FIBER WITH NIOBITE STRUCTURE AND PREPARATION METHOD OF ZnNb₂O₆ FIBER”, essa invenção relata a síntese de niobato de zinco ZnNb₂O₆ a partir do método hidrotermal de Nb₂O₅, KOH e Zn(NO₃)₂ a 180-230°C e 2-3h, cuja estrutura do produto obtido se apresentou tubular, com cristalinidade e elevada pureza. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria. Além disso, nessa invenção os autores sintetizaram um óxido misto de nióbio-zinco, o que também difere do material obtido nesse documento que está sendo proposto.

[22] O documento CN103381361B, intitulado “FLOCCULENT NANOSCALE SODIUM NIOBATE COMPOUND PHOTOCATALYTIC MATERIAL AND APPLICATION THEREOF IN ENVIRONMENT PURIFICATION AND HYDROGEN PREPARATION”, essa invenção revela a obtenção de niobato de sódio pelo método hidrotermal como material para fotocatalise e produção de hidrogênio. O material obtido pode expandir a absorção da luz até a região do

visível, aumentar a atividade catalítica, bom desempenho de degradação de alaranjado de metila podendo ser aplicado na purificação de ambientes. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[23] O documento CN103864147B, intitulado “POTASSIUM NIOBATE POWDER AND PREPARATION METHOD THEREOF”, essa invenção relata um método de obtenção de pó de niobato de potássio através da síntese hidrotermal (160-170°C, 11-12 horas) com adição de solução aquosa de KOH em Nb₂O₅. O pó de niobato de potássio apresentou elevada pureza e tamanho de partícula uniforme, partículas menos aglomeradas e com elevada cristalinidade. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta o emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[24] O documento CN101851778B, intitulado “METHOD FOR PREPARING ONE-DIMENSIONAL NON-LINEAR OPTICAL MATERIAL FIBROUS KNbO₃ CRYSTALS”, essa invenção se refere a obtenção de KNbO₃ unidirecional pelo método hidrotermal em KOH com tempos de 30-36 horas e temperaturas de 200°C – 220°C, Nb₂O₅ e sais de potássio solúveis, com posterior adição de citrato de sódio e EDTA. Os autores observaram que ajustando a temperatura e o tempo, podem ser obtidos KNbO₃ de diferentes espessuras. Esses óxidos apresentaram elevado coeficiente elétrico-óptico e ferroeletricidade a alta temperatura, além de boa refletância óptica; o que faz com que os mesmos sejam aplicados em sistemas ópticos, multiplicadores de frequência, memória de hologramas e aparelhos de ondas acústicas. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta o emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[25] O documento US10056615B2, intitulado “ACTIVE SUBSTANCE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND BATTERY PACK”, relata a obtenção de um óxido composto de nióbio titânio ($Ti_{1-x}M_1xNb_2-yM_2yO_7$) em sistema hidrotermal a 170°C por 5 horas para aplicação em baterias. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria. Além disso, nessa invenção os autores sintetizaram um óxido misto de nióbio-titânio, o que também difere do material obtido nesse documento que está sendo proposto.

[26] O documento WO201216185A2, intitulado “NIOBIUM OXIDE COMPOSITIONS AND METHODS FOR USING SAME”, relata a síntese de um óxido misto de nióbio-lítio com adição de titânio ou zircônio $LixM_1-yNbyNb_2O_7$ ($M=Ti,Zr$) para compor eletrodo de baterias. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados. Além disso, nessa invenção os autores sintetizaram um óxido misto de nióbio-lítio com adição de titânio ou zircônio, o que também difere do material obtido nesse documento que está sendo proposto.

[27] O documento CN102180672A, intitulado “PREPARATION METHOD OF POTASSIUM NIOBATE SYSTEM LEAD-FREE PIEZOELECTRIC CERAMIC FILM”, essa invenção relata um método de síntese de filme cerâmico piezoelétrico de niobato de sódio-potássio. Este método reduz o custo, emprega como matéria-prima $Nb(OH)_5$, evitando o uso de etóxido de nióbio, e inclui na síntese dois agentes complexantes (EDTA, ácido cítrico), além de ser empregada baixa temperatura durante a síntese. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[28] O documento CN102030531B, intitulado “METHOD FOR PREPARING

POTASSIUM SODIUM NIOBATE NANO POWDER”, é uma invenção que relata um método de preparação de partículas nanométricas de pó de niobato de sódio potássio, onde é empregado hidróxido de nióbio como fonte de nióbio e oxalato como agente complexante. Esse pó tem elevada pureza, é uniforme e elevada atividade de sinterização. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[29] O documento WO2010116975A1, intitulado “METHOD FOR PRODUCING ALKALI METAL NIOBATE PARTICLES, AND ALKALI METAL NIOBATE PARTICLES”, essa invenção emprega o método hidrotermal para a preparação de partículas de niobato de metais alcalinos $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ em fase líquida, sendo que as partículas apresentam tamanho e forma bem controlados. Tais partículas poderão ser empregadas como eletrodos para materiais piezoelétricos. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[30] O documento CN101327958A, intitulado “METHOD FOR PREPARING KNbO_3 SUPERFINE POWER UNDER LOW TEMPERATURE”, essa invenção relata a preparação de pó superfino de KNbO_3 . Nessa síntese foi misturado Nb_2O_5 e K_2CO_3 com pós de partida e adicionado uréia. Posteriormente fez-se a calcinação por 6 horas a 550-750°C em um reator. O pó superfino de KNbO_3 possui elevada cristalinidade, granulometria fina, baixa aglomeração e boa uniformidade. O método de preparação é simples, e com materiais de fácil disponibilidade para aquisição, sendo facilmente realizado em escala industrial. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[31] O documento CN110483043A, intitulado “SIMPLE METHOD FOR PREPARING FUNCTIONAL CERAMIC NIOBIUM-POTASSIUM COMPOSITE OXIDE NANOWIRE”, essa invenção apresenta um método de preparação de um óxido composto de potássio-nióbio na morfologia de nanofios. Nesse método foram utilizados carbonato de potássio, cloreto de potássio e pentóxido de nióbio em meio de etanol, 8-12 horas, 70-75°C, com taxa de aquecimento de 5-10°C/min. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o emprego de óxidos de nióbio nanoestruturados como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria. Além disso, nessa invenção os autores sintetizaram os nanofios a partir de pó de pentóxido de nióbio, o que já difere do documento apresentado, uma vez que nesse caso as nanoestruturas de óxido de nióbio estão sendo obtidas a partir de uma chapa de nióbio metálico.

[32] O documento CN107739052A, intitulado “METHOD FOR CONTROLLABLY SYNTHESIZING DIFFERENT SHAPES OF NIOBIUM PENTOXIDE NANOMATERIALS WITHOUT TEMPLATE HYDROTHERMAL HEAT”, essa invenção relata um método para síntese de nanomateriais de pentóxido de nióbio com diferentes geometrias sem método hidrotermal. Sal de nióbio é dissolvido em três solventes, com tratamento por 15-30 minutos, com controle da temperatura de 180-200°C, e reação de 8-12 horas. Após o produto resfriado é centrifugado e seco, posteriormente nanobarras, nanofios e nanofitas de pentóxido de nióbio são obtidas. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir de nióbio metálico, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[33] O documento CN106995313B, intitulado “POTASSIUM-SODIUM NIOBATE BASED CERAMIC POWDER AND PREPARATION METHOD THEREOF”, essa invenção relata a síntese de niobato de sódio-potássio (Pó cerâmico à base de KNN) a partir de tetrabutyl-titanato, ácido cítrico, etilenoglicol, acetato de bário, nitrato de estrôncio, nitrato de potássio, nitrato de sódio,

pentóxido de nióbio e álcool, com agitação por 1-2 horas a 40-50°C, com calcinação do pó a alta temperatura 850-950°C por 2-3 horas. Esse pó apresentou excelentes características, como elevada uniformidade, alta cristalinidade e tamanho das partículas nanométrica. Esse pó cerâmico de KNN tem boas propriedades elétricas, são aplicados como materiais ecológicos, eficientes e que podem resultar em produtos com economia de energia. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir de nióbio metálico, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[34] O documento CN106946291B, intitulado “K₂Nb₈O₂₁ CRYSTAL WITH ROD LIKE STRUCTURE AND PREPARATION METHOD THEREOF”, apresenta a invenção de um método de obtenção um óxido de K₂Nb₈O₂₁ cuja estrutura se assemelha a bastões. A síntese desses bastões por método hidrotermal se dá pela mistura de Nb₂O₅ e KOH, com adição de água, a reação se dá entre 36h e 60h a temperatura de 160-190°C. Tais bastões de K₂Nb₈O₂₁ apresentaram elevada atividade fotocatalítica, além de elevada pureza e reprodutibilidade. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir de nióbio metálico, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[35] O documento CN106745254A, intitulado “PREPARATION METHOD OF COLUMNAR POTASSIUM NIOBATE MICROCRYSTALLINE POWDER”, relata a obtenção de pó microcristalino de niobato de potássio com elevada anisotropia. A síntese ocorreu pela mistura de SrCO₃ e Nb₂O₅, com adição de KCl e álcool etílico e moagem; posteriormente esse pó foi calcinado entre 1050°C e 1200°C por 2h a 8h. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir de nióbio metálico, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[36] O documento CN103539204B, intitulado “TERE-STRUCTURED $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$ NANO CRYSTAL AND PREPARATION METHOD THEREOF”, provém a preparação de um nanocristal de $K_xNa_{(1-x)}NbO_3$ para aplicação como material nano-óptico. Esse nanocristal foi obtido a partir da mistura de pó de nióbio em uma solução de uréia, com agitação uniforme e posteriormente encaminhado para a reação hidrotermal (200-220°C por 15-20 dias). Após o produto obtido é resfriado, lavado e seco com posterior calcinação (400-550°C, 1-3 horas) até obtenção dos nanofios de pentóxido de nióbio. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir de nióbio metálico, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[37] O documento CN101249986A, intitulado “LEAD-FREE PIEZOELECTRIC CERAMIC $KNbO_3$ ULTRA-FINE POWDER AND PREPARATION OF SINTERED BODY THEREOF”, apresenta a síntese de um pó superfino de $KNbO_3$ para aplicação como material piezoelétrico. Para a síntese foi empregado dióxido de zircônio, etanol, carbonato de potássio e Nb_2O_5 em 6-12 horas em um sistema com temperatura de 600-900°C de 2-4 horas. A etapa de calcinação posterior ocorreu em atmosfera de oxigênio, a 1000°C-1100°C em 2-4 horas. Essa síntese apresenta como vantagem o baixo consumo de energia e um pó superfino com elevado potencial para aplicação em materiais piezoelétricos. A presente invenção se distancia desse documento por não propor o método hidrotermal a baixa temperatura para a síntese de óxidos de nióbio nanoestruturados a partir de nióbio metálico, nem mesmo salienta com emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[38] Na busca pelo estado da técnica em literatura científica, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[39] No artigo “X.J. Wang, Y.C. Li, J.G. Lin, Y. Yamada, P.D. Hodgson, C.E. Wen, In vitro bioactivity evaluation of titanium and niobium metals with different surface morphologies, *Acta Biomaterialia*, Volume 4, Issue 5, 2008, Pages 1530-

1535” são obtidas nanoestruturas de NaNbO_3 a partir de processo hidrotermal com solução de hidróxido de sódio. A presente invenção se diferencia desse trabalho por propor o emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[40] No artigo “Gao, B. , Fu, J. , Huo, K. , Zhang, W. , Xie, Y. and Chu, P. K. Quasi-Aligned Ag– Nb_2O_5 Nanobelt Arrays with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities. Journal of the American Ceramic Society, v. 94, pg. 2330-2338, 2011” obtêm-se nanoestruturas de Nb_2O_5 a partir de processo hidrotermal com solução de hidróxido de potássio. A presente invenção se diferencia desse trabalho por propor o emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[41] No artigo “Canabarro, B.R.; Jardim, P.M.; Effect of Synthesis Conditions on Crystal Morphology and Layer Thickness of Nanostructured Sodium Niobate Supported on Metallic Substrate, Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2018, 9 pages, 2018, são obtidas nanoestruturas de NaNbO_3 a partir de processo hidrotermal com solução de hidróxido de sódio. A presente invenção se diferencia desse trabalho por propor o emprego desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

[42] No artigo “Wen, H.; Liu, Z.; Wang, J.; Yang, Q.; Li, Y.; Yu, J. Facile synthesis of Nb_2O_5 nanorod array films and their electrochemical properties, Applied Surface Science, v. 257 (23), pg. 10084-10088, 2011” são obtidas nanoestruturas de Nb_2O_5 a partir de processo hidrotermal com solução de fluoreto de amônia. A presente invenção se diferencia desse trabalho por propor o emprego de solução aquosa contendo hidróxido no processo hidrotermal.

[43] Não foram encontradas na literatura técnica e científica a síntese de óxidos de nióbio pelo processo hidrotermal em solução aquosa de hidróxido, podendo ocorrer a baixa temperatura, a partir do emprego de chapas de nióbio comercialmente puro como substrato, com aplicação desses óxidos como material para eletrodo de supercapacitor e/ou bateria.

Sumário da Invenção

[44] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas do estado da técnica a partir do desenvolvimento de processo produtivo de óxidos de nióbio nanoestruturados, bem como da aplicação desses materiais como eletrodo de supercapacitor e/ou baterias.

[45] Em um primeiro momento, a presente invenção mostra o processo produtivo de obtenção dos óxidos de nióbio através da síntese hidrotermal em solução aquosa de hidróxido, podendo ocorrer a baixa temperatura, a partir de chapa metálica e quando necessário, tratamento ácido e tratamento térmico posteriores. O proposto nessa invenção possibilita a obtenção de diferentes óxidos de nióbio de acordo com a rota aplicada.

[46] Em um segundo momento, a presente invenção revela o potencial para aplicação dos óxidos de nióbio nanoestruturados como eletrodos de supercapacitores e/ou baterias.

[47] Nenhum dos inventos referenciados reportam a obtenção de óxido de nióbio protonado $H_3ONb_xO_y$ para aplicação como eletrodo de supercapacitor ou baterias.

[48] Nenhum dos inventos referenciados reportam a obtenção de óxido de nióbio protonado HNb_xO_y para aplicação como eletrodo de supercapacitor ou baterias.

[49] Não há relatos de obtenção de pentóxido de nióbio nanoestruturado por síntese hidrotermal a baixa temperatura a partir de chapas de nióbio puro.

[50] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e serão descritos detalhadamente a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[51] São apresentadas as seguintes figuras:

[52] A figura 1 mostra a superfície da amostra de nióbio com preparação prévia ao processo hidrotermal e amostras de nióbio contendo o óxido de nióbio na sua superfície obtido após a síntese hidrotermal a baixa temperatura em diferentes concentrações de solução aquosa de hidróxido.

[53] A figura 2 mostra a MEV antes da amostra passar pela síntese hidrotermal.

[54] A figura 3 mostra a MEV da amostra após passar pela síntese hidrotermal a baixa temperatura em solução aquosa de hidróxido.

[55] A figura 4 mostra a voltametria cíclica da amostra antes do processo hidrotermal no eletrólito H_2SO_4 na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

[56] A figura 5 mostra a voltametria cíclica da amostra com óxido de nióbio obtido após síntese hidrotermal a baixa temperatura em solução aquosa de hidróxido no eletrólito H_2SO_4 na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

[57] A figura 6 mostra a voltametria cíclica das amostras com e sem óxido de nióbio sobrepostas no eletrólito H_2SO_4 na velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

[58] A figura 7 mostra as curvas de carga e descarga da amostra com óxido de nióbio obtido após síntese hidrotermal a baixa temperatura em solução aquosa de hidróxido no eletrólito H_2SO_4 na densidade de corrente de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Descrição Detalhada da Invenção

[59] A presente invenção revela o processo de produção de distintos óxidos de nióbio a partir da síntese hidrotermal que pode ser a baixa temperatura (40°C a 200°C) em solução aquosa de hidróxido em concentrações entre $0,1$ e $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 1 a 30 horas, empregando chapa, folha ou lâmina metálica de nióbio comercialmente puro como substrato para o crescimento dos óxidos.

[60] O processo hidrotermal pode ser definido como um processo que ocorre em um reator fechado (autoclave) que é submetido a um aumento da temperatura, e conseqüentemente da pressão.

[61] Na presente invenção a chapa, folha ou lâmina metálica de nióbio comercialmente puro é colocada no interior de um reator autoclave contendo a solução aquosa de hidróxido. Em seguida, o reator é submetido a um aumento de temperatura controlado. O reator autoclave é mantido na temperatura estabelecida por um tempo determinado, de acordo com a nanoestrutura que se deseja obter.

[62] O primeiro tipo de óxido de nióbio nanoestruturado $M\text{Nb}_x\text{O}_y$ (onde M pode

ser K, Na, Li, dentre outros) é obtido já após o processo hidrotermal descrito acima seguido de lavagens com água deionizada.

[63] O segundo tipo de óxido de nióbio nanoestruturado é o $H_3ONb_xO_y$, o qual é obtido após tratamento ácido realizado ao submeter a amostra proveniente do processo hidrotermal descrito acima à imersão em ácido nítrico HNO_3 durante 1 a 48 horas, seguido de lavagens com água deionizada.

[64] O terceiro tipo de óxido de nióbio nanoestruturado é o HNb_xO_y , o qual é obtido após tratamento térmico na faixa de temperatura entre 100 e 300° C da amostra proveniente do tratamento ácido, o qual é realizado ao submeter a amostra proveniente do processo hidrotermal descrito acima à imersão em ácido nítrico HNO_3 durante a 1 a 48 horas, seguido de lavagens com água deionizada.

[65] O quarto tipo de óxido de nióbio nanoestruturado é o Nb_2O_5 , o qual é obtido após tratamento térmico na faixa de temperatura acima de 300° C da amostra proveniente do tratamento ácido, o qual é realizado ao submeter a amostra proveniente do processo hidrotermal descrito acima à imersão em ácido nítrico HNO_3 durante 1 a 48 horas, seguido de lavagens com água deionizada.

[66] Além disso, a presente invenção revela o uso de tais óxidos de nióbio nanoestruturados como eletrodo para supercapacitores e baterias.

[67] Óxidos de nióbio nanoestruturados têm sido sugeridos para diversas aplicações, como armazenamento de energia, catálise, células solares e sensores. Além disso, é possível obter as mais diversas nanoestruturas para os óxidos de nióbios, como nanofios, nanobastões, nanotubos, nanofaixas, nanofibras, nanoestrutura tipo flor, entre outros.

[68] O principal desafio no desenvolvimento dos óxidos de nióbio para aplicação como eletrodo de supercapacitor e baterias é aumentar a área superficial específica desse material. Esse requisito pode ser alcançado com a obtenção de superfícies nanoestruturadas, o que promove o aumento dos sítios de adsorção de íons provenientes do eletrólito, o que conseqüentemente aumenta a densidade de energia, o que é comprovado no exemplo 3 (Figura 6).

[69] Já se tem relatos da obtenção de óxido de nióbio nanoestruturado por

diferentes rotas como processo hidrotermal a alta temperatura, anodização, sputtering, dentre outros.

[70] A partir do processo hidrotermal é possível preparar materiais com características distintas, como: estados de valência específicos, estruturas metaestáveis, obtenção de cristais com morfologia e tamanho de partícula controlados e dopagem iônica.

[71] Uma das principais vantagens que o processo hidrotermal oferece em relação aos demais processos de obtenção de nanoestruturas é a facilidade operacional, pois após a determinação das condições ótimas do processo, as únicas variáveis que precisam ser controladas são a temperatura e o tempo do processo.

[72] Outra vantagem do processo hidrotermal é sua flexibilidade, pois diversas variáveis podem ser testadas como: material precursor, solução hidrotermal, fator de preenchimento do reator, temperatura e tempo do processo. Para cada uma dessas variáveis há uma vasta gama de possibilidades, o que permite diversas configurações de materiais nanoestruturados.

[73] Uma das principais vantagens do uso de solução aquosa de hidróxido como solução hidrotermal é por esse tipo de composto ser ambientalmente mais seguro do que os compostos que geralmente são utilizados em processo hidrotermal de nióbio (geralmente compostos contendo flúor).

[74] Outra vantagem do uso de solução aquosa de hidróxido como solução hidrotermal é a flexibilidade em relação ao tipo óxido que é possível de ser obtido, como por exemplo $M\text{Nb}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$, dentre outros), $\text{H}_3\text{ONb}_x\text{O}_y$, HNb_xO_y , Nb_2O_5 , entre outros.

[75] Óxidos de nióbio nanoestruturados podem ser obtidos a partir de diferentes substratos como compostos químicos, pó metálico e chapa metálica.

[76] Geralmente, em um eletrodo de bateria ou supercapacitor, o coletor de corrente e o material ativo são componentes distintos, o que requer uma etapa produtiva de aplicação do material ativo sobre o coletor de corrente. Na presente invenção se propõe a desenvolver um eletrodo em que o coletor de corrente

(chapa de nióbio) e o material ativo (óxido de nióbio) são um único componente, devido a isso optou-se por utilizar chapa, folha ou lâmina metálica como substrato para obtenção dos óxidos de nióbio nanoestruturados.

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

[78] Redução do número de processos para confecção do eletrodo: as etapas de síntese do material ativo e deposição desse material sobre o coletor de corrente ocorrem em um único processo.

[79] Redução de materiais adicionais: elementos construtivos do eletrodo como aglomerante e aditivo condutor não são necessários, pois o material ativo já está depositado sobre o coletor de corrente.

[80] Redução da resistência equivalente em série do eletrodo: um dos principais pontos de resistência elétrica de um eletrodo é na interface entre material ativo e coletor de corrente, portanto como a adesão do óxido de nióbio ao substrato metálico é mais íntegra em comparação a um pó (material ativo, aglomerante e aditivo condutor) depositado sobre uma lamina metálica, a resistência elétrica nesse local é minimizada. Além disso, ao se obter um material ativo livre de aglomerante, a resistência elétrica desse componente é menor.

[81] Além disso, essa configuração de eletrodo em que o coletor de corrente e o material ativo são um único componente é especialmente desejável na produção de eletrodos de supercapacitores e baterias.

[82] Em uma bateria um material pode armazenar energia através de reações de oxirredução e/ou intercalação e desintercalação de íons.

[83] Em um supercapacitor um material pode armazenar energia através da capacitância da dupla camada eletroquímica, ou por pseudocapacitância através dos mecanismos de reações de oxirredução superficiais e/ou pelo mecanismo de intercalação e desintercalação de íons.

[84] É reconhecido o fato que os óxidos de nióbio têm a capacidade de armazenar energia através de todos esses mecanismos citados e uma variável de suma importância que tem impacto direto na quantidade de energia

armazenada é a área superficial específica, a qual pode ser alcançada a partir de superfícies nanoestruturadas.

[85] Portanto, os óxidos de nióbio nanoestruturados obtidos a partir de processo hidrotermal em solução aquosa de hidróxido podem ser utilizados como eletrodo para supercapacitores e baterias.

[86] Em um primeiro objeto a presente invenção apresenta um processo de obtenção de diversos óxidos de nióbio nanoestruturados a partir de síntese hidrotermal em solução aquosa de hidróxido empregando chapa, folha ou lâmina metálica de nióbio comercialmente puro como substrato para o crescimento do óxido.

[87] Em um segundo objeto a presente invenção revela a composição dos diferentes óxidos de nióbio nanoestruturados obtidos de acordo com o processo definido no primeiro objeto da presente invenção.

[88] Em um terceiro objeto, a presente invenção revela o uso dos óxidos de nióbio obtidos, conforme definido no segundo objeto da presente invenção, como eletrodos de supercapacitores e/ou baterias, material biocompatível, óxidos condutores transparentes, dispositivos fotocromáticos, resistores com memória, eletrocatalisadores, sensor eletroquímico, entre outros.

[89] Em um quarto objeto a presente invenção revela a produção e o uso de um eletrodo para supercapacitores e baterias em que o coletor de corrente e o material ativo são um único componente.

[90] A invenção tem a possibilidade de ser utilizada para construção de supercapacitores e/ou baterias para serem empregados em aplicações estacionárias, como armazenamento de energia solar, aplicações portáteis, como smartphones, smartwatches, tablets, notebook, etc., e aplicações móveis, como veículos elétricos ou drones.

[91] Pode ser apontando como vantagem dessa invenção a variedade de óxidos de nióbio nanoestruturados que podem ser obtidos, como por exemplo diferentes tipos de niobatos (NaNb_xO_y , KNb_xO_y).

[92] Outra vantagem é possibilidade de obtenção de óxidos de nióbio

nanoestruturados a baixa temperatura.

[93] Outra vantagem é o uso de solução aquosa de hidróxido para o processo hidrotermal, pois essas soluções são ambientalmente mais seguras que soluções contendo flúor.

[94] Pode-se adicionar como vantagem a diminuição da resistência equivalente em série do eletrodo, pois o material ativo e o coletor de corrente fazem parte do mesmo componente.

Exemplos

[95] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1

[96] A figura 1 mostra uma imagem macroscópica das amostras obtidas antes e após passar pelo processo hidrotermal a baixa temperatura (50°C) em solução aquosa de hidróxido durante 20 horas. É possível observar que após o processo hidrotermal obtêm-se uma cobertura regular e uniforme de óxido sobre a chapa de nióbio.

Exemplo 2

[97] A figura 2 mostra as imagens obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra antes de passar pelo processo hidrotermal.

[98] Já a figura 3 mostra a superfície da amostra após passar pelo processo hidrotermal a baixa temperatura (50°C) em solução aquosa de hidróxido durante 20 horas. Observa-se que o diâmetro dos nanofios é de aproximadamente 80 nm. Essa morfologia é conhecida na literatura como nanofios.

Exemplo 3

[99] A partir de ensaios de voltametria cíclica é possível quantificar

comparativamente a quantidade de energia que um eletrodo pode armazenar, a qual está relacionada com a quantidade de corrente gerada como resposta a aplicação de potencial.

[100] Usando uma célula eletroquímica de três eletrodos, foram realizados ensaios de voltametria cíclica em um eletrólito de H_2SO_4 1 mol.L⁻¹ na velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹.

[101] Na Figura 4, há um exemplo de curva gerada por voltametria cíclica, onde é apresentado o resultado da amostra sem processo hidrotermal.

[102] Na Figura 5, há um exemplo de curva gerada por voltametria cíclica, onde é apresentado o resultado da amostra proveniente do processo hidrotermal a baixa temperatura (50°C) em solução aquosa de hidróxido durante 20 horas.

[103] Na Figura 6, as duas curvas de voltametria cíclica mencionadas acima estão sobrepostas. A partir desse gráfico é possível observar que a quantidade de energia (resposta da densidade de corrente mA.cm⁻²) que pode ser armazenada na amostra submetida ao processo hidrotermal é muito maior.

[104] A figura 7 mostra as curvas de carga e descarga da amostra com óxido de nióbio, após síntese hidrotermal a baixa temperatura (50°C) em solução aquosa de hidróxido durante 20 horas, no eletrólito H_2SO_4 na densidade de corrente de 1 mA.cm⁻² para uma janela de potencial de -0.2 V a -0.7 V.

[105] A partir da equação abaixo é possível quantificar a quantidade de energia armazenada em função a área geométrica, que para essa amostra é de aproximadamente 100 mF.cm⁻².

$$C = \frac{i \cdot \Delta t}{\Delta V}$$

Onde i é a densidade de corrente, Δt é o tempo de descarga e ΔV é a janela de potencial.

[106] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes e alternativas, abrangidas pelo escopo das reivindicações a seguir.

Reivindicações

1. Processo de obtenção de diversos óxidos de nióbio, **caracterizado pela** síntese hidrotermal em reator do tipo autoclave com o uso de solução aquosa de hidróxido.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** possibilidade de ocorrer a baixa temperatura (40° a 200° C); substrato ser chapa, folha ou lâmina metálica de nióbio; concentração da solução aquosa de hidróxido do processo hidrotermal entre 0,1 e 10 mol.L⁻¹; tempo do processo hidrotermal entre 1 e 30 horas.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** óxido de nióbio nanoestruturado MNb_xO_y (onde M pode ser K, Na, Li, dentre outros) ser obtido já após o processo hidrotermal seguido de lavagens com água deionizada.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** óxido de nióbio nanoestruturado H₃ONb_xO_y ser obtido após tratamento ácido o qual é realizado ao submeter a amostra proveniente do processo hidrotermal a imersão em ácido nítrico durante 1 a 48 horas, seguido de lavagens com água deionizada.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** óxido de nióbio nanoestruturado HNb_xO_y ser obtido após tratamento térmico na faixa de temperatura entre 100 e 300° C da amostra proveniente do tratamento ácido, o qual é realizado ao submeter a amostra proveniente do processo hidrotermal a imersão em ácido nítrico durante 1 a 48 horas, seguido de lavagens com água deionizada.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** óxido de nióbio nanoestruturado (Nb₂O₅) ser obtido após tratamento térmico na faixa de temperatura acima de 300°C da amostra proveniente do tratamento ácido, o qual é realizado ao submeter a amostra proveniente do processo hidrotermal a imersão em ácido nítrico durante 1 a 48

horas, seguido de lavagens com água deionizada.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 6, **caracterizada pela** composição de óxidos de nióbio apresentar uma morfologia nanoestruturada.

8. Uso do óxido de nióbio, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 3 a 7, **caracterizado por** ser utilizado como eletrodos de supercapacitores e/ou baterias.

FIGURAS

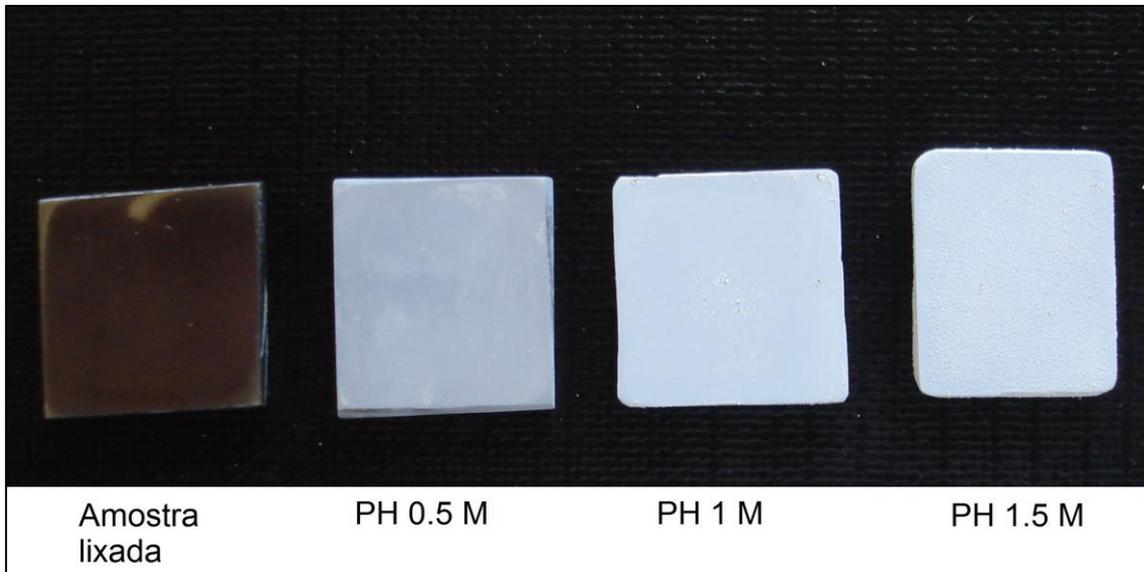


Figura 1

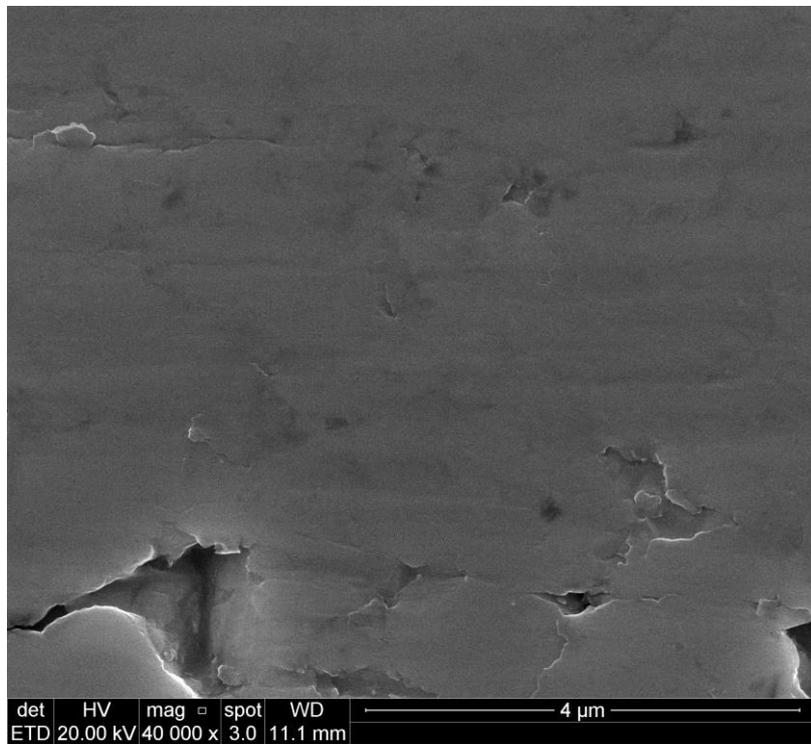


Figura 2

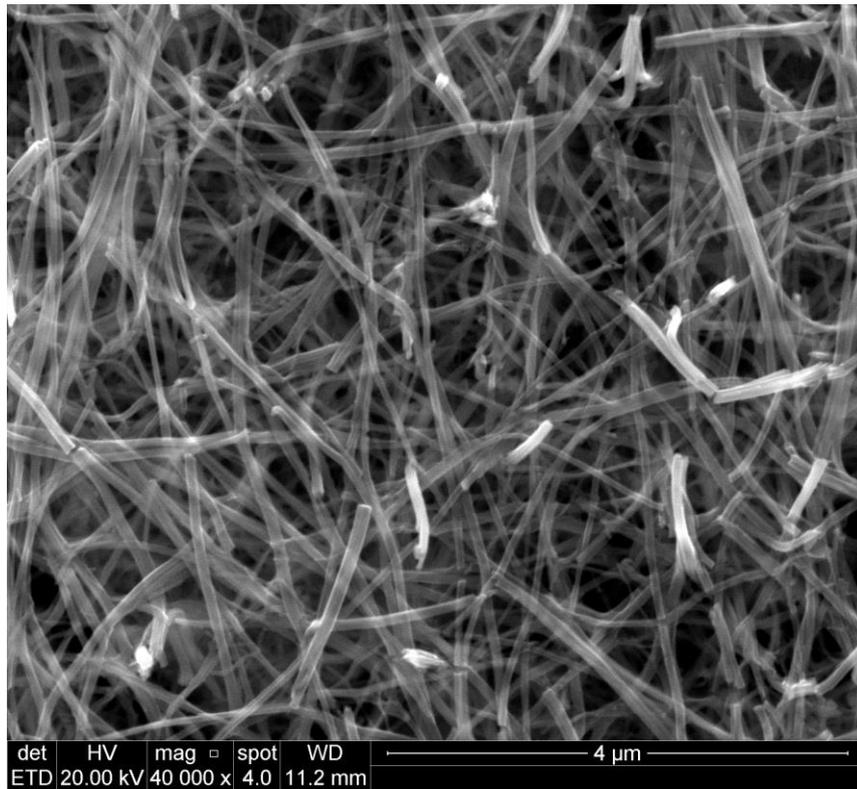


Figura 3

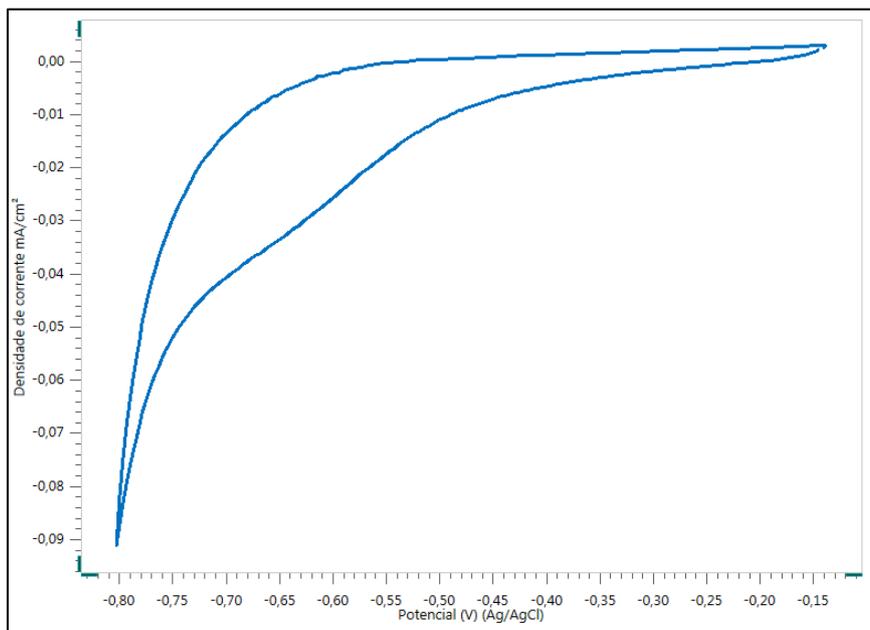


Figura 4

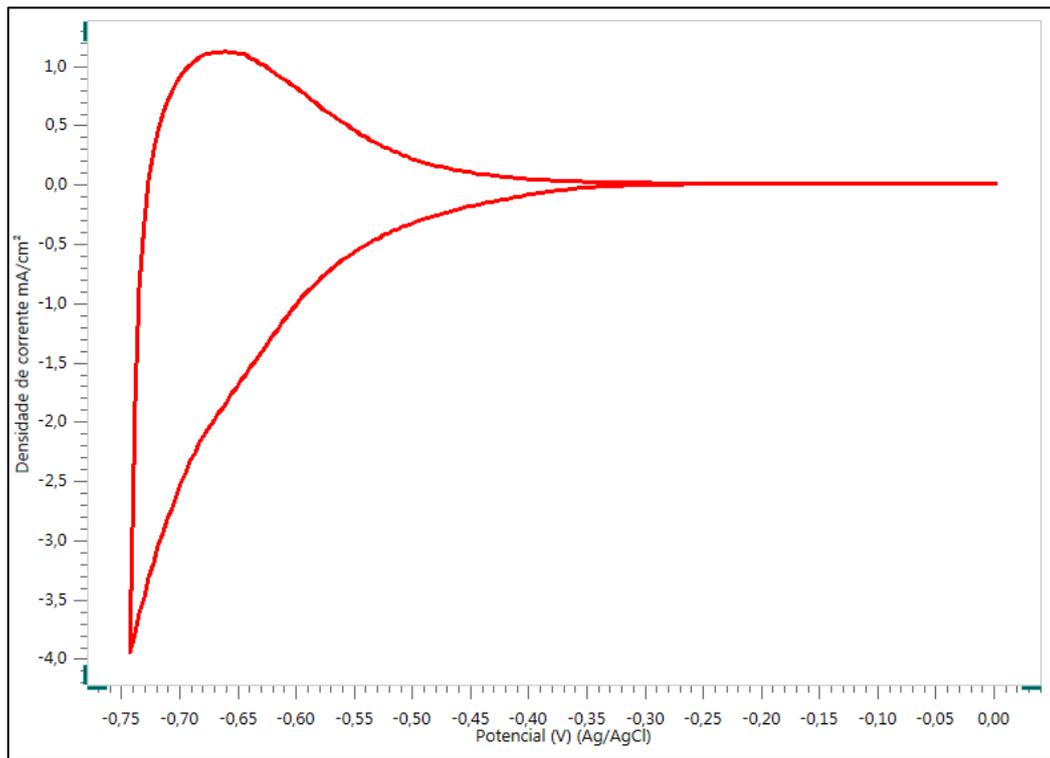


Figura 5

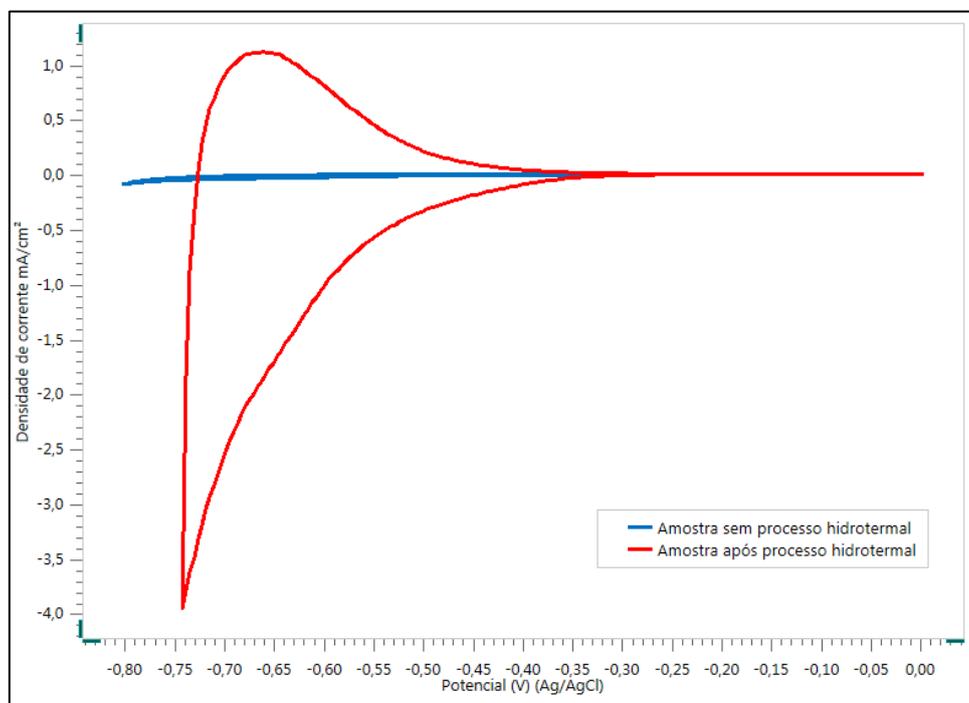


Figura 6

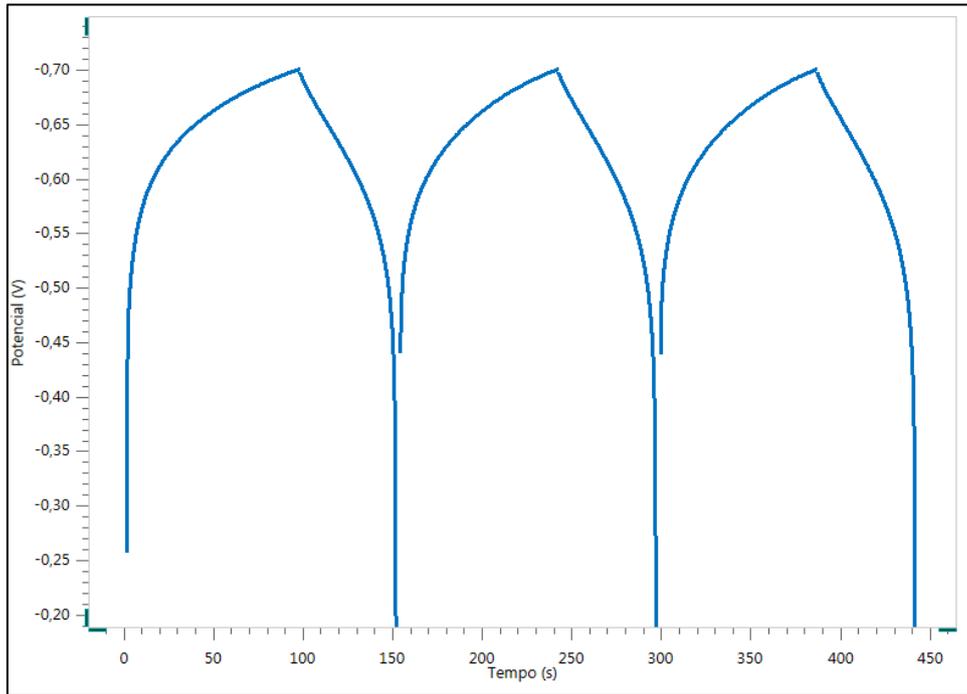


Figura 7

Resumo**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE NIÓBIO
NANOESTRUTURADOS, COMPOSIÇÃO E USO DOS MESMOS**

A presente invenção descreve a síntese de diversos óxidos de nióbio nanoestruturados por processo hidrotermal em solução aquosa de hidróxido, podendo ocorrer a baixa temperatura, a partir do emprego de chapas de nióbio comercialmente puro como substrato. A composição dos óxidos é determinada de acordo com a solução utilizada no processo hidrotermal e/ou de acordo com a aplicação de processos posteriores (tratamento ácido e/ou tratamento térmico). Além disso, a presente invenção demonstra o uso dos óxidos de nióbio provenientes do processo hidrotermal como eletrodo para supercapacitor e baterias.