

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Síntese de olivinas de estrutura $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ para aplicação em
supercapacitores híbridos de íons--Li**

Gabriel Jácomo de Paula Tonon
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

GABRIEL JÁCOMO DE PAULA TONON

Síntese de olivinas de estrutura $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ para aplicação em supercapacitores híbridos de íons--Li

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Garbas A. dos S. Junior

Coorientador: Paulo F. Ribeiro Ortega

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

T666s
2024

Tonon, Gabriel Jácomo de Paula, 1996-

Síntese de olivinas de estrutura $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ para aplicação em supercapacitores híbridos de íons-Li / Gabriel Jácomo de Paula Tonon. – Viçosa, MG, 2024.

1 dissertação eletrônica (89 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Garbas Anacleto dos Santos Junior.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, 2024.

Referências bibliográficas: f. 77-89.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.038>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Reações de substituição. 2. Capacitadores. 3. Nióbio.
4. Lítio. I. Santos Junior, Garbas Anacleto dos, 1988-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 541.39

GABRIEL JÁCOMO DE PAULA TONON

Síntese de olivinas de estrutura $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ para aplicação em supercapacitores híbridos de íons--Li

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 20 de dezembro de 2024.

Assentimento:

Gabriel Jácomo de Paula Tonon
Autor

Garbas Anacleto dos Santos Junior
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 13/02/2025 às 13:00:43 e pelo orientador em 17/02/2025 às 10:31:26. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **O8BH.G4YR.VAHZ** e clique no botão 'Validar documento'.

Ao meu pai Giácomo, minha mãe Lindeza e minha vó Maria dos Santos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Concluir esta etapa é como alcançar o topo de uma montanha, e isso só foi possível graças ao apoio, dedicação e parceria de muitas pessoas que compartilharam essa jornada comigo.

Aos meus orientadores, Prof. Garbas e Prof. Paulo, minha gratidão mais sincera. Vocês não foram apenas guias acadêmicos, mas verdadeiros mestres na arte de inspirar, orientar e ensinar. Obrigado por cada conselho, por cada conversa franca e por apontarem os caminhos que me ajudaram a construir esta jornada.

Aos colegas do grupo de pesquisa, GEDAE, agradeço pela rica troca de conhecimentos, pela ajuda em todas as horas, pela parceria que transformou nosso trabalho em um espaço de crescimento coletivo e, claro, pelas boas amizades e gargalhadas. Ao laboratório GAES coordenado pela professora Maria do Carmo Hespanhol, minha admiração pela disposição e auxílio nas pesquisas. Um agradecimento especial a doutoranda Thaís pela prontidão e apoio.

À minha família, meu porto seguro, que sempre esteve ao meu lado, ofereço um agradecimento repleto de amor. Mãe, pai, avós, irmãos, primos e tios: sou muito grato por essa grande rede de apoio, suas palavras de incentivo, seus abraços nos momentos difíceis e sua fé inabalável em mim me deram forças para chegar até aqui.

Aos amigos e amigas de Viçosa e da república sistemáticos, que são mais do que amigos, são minha família de coração. Nossa convivência diária tornou os dias mais leves e cheios de significado. Aos amigos de Silveirânia, minha terra natal, sou grato pela torcida e pelos momentos de alegria que me reabasteceram de energia.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), registro meu reconhecimento pela concessão da bolsa de estudos, que foi fundamental para que esta pesquisa pudesse ser realizada.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação e ao Departamento de Química - UFV. Ao Departamento de Física – UFV, pela disponibilidade de análises como Raman com o professor Luciano G. Moura e MEV com o professor Renê Chagas da Silva. Ao Núcleo de Microscopia e Microanálise pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Cada um de vocês contribuiu para que eu transformasse sonhos em realidade. Obrigado por fazerem parte dessa história.

“O medo não impede a morte, impede a vida!”
(Vi Keeland)

RESUMO

TONON, Gabriel Jácomo de Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2024. **Síntese de olivinas de estrutura $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ para aplicação em supercapacitores híbridos de íons--Li**. Orientador: Garbas Anacleto dos Santos Junior. Coorientador: Paulo Fernando Ribeiro Ortega.

O LiMnPO_4 (LMP) é considerado um material promissor para a nova geração de sistemas de armazenamento de energia, especialmente devido ao seu potencial de trabalho de $\sim 4,1$ V (vs. Li/Li^+), o que leva a uma alta densidade de energia. No entanto, o LMP sofre de baixa condutividade eletrônica (aproximadamente 10^{-10} S cm^{-1}). Diversas estratégias podem ser empregadas para melhorar o desempenho eletroquímico do LMP, incluindo dopagem, revestimento e formação de compósitos. Nesse contexto, o nióbio tem atraído atenção devido à sua ampla gama de aplicações. Segundo a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), as reservas de nióbio de Araxá, no Brasil, representam três quartos do fornecimento global de Nb. O Nb_2O_5 apresenta um bom desempenho eletroquímico e uma condutividade eletrônica superior à do LMP (10^{-6} S cm^{-1}). Neste trabalho, foram sintetizados fosfatos de manganês litiados, LMP, pelo método solvotermal modificado com substituições de nióbio na proporção molar em porcentagem de 1, 2, 5, 10, 20 e 50%. Os difratogramas dos materiais sintetizados apresentaram uma estrutura cristalina pura do tipo ortorrômbica referente as olivinas de LMP para substituições até 10%, enquanto que acima de 20% houve a formação de compósitos, revelando a presença tanto da fase ortorrômbica de LMP quanto da fase de Nb_2O_5 . Também foi observado que os materiais com Nb apresentaram maiores parâmetros de célula unitária e maiores volumes. Além disso, foi observado um maior distanciamento dos planos

(0 2 0), referentes aos planos difusionais preferenciais de lítio na estrutura da olivina. A caracterização eletroquímica foi realizada em sistema de célula com configuração de 3 eletrodos, utilizando Li_2SO_4 1 mol/L como eletrólito. Os materiais apresentaram um comportamento pseudocapacitivo, associado ao pequeno tamanho de suas partículas. As curvas de carga e descarga galvanostática na densidade de 0,1 A/g revelaram valores de capacidade específica em ordem crescente de LMPC (76,26 mAh/g) < Nb50C (78,82 mAh/g) < Nb20C (81,46 mAh/g) < Nb5C (85,13 mAh/g) < Nb10C (86,26 mAh/g) < Nb1C (91,20 mAh/g) < Nb2C (99,63 mAh/g). Mostrando que em todos os casos, os materiais contendo Nb apresentaram melhor desempenho eletroquímico do que o LMPC. Por fim, a ciclagem realizada para o Nb2C mostrou uma retenção de carga de 73,15% após 3000 ciclos (após 3000 ciclos de estabilização). Isso leva a

conclusão que olivinas de manganês, substituídos com Nb são promissoras para serem aplicados como material ativo em dispositivos de armazenamento de energia, em especial supercapacitores híbridos de íons-Li.

Palavras-chave: LiMnPO_4 , nióbio, substituição, supercapacitor híbrido

ABSTRACT

TONON, Gabriel Jácomo de Paula, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2024. **Synthesis of olivines with the $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ structure for application in Li-ion hybrid supercapacitors.** Adviser: Garbas Anacleto dos Santos Junior. Co-adviser: Paulo Fernando Ribeiro Ortega.

LiMnPO_4 (LMP) is considered an important material for the new generation of energy storage systems, particularly due to its working potential of ~ 4.1 V (vs. Li/Li^+), which leads to high power density. However, LMP suffers from low electronic conductivity (approximately 10^{-10} S/cm). Various strategies can be employed to improve LMP's electrochemical performance, including doping, coating, and composite formation. In this context, niobium has garnered attention due to its broad range of applications. According to the Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), Brazil's Araxá niobium reserves account for three-quarters of the global supply of Nb. Nb_2O_5 offers a good electrochemical performance and higher electronic conductivity than LMP (10^{-6} S cm^{-1}). In this work, LMP was synthesized using a modified solvothermal method with niobium substitutions in molar proportions of 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, and 50%. The X-ray diffraction patterns of the synthesized materials indicated a pure orthorhombic crystalline structure typical of LPMP olivines for substitutions up to 10%. Above 20%, composite formation was observed, with the coexistence of the orthorhombic LMP phase and the Nb_2O_5 phase. Materials containing Nb exhibited larger unit cell parameters, greater volumes, and increased spacing of the (0 2 0) planes, which are associated with preferential lithium diffusion pathways in the olivine structure. Electrochemical characterization was performed in a three-electrode cell system using 1 mol/L Li_2SO_4 as the electrolyte. The materials demonstrated pseudocapacitive behavior, attributed to their small particle sizes. Galvanostatic charge-discharge curves at a current density of 0.1 A/g showed specific capacity values in ascending order: LMPC (76.26 mAh/g) < Nb50C (78.82 mAh/g) < Nb20C (81.46 mAh/g) < Nb5C (85.13 mAh/g) < Nb10C (86.26 mAh/g) < Nb1C (91.20 mAh/g) < Nb2C (99.63 mAh/g). In all cases, the Nb-containing materials exhibited better electrochemical performance than LMPC. Finally, cycling tests for Nb2C showed a charge retention of 73.15% after 3000 cycles (and 3000 cycles of stabilization).

Keywords: limnpo_4 , niobium, substitution, hybrid supercapacitor

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 Gráfico de Ragone para comparar diferentes dispositivos eletroquímico.....	6
Figura 2.1 Esquema de uma bateria de íons-Li utilizando o cátodo LiFePO ₄	8
Figura 2.2 Representação esquemática da densidade de estados de alguns ânodos (Li/Li ⁺ , grafite) e alguns cátodos (TiO ₂ , TiS ₂ , LiMnO ₂ , LiNiO ₂ , LiCoO ₂)	10
Figura 2.3 Cátodos sintetizados pelo grupo de estudos de John N. Goodeoungh.....	11
Figura 2.4. Estrutura do cátodo LiMnPO ₄	15
Figura 2.5. Representação da distorção Jahn Teller do Mn ³⁺	16
Figura 2.6. Supercapacitor de dupla camada elétrica.....	26
Figura 2.7. Esquema de um pseudocapacitor.....	28
Figura 2.8. Supercapacitor híbrido (HSC), material tipo bateria de óxido metálico e carvão ativo como material tipo EDLC.....	29
Figura 2.9 Voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática característico de baterias, supercapacitores e supercapacitores híbridos.....	31
Figura 2.10. Comparações entre as principais características dos tipos de supercapacitores.....	32
Figura 5.1. Difratomogramas de DRX para LMP, Nb1, Nb2, Nb5, Nb10, Nb20 e Nb50.....	37
Figura 5.2. Difratomogramas de raios X para LMP, Nb1, Nb2, Nb5, Nb10, Nb20 e Nb50 com revestimento de carbono.....	38
Figura 5.3. Ampliação dos difratograma de DRX para LMP, Nb1, Nb2, Nb5, Nb10, Nb20 e Nb50.....	40
Figura 5.4. Espectro FTIR para os materiais.....	42
Figura 5.5. Gráfico de bandas de espectroscopia Raman: a) LMPC, b) Nb1C, c) Nb2C, d) Nb5C, e)Nb10C, f)Nb20C, g) Nb50C.....	43

Figura 5.6. Voltamogramas cíclicos para os materiais sintetizados a) LMPC, b) Nb1C, c) Nb2C, d) Nb5C, e) Nb10C, f) Nb20C, g) Nb50C e h) Nb ₂ O ₅	45
Figura 5.7. a). Curvas de carga e descarga para todos materiais avaliados na densidade de corrente de 0,1 A/g; b) curva de descarga na densidade de corrente 0,1 A/g.....	49
Figura 5.8 . Curvas de carga e descarga para os materiais a) LMPC, b) Nb2C, c) Nb1C, d) Nb5C, e) Nb10C, f) Nb20C, g) Nb50C e h) Nb ₂ O ₅	51
Figura 5.9. Capacitância e capacidade específica em função da densidade de corrente e (b) Diagrama de Ragone para todos os materiais.....	53
Figura 5.10. Imagens de MEV para LMPC (a-c) e Nb2C (f-h), imagens de MET para LMPC, d) e Nb2C, e)	57
Figura 5.11. a) Diagrama de Nyquist ampliado na região de altas-médias frequências e b) Diagrama de Nysquist referente os materiais LMPC e Nb2C no potencial de 0,75 V.....	59
Figura 5.12. Estabilidade cíclica do Nb2C e <i>inset</i> com curvas de carga e descarga nos ciclos referente a 2500. 4500 e 6000 ciclos.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação de parâmetros entre supercapacitores, células a combustível e baterias.....	3
Tabela 2. Dados obtidos das bandas de espectro Raman ajustadas por bandas gaussianas para todos os materiais sintetizados.....	44
Tabela 3. Dados de capacidade específica em todas as densidades de corrente para todos os materiais estudados.....	52
Tabela 4. Comparação do desempenho eletroquímico em sistemas aquosos de cátodos de LiMnPO_4 com a literatura.....	55

SUMÁRIO

1.	Introdução	14
2.	Revisão Bibliográfica	20
2.1	Baterias de íons-Li.....	20
2.2	Limitações de baterias de íons Li - Desafios enfrentados pelo LiMnPO_4 como materiais catódicos e estratégias de modificações.....	27
2.3	Métodos sintéticos para materiais de fosfatos litiados	31
2.3.1.	Método hidrotermal e solvotermal	31
2.3.2.	Método sol-gel.....	33
2.3.3.	Método do poliol	34
2.3.4.	Pirólise de spray	35
2.3.5.	Síntese por coprecipitação	35
2.3.6.	Síntese do estado sólido.....	36
2.4	Supercapacitores	37
2.5	Supercapacitores híbridos do tipo baterias de íons-Li.....	45
3.	Objetivo	47
4.	Metodologia.....	47
4.1	Sínteses do material $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$	47
4.2	Caracterização dos materiais sintetizados	48
4.3	Caracterização eletroquímica	48
5.	Resultados e Discussão.....	49
5.1	Difratometria de Raio X	49
5.2	FTIR	54
5.3	Espectroscopia RAMAN	56
5.4	Voltametria Cíclica.....	58
5.5	Caracterização eletroquímica carga e descarga galvanostática	62

5.6	MEV e MET	69
5.7	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	71
5.8	Ciclagem	73
6.	Conclusões	75
7.	Perspectivas Futuras	76
8.	Referências	77

1. Introdução

As políticas governamentais têm demonstrado uma crescente preocupação com o impacto das atividades humanas no meio ambiente. O Acordo de Paris (2016), um compromisso global firmado para enfrentar as mudanças climáticas, estabeleceu metas claras para a redução das emissões de gases de efeito estufa provenientes de combustíveis fósseis (OLABI et al., 2021).

Para que esse objetivo se torne realidade, serão necessárias mudanças significativas nas formas como a energia é aplicada e utilizada globalmente. Nas últimas décadas, os veículos elétricos ganharam destaque por sua capacidade de mitigar os problemas relacionados ao aquecimento global, principalmente, à redução das emissões de gases poluentes. Além disso, segundo (AHSAN et al., 2022) os veículos elétricos apresentam baixos custos de manutenção, por exemplo, o custo equivalente de consumo de combustível dos sistemas de armazenamento de energia em veículos elétricos é muito menor do que o custo de combustível fóssil usado em veículos com motor de combustão interna, por exemplo, US\$ 0,062/Km para veículos a combustão e US\$ 0,025/Km para veículos elétricos (AHSAN et al., 2022).

O Brasil depende fortemente do transporte rodoviário, não só para carga como também para transporte de passageiros. O setor de transportes responde por 33% do consumo total de energia no país, sendo que o transporte rodoviário representa mais de 93% desse montante (DE OLIVEIRA et al., 2022). Segundo a Associação Brasileira de Veículos Elétricos (2024), o Brasil terá uma frota de 11 milhões de carros elétricos em circulação em 2040, representando 55% das vendas de veículos novos no país, sendo que em 2022 obteve um total de venda de veículos elétricos de 49.245, cerca de 40,7% a mais do que o ano anterior. Já, em 2023 obteve uma venda de 93.927, 90,7% a mais que em 2022 e em 2024 já acumulam 138.581 vendas.

Além dos veículos elétricos, as fontes de energia renováveis, como energia eólica e solar, tornaram-se rapidamente uma importante fonte de nova produção de eletricidade, sendo à luz da transição para a energia verde e um fator determinante para transfigurar as crescentes emissões de gases de efeito estufa, que alimentam o aquecimento global. As fontes de energia renováveis são atualmente usadas em vários campos, incluindo

mobilidade elétrica, tratamento e produção de água e indústrias químicas (CLEMENTE et al., 2024). De acordo com a Estatística de Energia Renovável (IRENA, 2021), no fim de 2020, a capacidade instalada de energia solar atingiu 765 GW, enquanto a de energia eólica chegou a 733 GW. No Brasil, segundo o Anuário Estatístico do Brasil de energia fornecido pelo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), a participação de fontes renováveis na matriz elétrica em 2023 é de 89,2%, tendo como principais fontes de biomassa, eólica, solar e hidráulica. A principal matriz energética renovável do país, a hidráulica, corresponde à próximo de 60% de toda energia ofertada, com um total de oferta de 441,1 TWh em 2023 (IBGE, 2023).

No entanto, a intermitência dessas fontes, combinada à sua elevada dependência das condições geográficas, configura um desafio crítico para a confiabilidade e a estabilidade operacional do sistema elétrico. Fenômenos como a variabilidade na geração de energia eólica e solar têm se tornado mais recorrentes, em decorrência da expansão e da maior penetração dessas fontes na matriz energética (CLEMENTE et al., 2024).

Os sistemas de armazenamento de energia, desenvolvidos há séculos, têm evoluído continuamente para atender aos objetivos de sustentabilidade energética e enfrentar desafios relacionados ao armazenamento, nivelamento, distribuição e transmissão das energias geradas. Esses sistemas são classificados com base em suas características operacionais, apresentando diferentes aplicações conforme as necessidades específicas (SMDANI; ISLAM; YAHAYA AHMAD NAIM AHMAD AND BIN SAFIE, 2023)

Entre estes sistemas de armazenamento, destacam-se os sistemas de energia mecânica, facilmente convertida em energia elétrica, como volantes de inércia, ar comprimido, potencial gravitacional e as hidroelétricas, principal sistema de geração de energia do país como citado anteriormente (OLABI et al., 2021; ZORTEA et al., 2021). Um outro tipo de armazenamento mais versátil é baseado em processos eletroquímicos, tendo como principais exemplos as células a combustível, as baterias e os supercapacitores (SCs).

Os dispositivos eletroquímicos, como células a combustível, baterias e supercapacitores, destacam-se por sua ampla aplicabilidade e distintas formas de funcionamento. Cada um desempenha um papel essencial na nova geração de tecnologias que exigem alta densidade de energia, elevada potência, longa vida útil e baixo custo. A

seleção do dispositivo mais adequado é guiada pelas especificidades de cada aplicação ou demanda energética (SMDANI; ISLAM; YAHAYA AHMAD NAIM AHMADAND BIN SAFIE, 2023). A aplicabilidade desses sistemas depende de muitos fatores, incluindo a densidade de energia (quantidade de energia armazenada por uma dada massa ou volume, kW/Kg) densidade de potência (velocidade com que a energia é liberada em um intervalo de tempo por massa de material ativo ou volume, kW/m³), eficiência energética (quantidade de energia armazenada utilizável por ciclo, %, quantifica a energia consumida pela resistência interna do dispositivo e as perdas energéticas envolvidas nos processos irreversíveis e de pequenos curtos-circuitos), tempo de vida ou ciclos, custos, entre outros (DETKA e GORECKI, 2023). A **Tabela 1** compara os principais parâmetros avaliados nesses dispositivos.

Tabela 1. Comparação de parâmetros entre supercapacitores, células a combustível e baterias.

Tipo de tecnologia	Densidade de potência (kW/m³)	Densidade de energia (kW/kg)	Eficiência Energética (%)	Tempo de vida (ciclos)
Supercapacitor	40.000 – 120.000	1-5	90-100	<1.000.000
Célula a combustível	>500	800-10.000	35-60	>1.000
Bateria	60-10.000	60-300	85-98	250-10.000

Fonte: adaptado de (DETKA; GORECKI, 2023).

Dentre os dispositivos apresentados, os SCs apresentam maior densidade de potência, sendo úteis quando é necessário a liberação de uma certa quantidade de energia em um curto intervalo de tempo e possui longo tempo de vida, por não passarem por reações químicas intensas no *bulk* do material de eletrodo, como nas baterias (KUMAR et al., 2022). Já as baterias, são interessantes por conseguirem trabalhar com uma densidade de energia maior do que os SCs e uma densidade de potência maior do que as células a combustível, representando um bom intermediário entre as principais vantagens do SC e da célula a combustível. Por fim, as células a combustível são as que retem maior densidade de energia, porém, são limitados na densidade de potência comparado com os outros dispositivos citados acima.

Os supercapacitores se baseiam em processos eletrostáticos nos quais a transferência de carga é limitada na interface eletrodo/eletrólito, resultando em pouca degradação nos eletrodos. Isso contribui para uma densidade de potência alta e um longo ciclo de vida (acima de 10^6 ciclos) (GAO et al., 2023). Já entre as diversas baterias disponíveis atualmente, as baterias de íons-Li são as que mais se destacam. O funcionamento desse tipo de bateria se baseia no movimento de íons de lítio através do eletrólito e de elétrons no circuito externo, provocando reações de oxirredução nos materiais dos eletrodos. Esse mecanismo permite que as baterias de íons-Li ofereçam uma densidade de energia significativamente maior em comparação com os SCs (DETKA; GORECKI, 2023).

Os SCs e as baterias apresentam conformação similar, ambos possuindo um sistema de dois eletrodos separados por um separador imerso em um eletrólito (MUZAFFAR et al., 2019). Nos SCs, os eletrodos são formados por materiais carbonáceos, como carvão ativado, grafeno e nanotubos de carbono, que armazenam energia de forma física através da formação de uma dupla camada elétrica. Outra classe de SCs, conhecida como pseudocapacitores, utilizam eletrodos compostos por materiais capazes de realizar reações superficiais de oxirredução, como óxidos metálicos (RuO_2 , CuCo_2O_4 , entre outros) e polímeros condutores (polipirrol, polianilina, etc). Já nas baterias de íons-Li, no ânodo é comumente utilizado material de carbono (geralmente grafite) e no cátodo, diferentes óxidos (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiTi_2O_4) e poliânions (LiMnPO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiFePO_4) contendo lítio em sua estrutura (SANGLAY et al., 2022).

Dentre os principais e mais clássicos cátodos de inserção de íons de Li, estão o LiCoO_2 , LiMn_2O_4 e o LiFePO_4 . Sendo que o fosfato de ferro litiado, LiFePO_4 (LFP), se destaca pela abundância do metal de transição utilizado, por ser atóxico e possuir baixo custo de produção. Além disto, esse material apresenta uma capacidade teórica de 170 mAh/g e uma tensão de descarga de cerca de 3,4 V vs Li/Li^+ , com densidade de energia de 495 Wh/kg. No entanto, o LiFePO_4 sofre de baixa condutividade elétrica (10^{-8} – 10^{-10} S/cm) e baixa condutividade iônica ($\sim 1,8 \times 10^{-14}$ cm²/s) (WULANDARI et al., 2023).

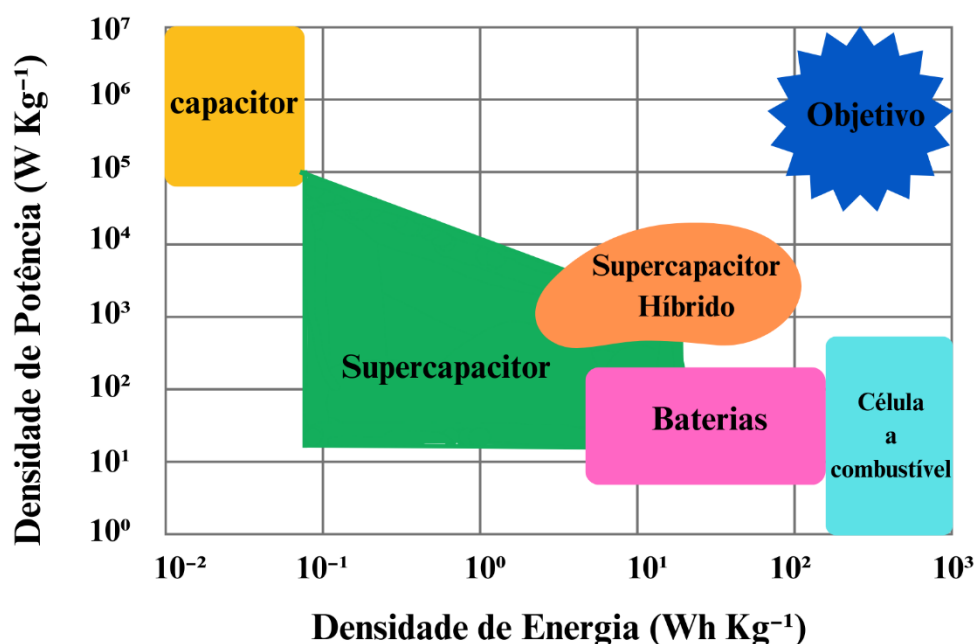
O cátodo desempenha um papel crucial na limitação da densidade de energia e no impacto do custo das baterias, o que torna esse componente o foco de muitas pesquisas. Entre os materiais estudados, o LiMnPO_4 (LMP), uma das variantes da estrutura de

olivina derivada do LFP, vem se destacando por ser composto por elementos abundantes e de baixo custo e por oferecer uma tensão de célula superior à do LFP, 4,1 V *vs* Li/Li⁺, resultando em uma maior densidade de energia de 700 Wh/kg em relação ao LFP. No entanto, esse material apresenta limitações relacionadas à baixa condutividade elétrica e iônica intrínseca, além de sofrer distorções estruturais do tipo Jahn-Teller, causado pelo aumento da concentração de íons Mn³⁺ resultante das reações faradaicas que ocorrem no eletrodo (HLONGWA; RALEIE, 2022).

Para solucionar essas limitações, diversas estratégias têm sido empregadas para melhorar o desempenho eletroquímico do LMP. Entre elas estão a redução do tamanho de partícula, dopagem catiônica ou/e aniônica, formação de compósitos, revestimento de superfície e formação de soluções sólidas (NWACHUKWU et al., 2023a).

Com o estado atual da tecnologia exigindo uma maior autonomia dos dispositivos de armazenamento de energia, as baterias e SCs comuns não conseguem atender às demandas energéticas e de desempenho, como as exigidas por veículos elétricos, quando utilizados individualmente. Por isso, os pesquisadores desenvolveram um sistema híbrido de armazenamento de energia (AHSAN et al., 2022). Esses dispositivos híbridos foram criados com a motivação de combinar o longo tempo de vida útil e a alta potência dos SCs com a maior densidade de energia das baterias, com representado na **Figura 1**. Assim, esses sistemas são formados por materiais que apresentam mecanismo de funcionamento do tipo baterias com reações faradaicas, como LMP, e um outro material com características de processos capacitivos, interação eletrostática, em eletrodos distintos (MUZAFFAR et al., 2019).

Figura 1.1 Diagrama de Ragone para comparar diferentes dispositivos eletroquímicos.



Fonte: Adaptada de (CHAKRABORTY; MARY, 2022).

Com relação aos eletrólitos, o orgânico é amplamente utilizado em dispositivos eletroquímicos devido à sua ampla janela de estabilidade eletroquímica, que permite maior densidade de energia em sistemas como baterias e supercapacitores. No entanto, esses eletrólitos apresentam desvantagens significativas, como alta toxicidade, inflamabilidade, alto custo e a necessidade de processos de montagem em condições rigorosamente controladas, como ambientes com vácuo ou baixa umidade para evitar degradação (CHEN et al., 2022).

Por outro lado, os eletrólitos aquosos têm atraído crescente atenção devido às suas vantagens como maior condutividade iônica, menor resistência interna, menor custo e maior compatibilidade ambiental. Além disso, o uso de eletrólitos aquosos elimina a necessidade de processos complexos de montagem, tornando a produção mais simples e sustentável. Essas características tornam os eletrólitos aquosos uma alternativa promissora aos orgânicos em diversas aplicações, especialmente em dispositivos nos quais a segurança e o custo são fatores cruciais (MA et al., 2024).

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e o desempenho eletroquímico da substituição de manganês em olivinas do tipo LMP por diferentes

proporções de nióbio para aplicação em supercapacitores híbridos (HSCs). Esse tipo de substituição catiônica é inédita, segundo nossas buscas, e segundo estudos teóricos, reportados na literatura, espera-se uma melhor condutividade iônica e uma diminuição na barreira de difusão de íons-Li no $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ em relação a LiMnPO_4 (ZHANG et al., 2019).

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Baterias de íons-Li

O conceito de bateria foi inicialmente apresentado pelo físico italiano Alessandro Volta, que desenvolveu um sistema constituído por discos de cobre e zinco intercalados com papelão umedecido, com eletrólito de cloreto de sódio. Desde então, houveram grandes evoluções como a Pilha de Daniell em 1836 e a pilha de Georges Leclanché (1866) que usava um cilindro de zinco como ânodo e um cátodo de grafite recoberto por óxido de manganês, semelhante a pilha que utilizamos hoje em dia. Dentre as baterias recarregáveis destaca-se a bateria de chumbo-ácido, apresentada por Gaston Plante em 1859, e amplamente utilizada até os dias de hoje (OLABI et al., 2023; WULANDARI et al., 2023). Em 1899, Waldemar Junger inventou as baterias de níquel-cádmio, que, embora muito utilizadas, vêm sendo substituída por Ni-MH devido a toxicidade do cádmio (BLUMBERGS et al., 2021; OLABI et al., 2023; WULANDARI et al., 2023).

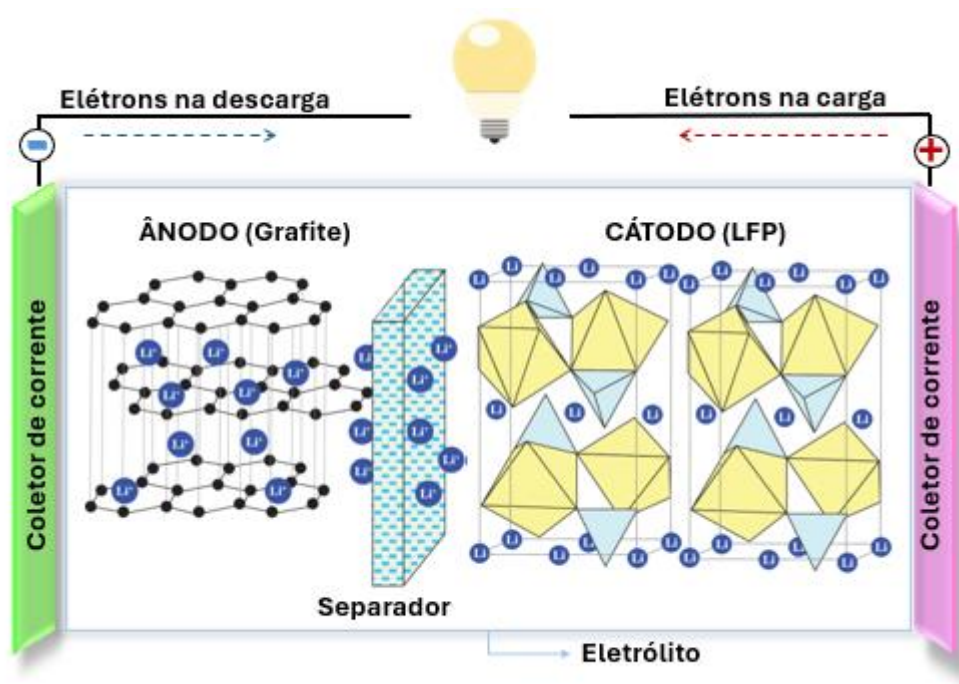
No final do século 20, uma nova bateria recarregável, com maior densidade de energia e eficiência energética, tornou-se inevitável devido aos avanços tecnológicos, como celulares, *notebooks*, dispositivos portáteis em geral e até para utilização na indústria automobilística (OLABI et al., 2023; WULANDARI et al., 2023). As baterias que revolucionaram os dispositivos de armazenamento de energia, por serem leves e pela sua maior autonomia, foram as baterias de íons-Li (*lithium-ion batteries* - LIBs). Essas baterias surgiram com Michael S. Whittingham que patenteou o TiS_2 como cátodo em baterias, permitindo a intercalação reversível de íons de lítio em sua estrutura, gerando um potencial de 2 V. Na sequência, John B. Goodenough e seu grupo de pesquisa impulsionou significativamente o desenvolvimento das baterias de íons de lítio (LIBs) com a descoberta da capacidade de intercalação reversível de lítio em óxidos lamelares, LiCoO_2 , capazes de permitir que a célula eletroquímica gerasse um potencial de 4 V (FICHTNER et al., 2022). Para oficializar e disseminar essas baterias no mercado, Akira

Yoshino aprimorou a segurança e o ciclo de vida dessas baterias, substituindo o ânodo de Li metálico por material de carbono, coque de petróleo. Assim, em 1991 esses dispositivos foram comercializados pela SONY e em 2019, esses três pesquisadores ganharam o prêmio Nobel de química por este feito (SERVICE, 2019).

Desde sua introdução no mercado, as LIBs têm experimentado avanços significativos em desempenho e autonomia. No entanto, atualmente enfrentam desafios críticos devido às exigências e expectativas para as baterias do futuro. A estrutura principal destes dispositivos é formada pelo ânodo, cátodo, eletrólito e separador, sendo o cátodo um dos fatores determinantes na operação geral dessas células (LEE et al., 2020).

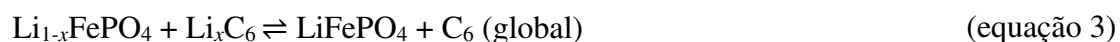
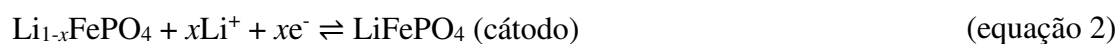
O funcionamento das LIBs se dá por meio de transporte de íons de lítio através do eletrólito, sendo reversivelmente intercalado/inserido e desintercalado/extraído do material catódico e anódico, ao sofrerem processos de oxirredução, conforme mostrado na **Figura 2.1**.

Figura 2.1 Esquema de uma bateria de íons-Li utilizando o cátodo LiFePO_4 .



Fonte: Adaptada de (CHEN; WEI; KNOLL, 2022).

Durante a descarga, processo espontâneo, o material ativo presente no ânodo é oxidado (equação 1), liberando elétrons para o circuito externo e levando à redução do material presente no cátodo. Simultaneamente, íons de lítio extraídos da estrutura do material anódico, migram para o eletrólito e difundem para o material catódico, no qual são inseridos na estrutura cristalina (equação 2), promovendo o balanço de carga e mantendo a neutralidade do sistema (equação 3). Durante o carregamento, o processo é forçado a se reverter, ocorrendo a oxidação do material catódico promovendo o transporte de íons de lítio pelo eletrólito, do cátodo para o ânodo, que agora é reduzido (HU et al., 2021). Os exemplos apresentados nas equações 1-3 são referentes a baterias de cátodo de fosfatos de ferro litiado e carbono grafite como ânodo.



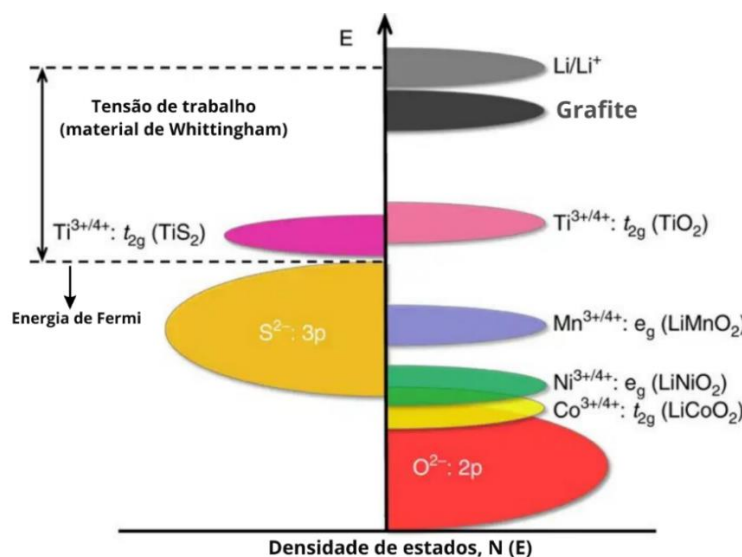
Os materiais de eletrodo mais utilizados nessas células são, para ânodos: carbonáceos e para o cátodo, os desenvolvidos pelo grupo de pesquisa de John B. Goodenough, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 e LiFePO_4 , que servem de base para modificações e melhoramento de baterias nesse seguimento (FICHTNER et al., 2022; MANTHIRAM, 2020). Os eletrólitos desempenham um papel fundamental, pois não apenas atuam como o meio de transporte para os íons de lítio entre os eletrodos positivo e negativo, mas também têm uma influência crucial na definição da tensão de operação das células. Nas baterias de íons-Li o eletrólito mais empregado é preparado dissolvendo um ou mais sais condutores de lítio em um único solvente ou uma mistura de solventes não aquosos como perclorato de lítio (LiClO_4), hexafluoroarseniato de lítio (LiAsF_6), tetrafluoroborato de lítio (LiBF_4) e hexafluorofosfato de lítio (LiPF_6). Os solventes comumente usados incluem carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetila, carbonato de dietila e carbonato de metiletila (HUANG et al., 2021; MA et al., 2024).

Embora as LIBs que utilizam eletrólitos orgânicos apresentem desempenho satisfatório, os eletrólitos aquosos destacam-se como uma alternativa atraente devido à

sua maior segurança e menor impacto ambiental, procurando maneiras de reduzir os custos de produção. LiNO_3 , LiOH , Li_2SO_4 e outros sais de lítio são usados para substituir o caro eletrólito orgânico LiPF_6 , além de tudo o processo de montagem não requer mais controle de vácuo e umidade de alto padrão, e a alta condutividade dos eletrólitos aquosos permite que eles exibam alta capacidade específica e excelente desempenho de ciclo em baterias (MA et al., 2024).

A maioria dos estudos sobre baterias concentram-se nos materiais catódicos, uma vez que estes representam o principal fator limitante no desempenho da célula. Isso ocorre devido à sua menor capacidade de intercalação de íons em comparação com os ânodos feitos de materiais carbonáceos, que são amplamente utilizados (XIA et al., 2021). Outro motivo para manter os estudos voltados para o cátodo é a tensão de trabalho das células, pois o potencial de funcionamento nesses sistemas é determinado pela diferença de energia entre as Energias de Fermi das bandas de densidade de estados (estados quânticos de energia “banda de energia”) do ânodo e cátodo, como representado pela **Figura 2.2** que demonstra a diferença de potencial (tensão de trabalho) de alguns exemplares de cátodo e ânodo (MANTHIRAM, 2020). A energia de Fermi é um conceito fundamental em física do estado sólido e mecânica quântica, definida como a energia do nível mais alto ocupado por elétrons no estado fundamental de materiais como metais, cerâmicas, semicondutores entre outros (KLEIN et al., 2023).

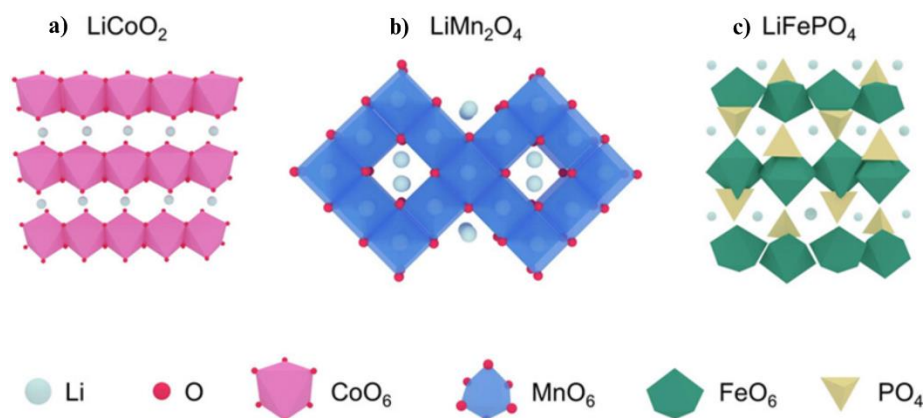
Figura 2.2 Representação esquemática da densidade de estados de alguns ânodos (Li/Li^+ , grafite) e alguns cátodos (TiO_2 , TiS_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiCoO_2).



Fonte: Adaptada (MANTHIRAM, 2020).

Assim, partindo dos três principais materiais catódicos que introduziu esses dispositivos no mercado, existem três estruturas clássicas principais de cátodos: óxidos de estrutura lamelar (LiCoO_2), óxido de estrutura espinélio (LiMn_2O_4) e poliânions, como o fosfato (LiFePO_4). Esses três exemplos são mostrados na **Figura 2.3**.

Figura 2.3 Cátodos sintetizados pelo grupo de estudos de John N. Goodeoungh.



Fonte: (HUANG, 2022).

Os óxidos de estrutura lamelar, **Figura 2.3 (a)**, têm a fórmula geral LiMO_2 , no qual M = metal de transição (Co, Ni e Mn), apresentando uma estrutura romboédrica $R3m$, com Co e Li em sítios octaédricos alternados, proporcionando um caminho difusional de lítio bidimensional (LYU et al., 2021). Esse material amplamente comercializado possui vantagens como alto potencial de trabalho, alta condutividade elétrica e de íons lítio e boa reversibilidade dos seus processos; porém apresenta desvantagens como alto custo, toxicidade do cobalto e capacidade prática de 140 mAh g^{-1} , metade da sua capacidade teórica (KOTAL et al., 2022; MANTHIRAM, 2020). Essa redução na capacidade específica do material, associada à desintercalação de 0,5 mol de lítio por fórmula deve-se a sobreposição de bandas $2p$ do oxigênio (O^{2-}) com as bandas d do par redox do cobalto ($\text{Co}^{3+/4+}$), que durante o carregamento, ao invés de retirar elétrons da banda de cobalto, oxida o oxigênio, liberando oxigênio molecular e degradando a estrutura (LYU et al., 2021; MANTHIRAM, 2020).

Atualmente, outros óxidos foram desenvolvidos utilizando o LiCoO_2 como referência, buscando melhorias substanciais em todas as características e utilizando

estratégia de dopagens ou formação de soluções sólidas. Exemplos incluem células a base de óxido de lítio-níquel-cobalto-alumínio com estrutura romboédrica (em camadas), desenvolvidos pela Tesla e Panasonic, vendidas no mercado europeu, e as baterias com óxido também em estrutura de camadas de níquel-manganês-cobalto incorporada pela grande maioria dos fabricantes de automóveis (SALGADO et al., 2021). A partir dessas novas baterias contendo alto teor de níquel surgem cátodos baseados em LiNiO_2 (com dopagens e substituição de Co por átomos como Mn, Al, por exemplo), sem cobalto, diminuindo preço e a toxicidade (NOEROCHIM et al., 2021).

O LiMn_2O_4 , de maneira diferente dos óxidos lamelares, assume uma estrutura de espinélio, **Figura 2.3 (b)**. Nessa estrutura o Li ocupa interstícios tetraédricos $8a$, $\text{Mn}^{3+/4+}$ sítios octaédricos $16d$, possuindo baixa toxicidade, baixo custo e rápida difusão tridimensional de lítio (HUANG et al., 2021; MANTHIRAM, 2020). Os problemas associados a esse cátodo incluem instabilidade estrutural devido a distorção Jahn-Teller, causada pelo Mn^{3+} , que possui um único elétron no orbital e_g $\text{Mn}^{3+}: t_{2g}^3 e_g^1$. Segundo a teoria, moléculas não-lineares com um estado fundamental eletrônico espacialmente degenerado tendem a sofrer uma deformação espontânea geométrica para diminuir a energia do sistema, levando, neste caso, a transformação de fase de cúbico para tetragonal. Além disso, podem ocorrer reações de desproporcionamento ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$), levando à perda do par redox devido a dissolução de íons de manganês (HUANG et al., 2021; LEE et al., 2020; YI et al., 2023).

Para minimizar a distorção de Jahn-Teller e melhorar o desempenho eletroquímico, várias estratégias têm sido utilizadas, como revestimento com materiais inorgânicos (Al_2O_3) e orgânicos (polipirrol), dopagens e substituições com diferentes metais (Al, Co, Ni), modificação de superfícies, entre outras (LI et al., 2023).

Os cátodos de LiMPO_4 , com $M = \text{Fe, Mn, Co e Ni}$, possuem estruturas cristalinas do tipo olivina. O precursor LiFePO_4 (LFP), ilustrado na **Figura 2.3 (c)**, apresenta uma estrutura ortorrômbica com o grupo espacial $Pnma$. A célula unitária contém quatro unidades de fórmula LiFePO_4 , onde o Li e o Fe estão localizados em posições octaédricas, formando octaedros com o oxigênio. O P está localizado em uma posição tetraédrica formado por fortes ligações com oxigênio (SANGLAY et al., 2022).

O LiFePO_4 é amplamente reconhecido por sua excelente estabilidade de rede, resultado das fortes ligações entre os átomos de oxigênio e os átomos de ferro e fósforo. Isso confere ao material um desempenho superior em ciclos e alta segurança. Por essas características, o LiFePO_4 continua sendo o principal material de cátodo para baterias de íon-lítio (LIBs) em veículos elétricos, devido à sua alta segurança, durabilidade e baixo custo de produção (RAJAMMAL et al., 2023). Contudo, suas fortes ligações covalentes limitam a condutividade eletrônica e iônica, o que resulta em uma densidade de energia inferior em comparação com outros materiais de cátodo (RAJAMMAL et al., 2023; YANG et al., 2020).

Mantendo a capacidade teórica do LFP, mas com o objetivo de aumentar a densidade energética em sistemas de baterias miniaturizadas, outros cátodos da família das olivinas têm atraído atenção significativa, como o LiCoPO_4 (LCP) e o LiNiPO_4 (LNP) com alto potencial de trabalho 4,8 V e 5,2 V vs Li/Li, respectivamente. Além disso, esses materiais apresentam grande potencial de aplicação devido a ampla disponibilidade e menor expansão volumétrica durante os ciclos em relação a outros cátodos como LiMnPO_4 e LiFePO_4 . Porém, por terem altos potenciais de trabalho, a degradação do eletrólito pode ocorrer em seus potenciais redox (TOLGANBEK et al., 2021).

Como outra opção do tipo olivina, os materiais utilizando manganês (LiMnPO_4 - LMP) apresentam uma capacidade específica teórica bem próxima do LFP, 171 mAh g⁻¹ e 170 mAh g⁻¹, respectivamente, possui baixo custo devido a abundância do manganês, é ambientalmente amigável e, como o LFP, é seguro e estável. Além disto, a banda de densidade de estados do par redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ está abaixo da banda do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, resultando em maior tensão de trabalho e, consequentemente maior densidade de energia teórica (YANG et al., 2020).

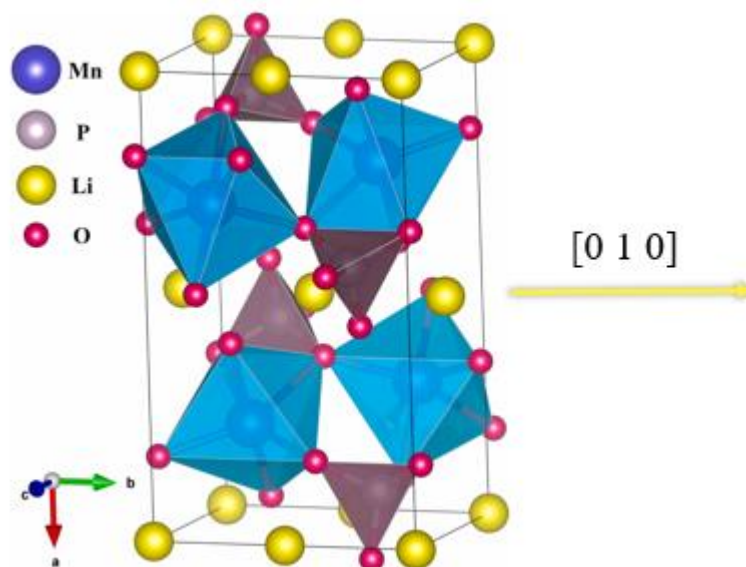
Nesse contexto, entre os três tipos de materiais (em camadas, espinélio e olivina), nota-se que os fosfatos de manganês litiado (LMP) se destacam como candidatos promissores para pesquisas futuras para aplicação em eletrodos de baterias de íons-Li devido às suas propriedades únicas.

2.2 Limitações de baterias de íons Li - Desafios enfrentados pelo LiMnPO_4 como materiais catódicos e estratégias de modificações

As baterias utilizadas em veículos da nova geração precisam alcançar maior densidade de energia e potência, além de um ciclo de vida mais longo, ao mesmo tempo em que os custos de produção devem ser reduzidos. Nesse cenário, os cátodos de olivina de alta tensão surgem como um dos principais focos em sistemas de armazenamento, pois permitem armazenar significativamente mais energia em comparação com os materiais catódicos convencionais e ainda são baratos criando oportunidades promissoras para a produção em larga escala de veículos elétricos (MA et al., 2024; TOLGANBEK et al., 2021).

Apesar das vantagens reportadas dos fosfatos de manganês litiados (LMP), esse tipo de cátodo ainda enfrenta desafios que impedem sua comercialização. O LMP apresenta baixa condutividade eletrônica intrínseca e a difusão de íons dentro do cristal ocorre preferencialmente por via 1D, direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, **Figura 2.4**, diferente dos seus concorrentes de óxido de espinélio e óxido lamelar que promovem a difusão de lítio em 3 dimensões e 2 dimensões, respectivamente (TOLGANBEK et al., 2021). Além disso, tem condutividade iônica significativamente menor (aproximadamente 10^{-10} S/cm) comparado a outros materiais de cátodo comerciais, como LFP (10^{-8} – 10^{-9} S/cm), LiCoO_2 (10^{-4} S/cm) e LiMn_2O_4 (10^{-5} S/cm¹) (ARAVINDAN et al., 2013; LI et al., 2023; XU et al., 2023), e baixa difusão de íons lítio: ($<10^{-16}$ cm²/s) do LiMnPO_4 , 10^{-11} cm²/s LiCoO_2 , 10^{-15} cm²/s LiMn_2O_4 e 10^{-15} para LiFePO_4 (DING et al., 2024; YI et al., 2023).

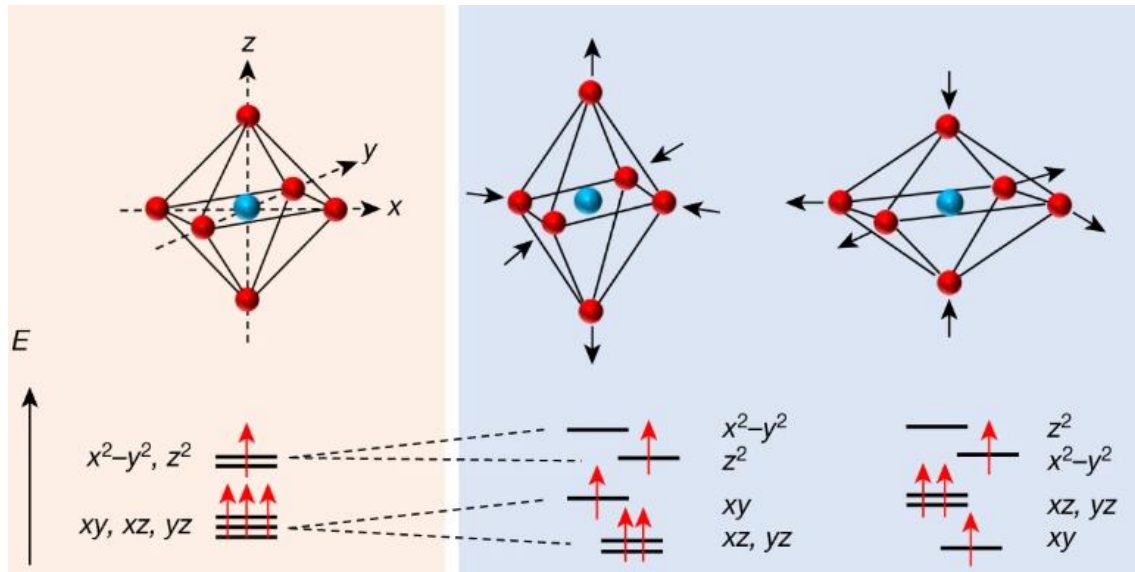
Figura 2.4. Estrutura do cátodo LiMnPO_4 .



Fonte: Adaptada (OUKAHOU et al., 2024)

A baixa condutividade iônica do LiMnPO_4 é atribuído principalmente à distorção de Jahn-Teller que ocorre durante o carregamento, quando ocorre a oxidação parcial do metal de transição, Mn^{2+} para Mn^{3+} . O Mn^{3+} possui um único elétron no orbital e_g Mn^{3+} : $t_{2g}^3 e_g^1$, levando, neste caso uma distorção significativa no octaedro de $\text{Mn}^{3+} \text{O}_6$ **Figura 2.5.** Isso proporciona uma distorção dos canais de difusão de Li e, portanto, dificulta sua difusão na estrutura (KONTJE et al., 2014). Além disso, podem ocorrer reações de desproporcionamento ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$), levando à perda do par redox devido a dissolução de íons de manganês (HUANG et al., 2021; LEE et al., 2020; YI et al., 2023).

Figura 2.5. Representação da distorção Jahn Teller do Mn^{3+} .



Fonte: (KIM et al., 2023)

Para superar essas limitações, pesquisadores têm dedicado esforços significativos para aprimorar o desempenho eletroquímico do LMP. As principais estratégias incluem a redução do tamanho das partículas e o controle da morfologia, o que pode encurtar o caminho de difusão do lítio e aumentar a área de superfície do material ativo, melhorando a *rate capability*. Outra abordagem relevante é a modificação da superfície, vários estudos atribuíram a melhoria de desempenho utilizando o revestimento de carbono, partindo de fontes como ácido cítrico ou glicose misturados com $LiMPO_4$ e calcinados, atuando como uma camada condutora, melhorando a transferência de elétrons e, consequentemente, as propriedades eletroquímicas. Além disso, a dopagem com íons supervalentes de elementos do grupo *d* pode induzir distorções na rede cristalina e enfraquecer as ligações Li-O, promovendo uma maior difusão de lítio e aumentando a condutividade eletrônica. A implementação da estratégia de otimização depende principalmente dos métodos de preparação. Algumas metodologias sintéticas são utilizadas para esse tipo de material, como a coprecipitação, sol-gel, reação de estado sólido, hidrotérmicas/solvotérmicas, assistidas por micro-ondas, pirólise por *spray* e síntese em polióis (KONTJE et al., 2014; LING et al., 2021; WANI; SURESH, 2021).

Entre os diversos métodos de modificação de materiais, a substituição ou dopagens de Mn por outros íons é uma técnica amplamente utilizada para melhorar o desempenho do material através da criação de defeitos. A estabilidade dos materiais pode ser aprimorada melhorando significativamente a condutividade eletrônica e o desempenho eletroquímico do LiMnPO_4 (CHANG et al., 2021; WANI; SURESH, 2021; ZHANG et al., 2019).

Por exemplo, (CHANG et al., 2021) sintetizaram pelo método hidrotermal o LiMnPO_4 dopado com Mg, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$, revestido com carbono e seus resultados mostraram melhoras efetivas na condutividade eletrônica e taxa de difusão de íons lítio. Já ZENG et al., (2024) partiram do material otimizado $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$, uma combinação de ferro e manganês que já apresenta avanço em desempenho eletroquímico, e realizaram a dopagem com Ni, formando o $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4@\text{C}$. Esse cátodo com 5% de Ni obteve uma condutividade elétrica de $9,57 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ e coeficiente de difusão iônica de $3,301 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Substituições com ferro em sítios de manganês são muito estudadas, YANG et al., (2020) testaram diferentes quantidades de Fe na estrutura de olivinas de manganês, com a nomenclatura $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4@\text{C}$, sendo $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,00$. Dentre esses compostos, o $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4@\text{C}$ teve o melhor desempenho eletroquímico, com melhor difusão de íons lítio e uma capacidade específica de 150 mAh/g até 500 ciclos. Outros metais também vêm sendo testados para aperfeiçoamento e desenvolvimento desses materiais, como lantânio (NAG; ROY, 2023), cromo (BIBI et al., 2022) e vanádio (BEDOYA-LORA et al., 2023).

A dopagem com nióbio nas olivinas de manganês ainda não foi relatada na literatura, apenas nos materiais de LiFePO_4 . TENG et al. (2022) estudou a incorporação de Nb_2O_5 em LiFePO_4 , seguindo as razões molares Nb:Fe de 0,25:100, 0,5:100, 0,75:100 e 1,0:100. Os compósitos, rotulados como LFNbPO-0,25, LFNbPO-0,5, LFNbPO-0,75 e LFNbPO-1, foram sintetizados via síntese de estado sólido em altas temperaturas (500° C por 12h). O compósito que resultou em uma maior capacidade de descarga foi o LFNbPO-0,75, com capacidade inicial de 169 mAh/g e melhor condutividade. Além disto, a estrutura cristalina foi mantida durante a carga e descarga, aumentando a estabilidade da estrutura. Em LiMnPO_4 com nióbio, apenas cálculos teóricos foram estudados, como ZHANG et al., (2019) que utilizaram cálculos de teoria funcional da

densidade (DFT) para selecionar dopantes adequados para os fosfatos de manganês litiados, incluindo, Fe, Mg, Ni, V, Nb e Ti. O Nb mostrou-se um dopante promissor, reduzindo a barreira de difusão de íons-Li e inibindo a oxidação de oxigênio.

Das diversas metodologias de síntese utilizadas para produzir materiais do tipo olivinas, as mais empregadas são método do poliol, método sol-gel, método hidrotermal e solvotermal, pirólise de *spray*, coprecipitação e reação de estado sólido (DONG; KOENIG JR., 2020; WANI; SURESH, 2021).

2.3 Métodos sintéticos para materiais de fosfatos litiados

As técnicas de síntese desempenham um papel fundamental no controle do desempenho de materiais catódicos. A capacidade de desempenho desses materiais está diretamente relacionada ao tamanho das partículas, o que pode ser ajustado por meio da escolha de uma rota de síntese adequada. Nos últimos anos, diversas abordagens de síntese de olivina LiMnPO_4 têm sido exploradas. As variações nas propriedades resultantes das diferentes rotas sintéticas surgem principalmente das características de superfície, como morfologia, área específica, porosidade e estado de energia dos átomos de superfície. Os materiais de partida mais comumente usados para a síntese de LiMnPO_4 são Li_2CO_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_3PO_4 , LiH_2PO_4 como fonte de Li, $\text{Mn}(\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, MnO , $\text{Mn}(\text{CO}_3)$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ como fonte de Mn e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, uma mistura de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3PO_4 , P_2O_5 ou $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ como fonte P. No entanto, outros sais precursores também podem ser empregados (LING et al., 2021; WANI; SURESH, 2021).

2.3.1. Método hidrotermal e solvotermal

O termo "hidrotermal" foi utilizado pela primeira vez pelo geólogo escocês Sir Roderick Murchison. Na síntese hidrotérmica, reações químicas ocorrem em água sob alta temperatura (acima de 100°C) e pressão (acima de 1 bar), onde a água desempenha um papel fundamental na transformação dos materiais iniciais no produto. As propriedades dos reagentes, como solubilidade e reatividade em água ou solvente em altas temperaturas e pressões, são fatores essenciais (BHAGYARAJ *et al.*, 2018, p. 27; RAO; BISWAS, 2015, p. 90).

O método hidrotérmico/solvotérmico é uma técnica vantajosa, pois permite obter materiais com morfologia homogênea e controlada, além de ser de baixo custo. Nesse processo hidrotermal, a água atua como meio de reação, no qual os materiais de partida são colocados em uma autoclave revestida de teflon, sendo aquecidos a uma temperatura superior ao ponto de ebulição (100 °C) para gerar pressão de vapor em um sistema fechado (BHAGYARAJ *et al.*, 2018, p. 28; RAO; BISWAS, 2015, p. 91). Esse método é fácil, econômico e eficaz para produzir pós com alta homogeneidade e pureza, sendo uma metodologia muito utilizada para produção de olivinas de fosfatos litiados (LING *et al.*, 2021).

No processo solvotérmico, diversos solventes não aquosos podem ser usados, incluindo etanol, dimetilsulfóxido (DMSO), glicóis como o etilenoglicol, e até acetonitrila. Esses solventes desempenham um papel crucial na nucleação e no crescimento cristalino de materiais, além de influenciar o tamanho e a morfologia das partículas sintetizadas. A escolha adequada do solvente pode melhorar a pureza, cristalinidade e uniformidade dos nanomateriais produzidos. Por exemplo, o etilenoglicol tem sido utilizado devido à sua capacidade de promover a formação de cristais com uma estrutura bem definida e alta pureza, essencial para a produção de materiais com aplicações avançadas, como em baterias e dispositivos eletrônicos (ZHU *et al.*, 2013)

Fatores como temperatura, pressão, tempo de reação, propriedades químicas do solvente, composição química, características dos materiais de partida, aditivos e pH da solução influenciam a morfologia, tamanho e propriedades do material obtido. Os aditivos têm um papel fundamental em controlar a morfologia dos materiais no método solvotérmico. (BHAGYARAJ *et al.*, 2018, p. 29; (RAO; BISWAS, 2015, p. 93).

Das principais vantagens conquistadas com ajuste de solventes, temperatura, tempo de reação, tipo de surfactante e tipo de precursor tem-se: capacidade de sintetizar substâncias instáveis perto do ponto de fusão, sintetizar cristais de alta qualidade e cristalinidade, nanopartículas homogêneas de fácil controle e precisão de tamanho, distribuição e a cristalinidade do produto final (WANI; SURESH, 2021).

2.3.2. Método sol-gel

O método sol-gel é amplamente explorado na preparação de nanomateriais aplicado em várias áreas, como eletrocerâmica, cerâmica de micro-ondas, materiais de contato elétrico, conversão e armazenamento de energia, além de fotocatalisadores. Também é usado para fabricar nanomateriais de eletrodo com capacitância melhorada para supercapacitores (YANG; ZHU; LI, 2023).

Esse método possibilita a síntese de diferentes materiais como óxidos inorgânicos em geral e envolve uma sequência de processos químicos e físicos em meio líquido, como hidrólise, polimerização, secagem e densificação. O nome "sol-gel" vem do aumento característico de viscosidade que ocorre em uma etapa específica do processo. Durante as etapas iniciais, que acontecem na fase líquida, é possível adicionar substâncias ao meio, resultando em uma distribuição uniforme dos dopantes. Após a gelificação, as espécies se tornam fisicamente aprisionadas no material sólido (JASIORSKI et al., 2008).

A síntese sol-gel é uma técnica úmida simples e usada principalmente na preparação de nanocompósitos (majoritariamente óxidos). A técnica envolve a transformação química de um sol para um gel (uma estrutura polimérica tridimensional), e depois para um material sólido de óxido por meio de tratamentos adequados. As etapas desse processo incluem:

1. **Hidrólise:** Um precursor de alcóxido metálico (M-OR) reage com água ou álcool, formando hidróxido metálico.
2. **Policondensação:** Hidróxidos metálicos se ligam por meio de uma reação de condensação, liberando H_2O e $R-OH$. A velocidade desses processos influencia diretamente as características do produto final. Uma hidrólise mais controlada resulta em partículas menores com propriedades únicas.
3. **Gelificação:** Neste estágio, a substância se transforma em um gel rígido, composto de uma rede tridimensional de partículas de óxido sólido, preenchido por um líquido.

4. **Envelhecimento:** Durante o envelhecimento do gel rígido, a policondensação continua expulsando o líquido dos poros e fortalecendo o gel, enquanto a porosidade diminui.
5. **Secagem:** A secagem remove o líquido presente nos poros, reduzindo o volume do gel. Se a secagem é feita em condições supercríticas, o produto resultante é chamado de aerogel; caso contrário, é chamado de xerogel.

Desde 1846, a síntese sol-gel é usada na obtenção de silicatos e, mais recentemente, na produção de sólidos inorgânicos nanoestruturados. Ela permite uma dispersão atômica ou molecular dos reagentes, resultando em materiais de composição homogênea e sendo útil para a síntese de materiais dopados (BHAGYARAJ *et al.*, 2018, p. 25, 258; RAO; BISWAS, 2015, p. 81)

Apesar das suas vantagens, por ser um método simples, permite pequenas quantidades de dopantes, confiável e reprodutível, como desvantagem, tem-se o tempo de síntese demorado e um valor relativamente alto em escala industrial (WANI; SURESH, 2021).

2.3.3. Método do poliol

O método do poliol é um processo de múltiplas etapas amplamente utilizado na síntese de olivinas nanoestruturadas, especialmente LiFePO_4 . Esse processo envolve a redução de compostos inorgânicos em polióis líquidos aquecidos até seu ponto de ebulição, no qual o poliol, um composto orgânico (como 1,2-dióis e éter-glicóis), atua simultaneamente como solvente para o precursor sólido e agente redutor. A alta viscosidade do meio promove um regime de difusão controlada, o que resulta em estruturas com cristalinidade, tamanho e morfologia bem definidas. Na primeira etapa, o poliol age como solvente, combustível, fonte de carbono, agente redutor e agente de cobertura. Na etapa seguinte, o combustível, de baixo custo e altamente inflamável, sustenta o processo de combustão. A energia liberada nessa combustão é crucial para a decomposição térmica dos precursores e para a nucleação e crescimento das partículas na terceira etapa. Na etapa final, a carbonização do poliol em altas temperaturas gera nanopartículas revestidas de carbono (MATHEW *et al.*, 2014). Esse método possibilita a

obtenção de partículas cristalinas, mas apresenta baixo rendimento, requer longo tempo de síntese e possui alto custo (WANI; SURESH, 2021).

2.3.4. Pirólise de spray

A pirólise por *spray* é um processo no qual um filme fino é depositado pela pulverização de uma solução sobre uma superfície aquecida, na qual os componentes reagem para formar um composto químico. Gotas são produzidas por nebulizadores a partir de soluções pré-misturadas e, em seguida, enviadas para fornos de alta temperatura, ocorrendo uma série de processos físicos e químicos, como vaporização do solvente, precipitação e decomposição, para produzir os materiais desejados (DONG; KOENIG JR., 2020). Os reagentes químicos são escolhidos de forma que os produtos indesejados sejam voláteis na temperatura de deposição, escapando na forma de vapores. A reação pirolítica fornece energia térmica para decomposição e subsequente recombinação das espécies e sinterização e recristalização dos cristalitos (MATHEW et al., 2014).

As etapas de fabricação incluem: (i) dissolução dos precursores inorgânicos (materiais iniciais) em um solvente adequado para obter a solução líquida; (ii) geração de uma névoa a partir dessa solução usando um atomizador ultrassônico; (iii) uso de um gás de arraste para transportar a névoa para uma câmara pré-aquecida; (iv) vaporização das gotículas na câmara e captura com um filtro, promovendo sua decomposição para formar os respectivos materiais; e (v) redução seletiva para produzir os materiais metálicos correspondentes. (BHAGYARAJ *et al.*, 2018, p. 42).

Estudos extensivos sobre a pirólise por *spray* levaram ao desenvolvimento de vários óxidos metálicos, incluindo óxido de índio (In_2O_3), óxido de zinco (ZnO), microsferas de óxido de ferro, óxido de cério dopado com gadolínio (Gd-doped CeO_2), óxido de tungstênio cobalto (CoWO_4), óxido de cádmio dopado com alumínio (Al-doped CdO), alumina (Al_2O_3), óxido de cobalto (Co_3O_4), óxido de cobre (CuO) e óxido de níquel (NiO) (BHAGYARAJ *et al.*, 2018, p. 42). Esses materiais foram sintetizados devido às suas diversas aplicações em áreas como eletrônica, catálise e armazenamento de energia (BHAGYARAJ *et al.*, 2018, p. 42)

2.3.5. Síntese por coprecipitação

No processo de coprecipitação, cátions metálicos de um meio comum são precipitados, geralmente na forma de hidróxidos, carbonatos, oxalatos ou citratos e, posteriormente, calcinados a baixas temperaturas para obter pós de partículas reduzidas. Essa técnica é amplamente usada para produzir componentes de olivina para materiais ativos de baterias de íons de lítio, utilizando precursores metálicos como hidróxidos, oxalatos e carbonatos de metais de transição e agentes precipitantes como hidróxido de amônio, oxalato de amônio, amônia, persulfato de amônio, ácido oxálico e ácido cítrico (DONG; KOENIG JR., 2020).

Por ser um método relativamente simples e direto, a coprecipitação se destaca na produção de precursores homogêneos em escala atômica e evita etapas complexas, como moagem, prensagem e ciclos de aquecimento típicos dos métodos de estado sólido. Durante o processo, ao se misturar os reagentes, a reação é iniciada, e fatores como a concentração, a ordem de adição, a temperatura do processo, o pH da solução e os surfactantes influenciam diretamente nas características do produto. Ao atingir supersaturação, ocorre nucleação espontânea, seguida pelo crescimento das partículas (BHAGYARAJ *et al.*, 2018, p. 123).

Apesar de suas vantagens, a coprecipitação enfrenta alguns desafios. Em ambiente oxidativo, o Mn^{2+} pode ser oxidado para Mn^{3+} e Mn^{4+} , formando impurezas como $MnOOH$ e MnO_2 . Para evitar essas impurezas, o processo deve ser conduzido em atmosfera inerte, o que aumenta sua complexidade. Além disso, a reprodutibilidade das morfologias das partículas pode ser baixa devido à sensibilidade do processo às condições da solução. Por fim, a presença de subprodutos pode gerar contaminação, e fatores operacionais como velocidade de agitação, exposição à luz e limpeza dos recipientes podem impactar a qualidade do nanomaterial produzido. Este método de síntese é utilizado para sintetização de uma variedade de óxidos metálicos e também é empregado para olivina de fosfatos litiados (DONG; KOENIG JR., 2020) BHAGYARAJ *et al.*, 2018, p. 123)

2.3.6. Síntese do estado sólido

O método de síntese de estado sólido é um método muito antigo e comumente relatado na literatura para produção de materiais ativos de baterias. A maior vantagem é a facilidade em alcançar uma boa relação de metais de transição e inserção de lítio. O uso

da reação em estado sólido para sintetizar óxidos de metais de transição de inserção de íons de Li como materiais de cátodo em baterias recarregáveis de íons de lítio remonta pelo menos à década de 1980, e todos os materiais de cátodo mais conhecidos, incluindo a fase em camadas LiCoO_2 , a fase espinélio LiMn_2O_4 e a fase olivina LiFePO_4 , foram primeiramente sintetizados utilizando reações em estado sólido (DONG; KOENIG JR., 2020).

Os sólidos reagem quimicamente na ausência de solvente e produzem produtos estáveis. No entanto, as reações entre sólidos não são viáveis em temperatura ambiente. Para o método de reação em estado sólido é desejável uma configuração em alta temperatura e pressão. É um método de síntese convencional, que geralmente envolve um tratamento de aquecimento em duas etapas, incluindo o primeiro tratamento em uma faixa de temperatura de 300 a 400 °C para promover a decomposição de precursores e a formação de compostos intermediários. Nessa temperatura, as reações de decomposição de sais e a formação de fases iniciais podem ocorrer, mas ainda sem atingir a formação completa do material desejado, posteriormente, entre 600 °C e 800 °C. Nesta faixa, reações químicas prosseguem para formar a fase final desejada. No entanto, procedimentos de tempo mais longo para moagem e calcinação repetidas causam a formação de partículas maiores com cristalinidade e pureza de fase inferiores, o que diminui o desempenho eletroquímico. Como resultado, obtêm-se materiais com desempenho eletroquímico inferior, incluindo menores capacidades e maiores polarizações nas células, por isso, poucos trabalhos foram relatados sobre LiMnPO_4 obtido pela técnica de estado sólido (WANI; SURESH, 2021).

2.4 Supercapacitores

Devido ao processo de armazenamento das baterias ocorrer por meio de reações de oxirredução intensas no interior do material, estas reações tendem a ser mais lentas e demandam um tempo maior para se completarem. Dessa forma, embora a principal vantagem das baterias seja a alta densidade de energia, sua densidade de potência — ou seja, a quantidade de energia liberada em um curto intervalo de tempo — é limitada. Dessa maneira, parece improvável que as tecnologias atuais de íons de lítio consigam atender de maneira satisfatória às necessidades de armazenamento para transporte e outras aplicações móveis no futuro. Em resposta a essas limitações, novas tecnologias de sistemas de armazenamento de energia estão emergindo. Entre elas, destacam-se os

supercapacitores híbridos, que serão abordados no próximo tópico e que, de maneira geral, combinam alta densidade de corrente com grandes capacidades de potência, oferecendo uma alternativa promissora neste cenário (ABBAS et al., 2020). Para uma melhor compreensão, primeiramente será apresentado o mecanismo de armazenamento de energia em supercapacitores.

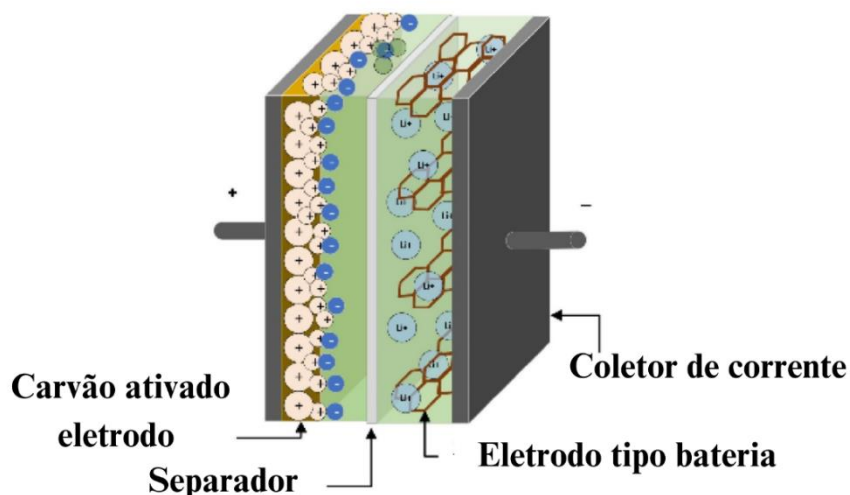
No século XIX, a compreensão da eletricidade avançou significativamente, especialmente a nível molecular. Esse progresso começou com os estudos de Michael Faraday e foi aprofundado, mais tarde, por J.J. Thomson e Robert Millikan, em seus trabalhos sobre os elétrons. Um marco importante nessa evolução foi a invenção de um dispositivo eletrônico chamado jarra de Leyden, criado por Pieter van Musschenbroek. Ele descobriu o princípio de separação e armazenamento de carga, tornando-se o precursor dos capacitores modernos. Inicialmente, esse dispositivo era conhecido como "condensador", termo que evoluiu para "capacitor" (CZAGANY et al., 2024).

Capacitores são dispositivos que armazenam energia por meio de um processo eletrostático: o acúmulo de cargas elétricas em dois condutores, separados por um material isolante chamado dielétrico. Quando um campo elétrico é aplicado a um dielétrico, ele se polariza, resultando no acúmulo de cargas positivas e negativas iguais em suas superfícies opostas. Essa polarização permite que a energia seja armazenada no interior do dielétrico sob a forma de um campo elétrico. O processo de armazenamento e liberação de energia em materiais dielétricos pode ser compreendido por meio do conceito de deslocamento elétrico. Em outras palavras, as partículas de carga positiva e negativa se deslocam em direções opostas, criando uma separação de carga. Quando o campo elétrico é removido, ocorre a despolarização, fazendo com que as partículas retornem à sua posição original, restaurando o equilíbrio e, eventualmente, liberando a energia armazenada (LIU et al., 2024).

Os supercapacitores (SCs) são uma classe de capacitores em que o armazenamento de energia é baseado em processos físicos eletrostáticos de carga e descarga na interface eletrodo/eletrólito (**Figura 2.6**) (XIA et al., 2021). O primeiro conceito de dupla camada elétrica (EDL) foi proposto por Helmholtz no século 19. Com base no modelo, cargas opostas são colocadas em camadas na interface eletrodo/eletrólito, separadas por apenas uma distância atômica, de forma semelhante a um capacitor convencional de duas placas (CZAGANY et al., 2024). A dupla camada eletrostática iônica dos SCs, formada pelos

eletrodos carbonáceos de elevada área superficial aumenta a capacitância (capacidade máxima de armazenamento de carga armazenada em cada eletrodo por uma dada tensão) desses materiais na ordem de 10^3 em comparação com os capacitores comuns (MUZAFFAR et al., 2019).

Figura 2.6. Esquema de um supercapacitor de dupla camada elétrica.



Fonte: Adaptado de (DISSANAYAKE; KULARATNA-ABEYWARDANA, 2024).

O armazenamento de carga em materiais de alta área superficial, nos quais as cargas estão separadas por distâncias extremamente pequenas, na ordem de nanômetros, resulta em uma boa capacitância específica e ciclabilidade. Supercapacitores apresentam diversas vantagens, como alta sustentabilidade ambiental, longa vida útil, operação eficiente em uma ampla faixa de temperaturas e a capacidade de manter a carga mesmo sob a aplicação de grandes correntes. Esses dispositivos são amplamente utilizados em áreas como eletrônicos de consumo, medidores inteligentes e sistemas de transporte, devido à sua confiabilidade e desempenho superior. (KUMAR et al., 2022)

De maneira simplificada, após aplicar uma tensão durante o carregamento dos SCs, há uma polarização de cargas nos eletrodos positivo e negativo, provocando uma concentração local de íons na superfície do eletrodo e adsorção eletrostática reversível de íons do eletrólito no material ativo do eletrodo. Assim duas camadas de cargas opostas (dupla camada elétrica) são formadas simultaneamente, com uma distância igual a

distância atômica na interface eletrodo/eletrólito, sob uma tensão específica. (MUZAFFAR et al., 2019; XIA et al., 2021; ZHAI et al., 2022).

Normalmente, os SCs podem ser classificados em três categorias de acordo com o mecanismo de funcionamento: supercapacitores ou capacitores de dupla camada elétrica (*electrical double-layer capacitors* - EDLCs), pseudocapacitores (PCs) e supercapacitores híbridos (*hybrid-supercapacitors* - HSCs) (ABBAS et al., 2020).

Os EDLCs são os SCs cujo mecanismo de armazenamento se dá por processos eletrostáticos. Os eletrodos desses dispositivos são tipicamente constituídos de materiais à base de carbono devido à sua baixa resistência elétrica e alta área superficial, sendo um parâmetro crucial que influencia diretamente a capacitância, como demonstrado na equação 4. Entre os materiais de eletrodo de carbono, o carvão ativado destaca-se como o mais amplamente utilizado comercialmente, devido ao seu baixo custo e boa eficiência energética (GAO et al., 2023; ZHAI et al., 2022). Esses sistemas possuem boa aplicabilidade por suas propriedades de alta densidade de potência, vida útil longa e boa retenção de capacitância ao longo dos ciclos. Porém, sua baixa densidade de energia, comparada com as baterias, os torna difícil de satisfazer os requisitos para dispositivos portáteis, levando ao desenvolvimento dos pseudocapacitores e dos supercapacitores híbridos (ABBAS et al., 2020; SUN; LUO; LI, 2022).

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (\text{equação 4})$$

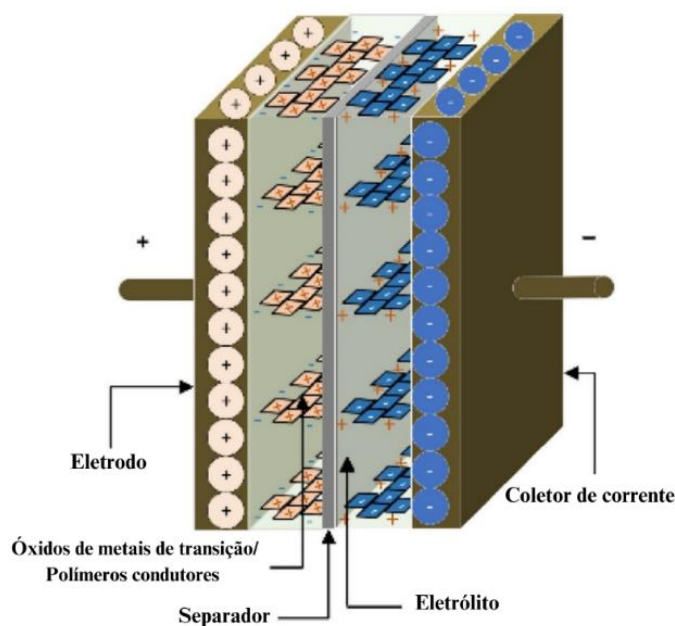
Equação 4, sendo C a capacitância, A área superficial, d é a separação dos eletrodos e ϵ é a permissividade do dielétrico ocupando o espaço entre os eletrodos.

Os pseudocapacitores (**Figura 2.7**) se diferenciam dos EDCLs pela presença de reações de oxirredução, que acontecem de maneira reversível na superfície dos materiais ativos presentes nos eletrodos, adicionalmente a formação da dupla camada elétrica. Alguns dos processos faradaicos que ocorrem nos materiais pseudocapacitivos se diferenciam daqueles que ocorrem nos materiais de baterias por serem processos de oxirredução superficiais e não ocorrerem no *bulk* do material, como nas baterias (MUZAFFAR et al., 2019). Já, outros sistemas pseudocapacitivos podem apresentar processos faradaicos no *bulk* do material entretanto, sua principal diferença, em relação as baterias é o fato desses processos não serem limitados pela difusão de lítio, devido a

sua alta área superficial (FLEISCHMANN et al., 2020). Ao analisar os materiais usados em pseudocapacitores, percebe-se que esses dispositivos apresentam características “intermediárias” entre os supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC) e as baterias. Os pseudocapacitores oferecem maior capacitância e densidade de energia em comparação aos EDLC, devido às reações de adsorção/desorção de íons, também chamadas de reações tensoativas. Além disso, esses dispositivos têm uma taxa de descarga de energia muito mais rápida do que as baterias, o que os torna especialmente eficazes em aplicações que exigem altas correntes de descarga rápidas. (DISSANAYAKE; KULARATNA-ABEYWARDANA, 2024).

Os compostos mais utilizados como material ativo em pseudocapacitores são óxidos de metais de transição, como MnO_2 e RuO_2 , carbono dopado com metal e polímeros condutores, como a polianilina (MUZAFFAR et al., 2019).

Figura 2.7. Esquema de um pseudocapacitor.

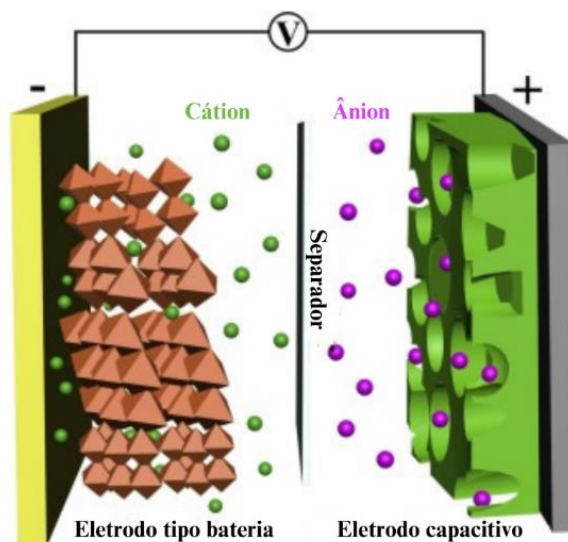


Fonte: Adaptado de (DISSANAYAKE; KULARATNA-ABEYWARDANA, 2024).

Por fim, a necessidade atual de suprir a lacuna entre densidade de energia e potências dos supercapacitores e baterias, levou ao desenvolvimento dos supercapacitores híbridos (HSCs). Esses sistemas são constituídos de mecanismos distintos de armazenamento de energia, como processos capacitivos e faradaicos em eletrodos distintos (**Figura 2.8**) (KUMAR et al., 2022). No eletrodo tipo EDLC, mantêm-se os

materiais de carbono como principais alternativas e no eletrodo com processos faradaicos podem ser empregados materiais do tipo baterias ou pseudocapacitivos, como óxidos metálicos, hidróxidos, fosfatos, entre outros (HOW et al., 2022; KUMAR et al., 2022).

Figura 2.8. Supercapacitor híbrido (HSC), material tipo bateria de óxido metálico e carvão ativo como material tipo EDLC.



Fonte: Adaptado de (LIU et al., 2020)

A configuração dos supercapacitores híbridos (HSCs) depende fortemente dos materiais de eletrodo utilizados, e as combinações desses materiais podem resultar em sistemas com características distintas. Uma possibilidade é utilizar um eletrodo positivo com materiais pseudocapacitivos e um eletrodo negativo composto por materiais carbonáceos, que são típicos dos supercapacitores de dupla camada elétrica (EDLC). Outra opção envolve a incorporação de materiais pseudocapacitivos, como polímeros condutores ou óxidos metálicos, aos eletrodos carbonáceos. Além disso, é possível combinar materiais de inserção de íons de lítio no eletrodo positivo, semelhantes aos utilizados em baterias de íons-Li, enquanto o eletrodo negativo pode ser capacitivo, tipicamente encontrado em EDLCs. Essas diferentes combinações permitem otimizar o desempenho dos HSCs para diversas aplicações.(PERSHAANAA et al., 2022).

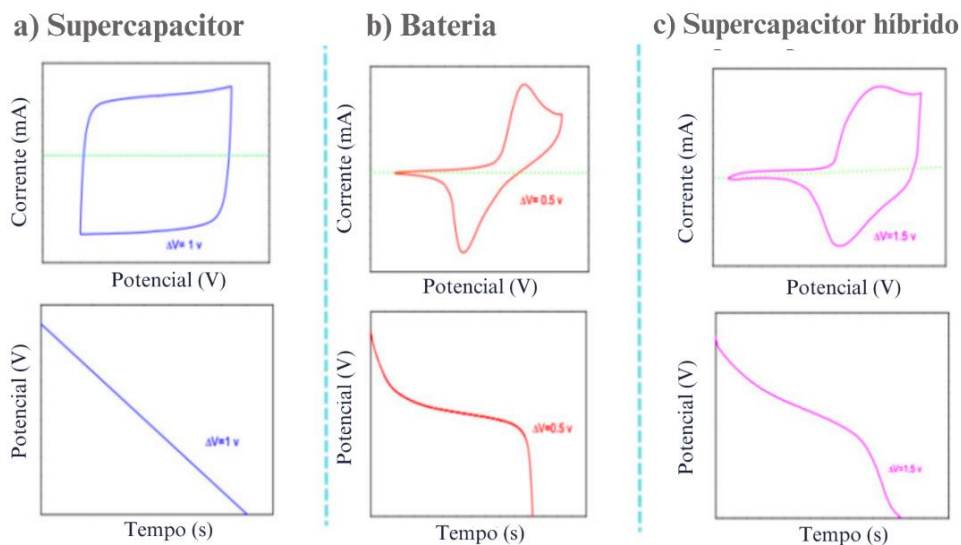
Além dos eletrodos, o dispositivo inclui um eletrólito e um separador, que evita o curto-circuito entre os eletrodos. O eletrólito é crucial para a condução de carga no sistema. Entre os tipos mais comuns, os eletrólitos aquosos se destacam por sua alta condutividade iônica, serem atóxicos, não inflamáveis e econômicos. Porém, sua

limitação reside na baixa janela de potencial, de até 1,2 V. Em contrapartida, os eletrólitos orgânicos possuem uma janela de potencial maior, chegando a 2 V, mas são mais caros, tóxicos e inflamáveis. Uma alternativa promissora são os líquidos iônicos, que são não voláteis, extremamente estáveis e oferecem uma ampla janela de tensão, superior a 4 V, entretanto apresentam um alto custo. Por fim, os eletrólitos poliméricos em gel são frequentemente utilizados na fabricação de supercapacitores híbridos flexíveis. Esses eletrólitos poliméricos eliminam a necessidade de separadores e minimizam o risco de vazamento, sendo uma opção vantajosa em aplicações específicas (DOS SANTOS JUNIOR et al., 2023; DU et al., 2023).

Para detalhar esses sistemas, de acordo com seu tipo de armazenamento, o comportamento eletroquímico é analisado por medições com dois ou três eletrodos, utilizando técnicas como voltametria cíclica (VC), curvas de carga e descarga galvanostática (CDG) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (BANERJEE et al., 2020).

Na técnica de voltametria cíclica, uma varredura cíclica é aplicada em uma faixa de potencial, fornecendo as respostas em corrente. Nos SCs, **Figura 2.9 (a)**, observa-se um comportamento do tipo caixa, com corrente capacitiva constante quando o potencial é aplicado. Já nas baterias, observam-se picos de corrente referente às reações de oxirredução do material, sendo a curva anódica a curva superior e a curva catódica a inferior, **Figura 2.9 (b)**. Por fim, nos HSCs, ao utilizar a medida de dois eletrodos, nota-se a mistura desses dois processos, como representada na **Figura 2.9 (c)**. Na CDG, aplica-se uma corrente e a resposta é dada em potencial em função do tempo. Nos SCs, essa resposta, geralmente, é representada por uma inclinação constante referente à rápida carga e descarga, enquanto nas baterias são observados platôs de carga/descarga em tensão constante devidos aos processos faradáicos nos eletrodos. Nos HSCs, uma combinação desses dois processos é observada (BANERJEE et al., 2020; DU et al., 2023; KUMAR et al., 2022).

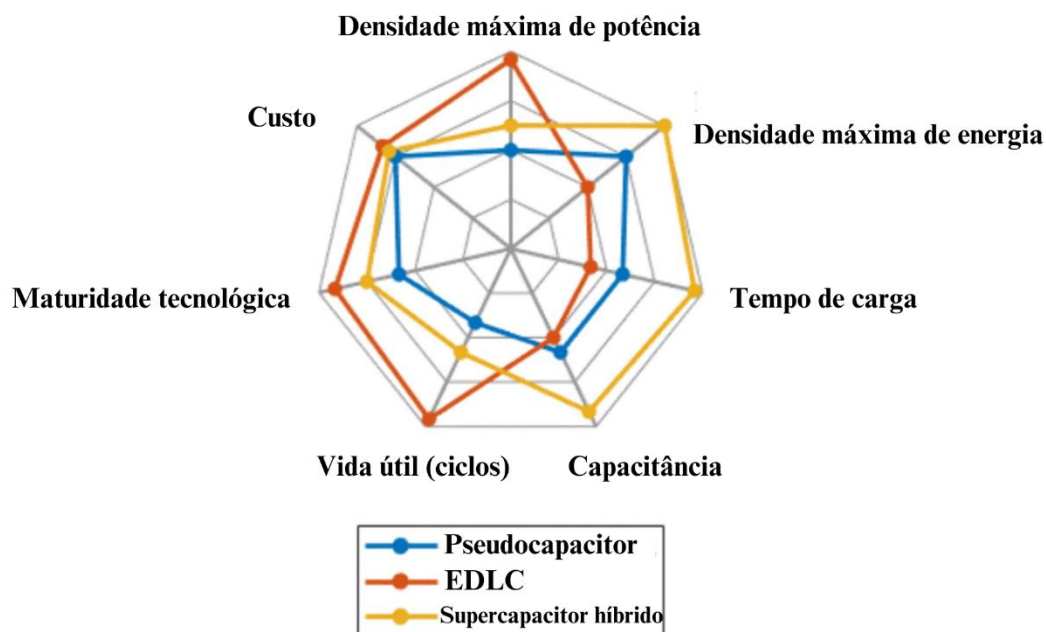
Figura 2.9 Voltametria cíclica e carga e descarga galvanostática característico de baterias, supercapacitores e supercapacitores híbridos.



Fonte: (DU et al., 2023)

A **Figura 2.10** compara as principais características desses três sistemas, sendo os HSCs os mais promissores entre os dispositivos comparados, por possuírem maior densidade de energia, capacitância, uma boa vida útil e preço compatível e competitivo para o mercado. Algumas das motivações adicionais, por trás do desenvolvimento de sistemas híbridos, incluem excelente ciclabilidade, cinética de reação aprimorada e exibição de densidades de potência excepcionais. À medida que os ajustes são feitos e a maturidade tecnológica avança com as pesquisas, o processo de industrialização desses desenvolvimentos também evolui gradualmente.(DISSANAYAKE; KULARATNA-ABEYWARDANA, 2024) .

Figura 2.10. Comparações entre as principais características dos tipos de supercapacitores.



Fonte: Adaptado (DISSANAYAKE; KULARATNA-ABEYWARDANA, 2024).

Para aprimorar o desempenho dos HSCs, visando aumentar seus valores de densidade de energia e densidade de potência e elevar sua vida útil, o entendimento sobre o *design* dos materiais do tipo bateria é crucial (KUMAR et al., 2022). Dentre os dispositivos de maior destaque atualmente está aquele que utiliza um eletrodo com mecanismo de armazenamento capacitivo e outro eletrodo com material de inserção de lítio, com armazenamento do tipo faradaico.

2.5 Supercapacitores híbridos do tipo baterias de íons-Li

Os HSCs do tipo bateria de íons-Li (*Lithium Hybrid supercapacitors* -Li-HSCs) têm evoluído significativamente e amplamente estudados, especialmente para o uso em novos veículos elétricos. Esta tecnologia oferece diversas vantagens, como segurança, tempo de carregamento rápido, tamanho compacto, leveza e, principalmente, baixo custo, o que atrai muitos consumidores (AHSAN et al., 2022).

A concepção original do design dos HSCs foi desenvolvida em meados da década de 1990, com a proposta de um dispositivo utilizando materiais de carbono e óxido de níquel como eletrodos, resultando em uma melhoria de capacidade de 8 a 10 vezes em comparação com os capacitores de dupla camada convencionais. Esse protótipo

estabeleceu a estrutura básica para a construção de dispositivos HSC. Ambos os eletrodos, tanto o de bateria quanto o capacitivo, podem ser utilizados como eletrodo negativo ou positivo (LIU et al., 2020).

Para superar as limitações de desempenho eletroquímico dos HSCs e alcançar um armazenamento de energia com alta taxa e longa vida útil, o principal desafio é acelerar a cinética do eletrodo do tipo bateria e alinhá-la com o comportamento do eletrodo capacitivo. Durante o processo eletroquímico, o eletrodo do tipo bateria armazena energia por meio de transferências de carga faradaicas, enquanto o eletrodo capacitivo equilibra as cargas por eletrossorção de íons na superfície do material ativo, como o carvão ativado. Então, durante o carregamento, os íons de lítio podem ser desintercalado ou desorvidos do eletrodo positivo (depende do tipo de material) e liberados no eletrólito, enquanto, simultaneamente, os íons de lítio no eletrólito são adsorvidos/inseridos no eletrodo negativo, mantendo uma concentração constante de íons no eletrólito. O eletrólito não serve como um componente ativo, mas apenas como um transportador de íons. Esses dois processos eletroquímicos — faradaicos e não faradaicos — ocorrem simultaneamente no dispositivo. O eletrodo de bateria, que realiza reações redox bem definidas, serve como fonte de energia, embora tenha limitações na *rate capability* e na vida útil. Por outro lado, o eletrodo capacitivo, que não envolve transferências de carga faradaicas, armazena energia apenas na superfície na forma de dupla camada elétrica. Isso permite uma resposta rápida às mudanças de potencial, sendo responsável pela entrega instantânea de energia (LIU et al., 2020, 2024).

Alguns tipos desses dispositivos híbridos já foram relatados na literatura, com diferentes metodologias e sistemas. Por exemplo, a síntese hidrotermal para preparação do material Li_xMnO_2 como eletrodo positivo, utilizando carvão ativado (CA) como eletrodo negativo e eletrólito aquoso de Li_2SO_4 1 mol/L (CHEN et al., 2019); células montadas com cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM), CA como eletrodo negativo e eletrólito orgânico de 1 mol/L LiPF_6 (HAGEN et al., 2019); sistemas formado de fosfatos litiados de ferro (LiFePO_4) com eletrólito aquoso de Li_2SO_4 1 mol/L e óxido de grafeno reduzido (rGO) como ânodo (GAO et al., 2019); $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ utilizado como eletrodo positivo tendo um carbono mesoporoso (MESO) como eletrodo negativo e líquido iônico como eletrólito (DOS SANTOS JUNIOR et al., 2023); óxido espínlio de LiMn_2O_4 como cátodo e ânodo composto de CA, como eletrólito aquoso, 5 mol/L LiNO_3 (XIANG et al.,

2021), supercapacitor híbrido de íons de lítio composto por VOPO₄ CNTs encapsulados (CNT-VOPO₄) como eletrodo capacitivo, eletrodo tipo bateria de V₂O₅ e um eletrólito de 1 mol/L LiPF₆ em carbonato de etileno/carbonato de dimetilo (CE/DMC) (KEUM et al., 2022)(KEUM et al., 2022); Células completas otimizadas com um carbono mesoporoso como eletrodo capacitivo, eletrólito de 1 mol/L de lítio bis(trifluorosulfonil)imida (LiTFSI)/1-etil-3-metilimidazólio bis(trifluorometano)sulfonamida (EMITFSI) e supercapacitor híbrido de íons de lítio de alto desempenho baseado em LiMn₂O₄ (DOS SANTOS JUNIOR et al., 2019) . Entre outros exemplos que abordam a versatilidade e o potencial desses tipos de sistemas eletroquímicos.

3. Objetivo

O objetivo deste trabalho é a síntese, caracterização estrutural e eletroquímica de olivinas de manganês, LiMnPO₄ com substituições de Mn por diferentes porcentagens de nióbio, para possível aplicação como material ativo em eletrodo de supercapacitores híbridos de íons-Li.

Como objetivos específicos, tem-se:

1. Sintetizar o material LiMnPO₄ pelo método solvotermal e estudar o efeito da substituição de Mn por Nb na estrutura do material;
2. Avaliar as alterações eletroquímicas nas olivinas pelas substituições de Mn por Nb utilizando técnicas de voltametria cíclica, carga e descarga eletroquímica e espectroscopia de impedância eletroquímica;
3. Verificar a viabilidade de aplicação dos materiais sintetizados em Li-HSCs;

4. Metodologia

4.1 Sínteses do material $Li_xNb_yMn_{1-y}PO_4$

O material do tipo olivina foi sintetizado pelo método solvotermal em solvente constituído de glicerol e água (1:1 v/v) seguindo a metodologia descrita na literatura com modificações (DOS SANTOS JUNIOR et al., 2023; MA et al., 2014b). Primeiramente, hidróxido de lítio LiOH.H₂O (Sigma-Aldrich, 98 %), juntamente com ácido fosfórico (Sigma-Aldrich, 85% m/m) foi dissolvido em 10 mL do solvente binário de glicerol e

água, em seguida foram adicionados 10mL de uma solução de glicerol e água (1:1 v/v) contendo sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) e óxido de nióbio (Nb_2O_5 - Sigma-Aldrich), seguindo a proporção molar de 3:1:1 ($\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Nb}):\text{PO}_4$). O sistema foi mantido em agitação por 30 min e aquecido à 180°C , por 12 horas em autoclave. O precipitado foi lavado diversas vezes com água e etanol, centrifugado e seco em estufa a 80°C por 48 horas. As substituições com Nb seguiu as seguintes proporções Mn:Nb, 1,00:0,00 (LMP); 0,99:0,01(Nb1); 0,98:0,02 (Nb2); 0,95:0,05 (Nb5); 0,90:0,10 (Nb10); 0,80:0,20 (Nb20); 0,50:0,50 (Nb50).

A olivina foi revestida com carbono dispersando o material em etanol e água (1:1) com a dissolução de sacarose em 50% em peso, a dispersão foi realizada em ultrassom de ponteira (Sonicador Sonics Vibra-cell) e posteriormente o material foi calcinado a 550°C por 3 horas em atmosfera de nitrogênio.

4.2 Caracterização dos materiais sintetizados

Os materiais sintetizados foram caracterizados por várias técnicas para assegurar a obtenção e análise de suas propriedades. A estrutura cristalina foi observada por difração de raios X (DRX) (D8 DISCOVER (BRUKER)) com radiação- $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação angular de $10\text{--}90^\circ$ (2θ). Os difratogramas de raios X foram obtidos para os materiais antes e após a adição da camada de carbono. As características estruturais foram avaliadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) (Espectrofotômetro FT-IR Varian 660-IR) e espectroscopia Raman, foi utilizado o espectrômetro Micro Raman InVia da Renishaw, laser de argônio (514,0 nm) e objetiva de $100\times$ ($\text{NA} = 0,75$), que corresponde a um ponto de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de diâmetro e 1 cm^{-1} resolução espectral. As potências utilizadas nos espalhamentos Raman não excederam $1,6 \text{ mW}$, na faixa espectral de 900 a 1800 cm^{-1} . A avaliação morfológica foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL – JSM-6010LA) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Zeis EM 109).

4.3 Caracterização eletroquímica

Para preparar o eletrodo, o material ativo, $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$, foi misturado com *carbon black* e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (proporção em massa de 80%, 10% e 10% respectivamente) em N-metilpirrolidona (NMP), formando uma pasta, que então foi

espalhada em um tarugo de grafite (coletor de corrente). Os eletrodos foram secos a 80°C *overnight*.

As propriedades eletroquímicas foram avaliadas em células de três eletrodos, em potenciostato BIOLOGIC SP300 com medidas de carga e descarga galvanostática, voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando células em forma de T, referência Ag/AgCl 3,5 mol/L, membranas de fibra de vidro como separadores e eletrólito de Li₂SO₄ 1mol/L.

A voltametria foi conduzida nas velocidades de varreduras de 10 mV/s, 7,5 mV/s, 5 mV/s, 2,5 mV/s, 1 mV/s nos intervalos de -0,3 a 1,0 V *vs* Ag/AgCl. A carga e descarga galvanostática foram realizadas no mesmo intervalo de potencial para as densidades de corrente de J= 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 e 1,5 A/g e os espectros de impedância eletroquímica foram medidos para os materiais Nb₂C e LMPC no potencial de meia onda no intervalo de frequência de 50 MHz e 6mHz.

A ciclagem foi realizada para o material nomeado de Nb₂C, nos intervalos de potência de -0,3 a 1,0 V *vs* Ag/AgCl na densidade de corrente de 1 A/g e foram analisados 6000 ciclos.

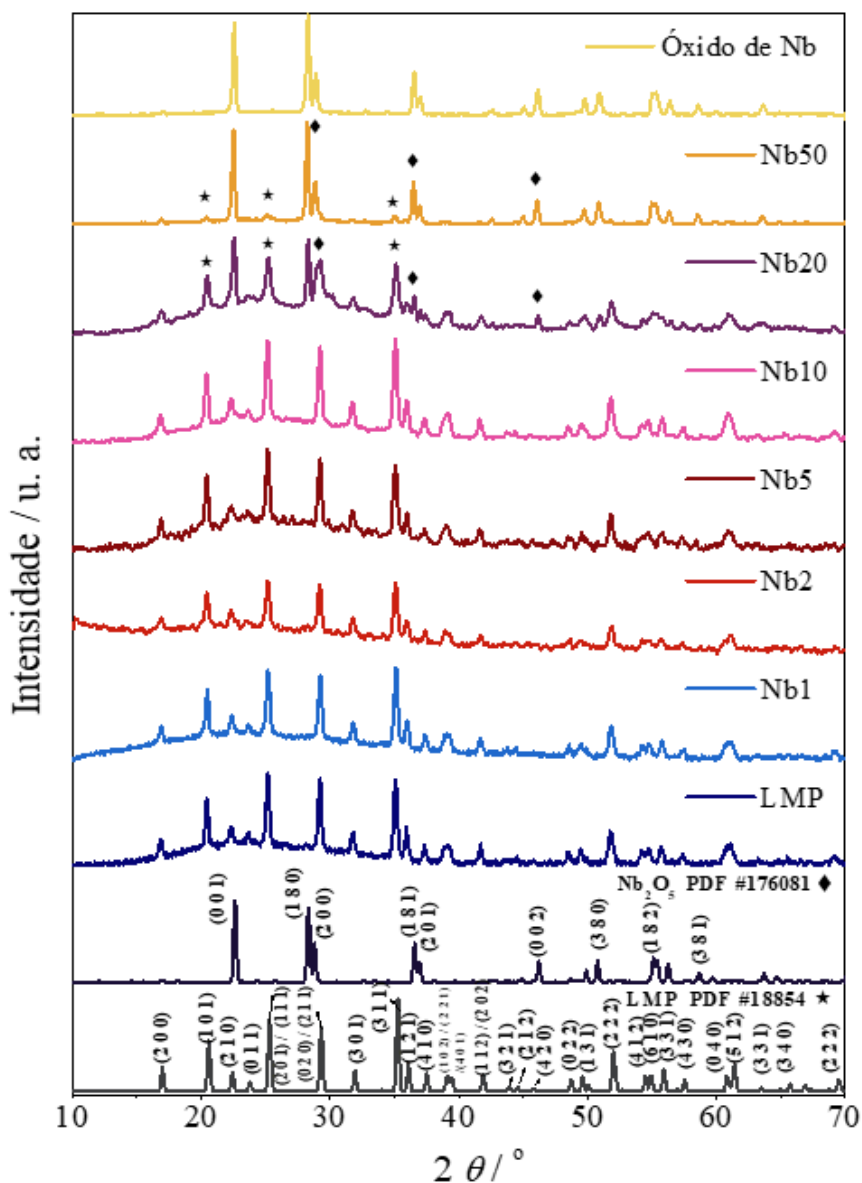
5. Resultados e Discussão

5.1 Difratometria de Raio X

A metodologia de síntese solvotermal utilizando o solvente binário, glicerol e água, 1:1, v/v, baseado em (MA et al., 2014) foi utilizada para a produção desses novos materiais por desempenhar um papel fundamental na morfologia e tamanho de partículas. Se é sabido que a metodologia utilizada leva a formação de nanopartículas de prismas retangulares com um encurtamento do eixo no plano (0 1 0), o qual corresponde ao caminho preferencial de difusão de íons lítio no material (MA et al., 2014).

A fase estrutural dos materiais foi analisada por difração de raio X (DRX), essa técnica amplamente utilizada para caracterização de materiais sólidos foi realizada para a olivina de manganês (LMP) e as substituições por nióbio, nas proporções em porcentagem molar de Mn:Nb de 99:01 (Nb1); 98:02 (Nb2); 95:05 (Nb5); 90:10 (Nb10); 80:20 (Nb20); 50:50 (Nb50).

Figura 5.1. Difratogramas de DRX para LMP, Nb1, Nb2, Nb5, Nb10, Nb20 e Nb50.

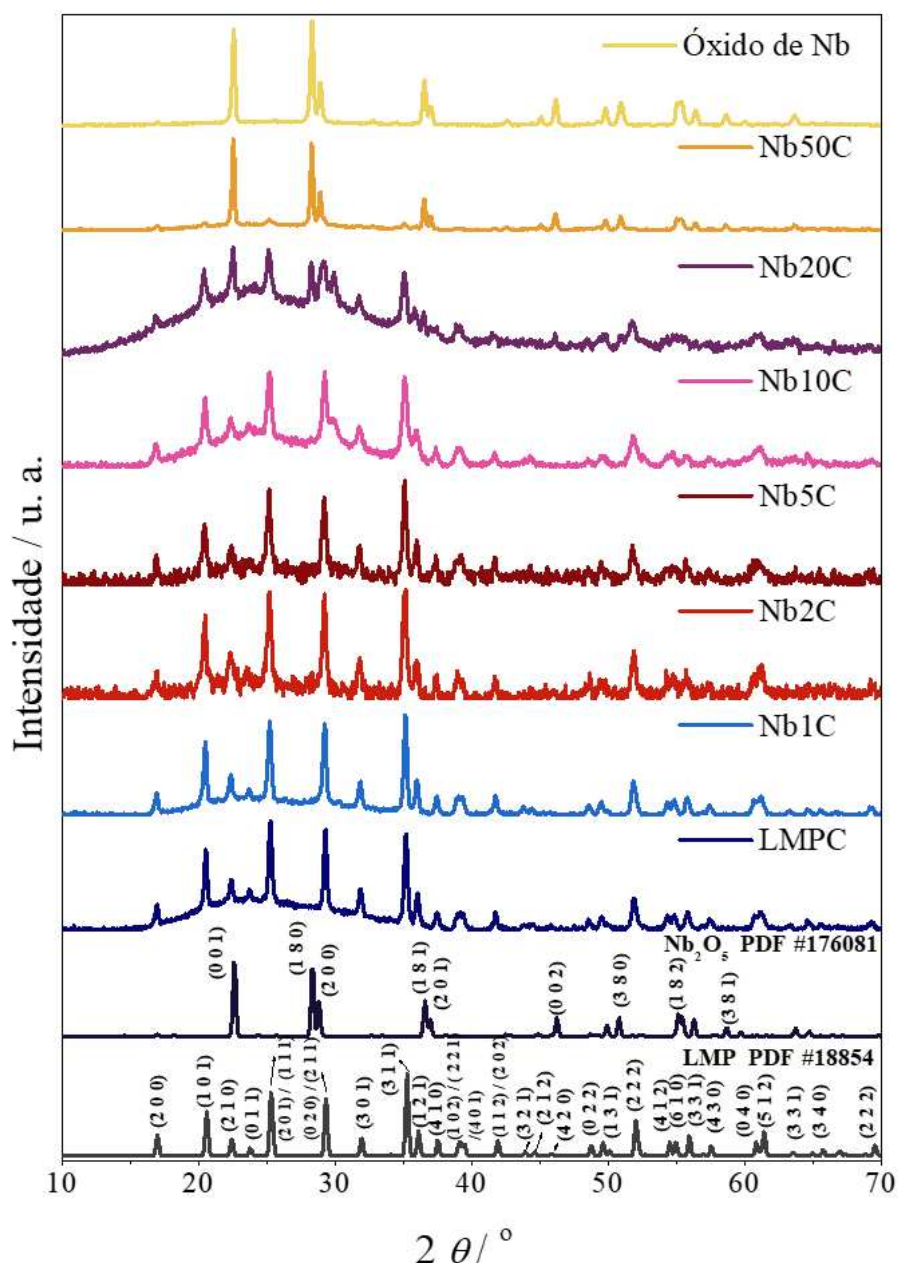


O difratograma do óxido de nióbio comercial utilizado como precursor na síntese apresentou fase ortorrômbica (PDF #176081), com picos em 25,3° referente aos planos (2 0 1) e (1 1 1), 29,29° (0 2 0) e (2 1 0) e 35,23° (3 1 1), **Figura 5.1.** O LiMnPO₄ apresentou fase pura de olivina ortorrômbica (PDF #18854), grupo espacial *Pnma*. Assim como para o LMP e para as substituições em olivinas de manganês, os materiais sintetizados apresentaram uma estrutura de olivina pura e cristalina para substituições de até 10% de nióbio. Na substituição de 20%, observa-se uma mistura de fases, com picos característicos do LiMnPO₄ (20,59°, 25,3°, 29,29° e 35,23°), além de picos do óxido de

nióbio utilizado na síntese (22,6°, 28,32° e 36,55°). Na proporção de 50% de Nb, predominam picos de óxido de nióbio, embora ainda sejam visíveis picos de menor intensidade referentes à estrutura de olivina, como em 20,59°, 25,3°, 29,29° e 35, 23°. Concluindo-se assim que, os materiais Nb20 e Nb50 são compósitos de LMP e Nb₂O₅.

Para aumentar a condutividade das olivinas, a adição de carbono à superfície é amplamente documentada na literatura (NWACHUKWU et al., 2023b). No difratograma obtido para os materiais com carbono, **Figura 5.2**, não foram observadas diferenças significativas em relação aos materiais sem carbono. Isso indica que o tratamento térmico utilizado no revestimento de carbono não alterou a estrutura dos materiais. Vale ressaltar que, a otimização do revestimento de carbono da superfície é necessária em termos de quantidade, espessura e qualidade do carbono para garantir um melhor desempenho eletroquímico do cátodo. Um revestimento mais espesso exige que o íon de lítio seja conduzido por uma região espessa de carbono amorfo, retardando a difusão do íon de lítio e resultando em uma *rate capability* mais baixa (LING et al., 2021).

Figura 5.2. Difratogramas de raios X para LMP, Nb1, Nb2, Nb5, Nb10, Nb20 e Nb50 com revestimento de carbono.

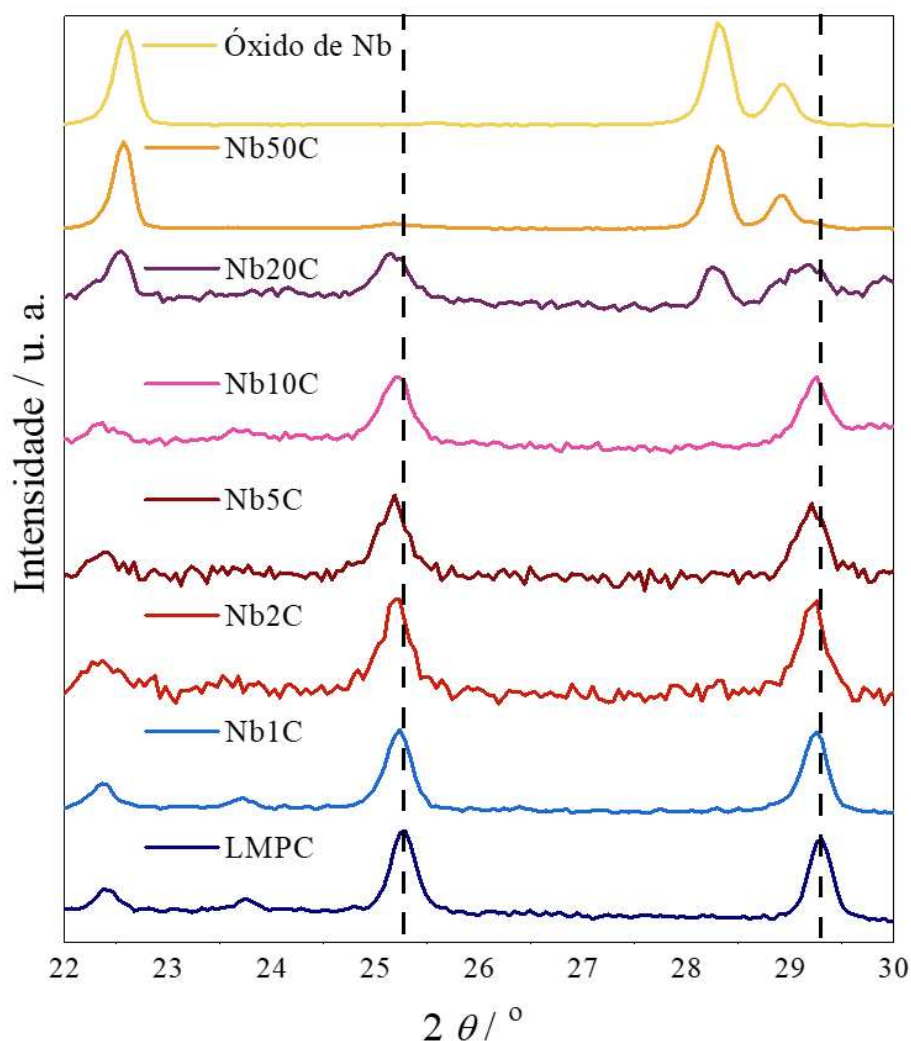


A **Figura 5.3** apresenta a ampliação dos difratogramas das olivinas na região 22° a 30°. Nesses difratogramas são observados alguns picos de maior intensidade em 25,3°, associado ao plano cristalográfico (1 1 1), e o pico em 29,9°, associado ao plano (0 2 0). Segundo a literatura, esse último pico está relacionado ao plano difusional do lítio, no qual a inserção e extração de lítio ocorrem com maior eficiência e cinética favorável (KANAMURA; KOIZUMI; DOKKO, 2008). Ao analisar os picos descritos, nota-se que a substituição com Nb levou a um deslocamento para menores ângulos de 2θ , indicando um aumento nos parâmetros de célula unitária, e consequentemente, aumento de seu volume e do distanciamento dos planos de difusão de Li^+ . Ao analisar o raio dos metais

presentes na estrutura da olivina, tem-se que o Mn^{2+} apresenta raio de 83 pm, em um campo octaédrico (campo fraco) (DOS SANTOS JUNIOR et al., 2023) e Nb^{5+} de 78 pm (MA et al., 2014a). A substituição de Mn^{2+} por Nb^{5+} levaria a uma diminuição nos parâmetros de célula unitária, um deslocamento dos ângulos de difração para maiores valores de 2θ . TENG et al., (2022) apresentou a síntese de olivinas de Fe dopadas com Nb nos sítios de Fe, porém não apresentou comprovações sobre os sítios de substituição. Agora, ao levar em consideração o Li^+ , que apresenta 68 pm, a substituição desse metal por Nb, levaria a um deslocamento dos ângulos de difração para menores 2θ , já que levaria a uma expansão da célula unitária. Isso foi reportado por MA et al., (2014a) para dopagens de $\text{Li}_{0,995}\text{Nb}_{0,005}\text{FePO}_4$, $\text{Li}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{FePO}_4$ e $\text{Li}_{0,985}\text{Nb}_{0,015}\text{FePO}_4$.

No caso dos materiais aqui sintetizados, estudos mais aprofundados devem ser feitos para a constatação da real relação de Li/Nb/Mn nas amostras, fórmula mínima dos materiais, estudo teórico para simulação da estrutura a partir dos difratogramas para verificação se essa substituição foi somente na posição de Li ou se a combinação de defeitos antisítios levou a um aumento nos parâmetros de célula unitária. Entretanto, a expansão dos caminhos difusionais de lítio, observado pelo aumento do distanciamento dos planos (0 2 0) sugere que a difusão de lítio nos materiais substituídos deva ser favorecida, levando a uma melhora no desempenho eletroquímico desses materiais em relação ao material sem substituição. Além disso, o defeito de dopagens ou substituições nesses materiais utilizando elementos supervalentes modifica a energia de ligação entre os íons metálicos variando interação eletrostática, levando a esses deslocamentos de pico e mudança nos parâmetros da rede (KANDHASAMY; NALLATHAMBY; MINAKSHI, 2012).

Figura 5.3. Ampliação dos difratogramas de DRX para LMP, Nb1, Nb2, Nb5, Nb10, Nb20 e Nb50.



5.2 FTIR

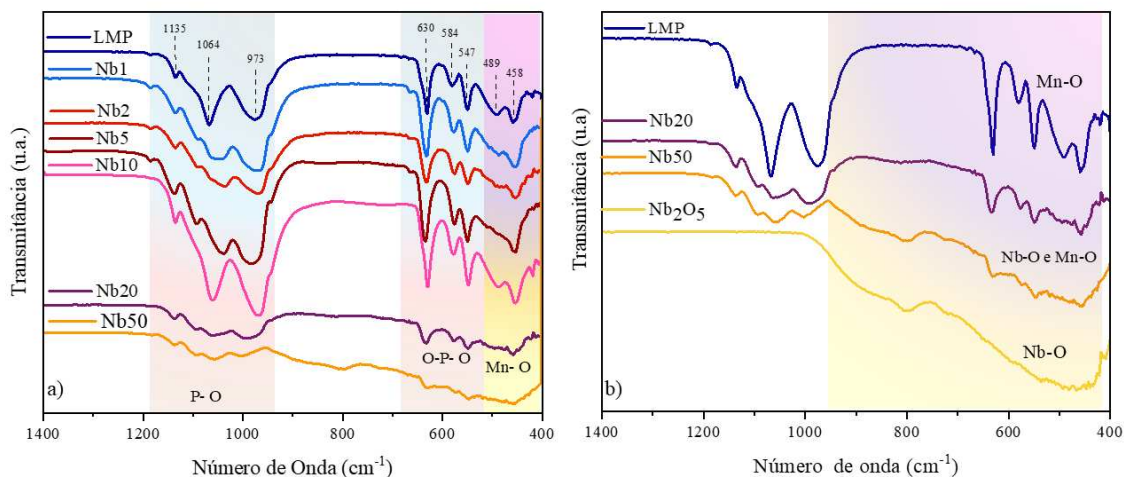
A análise dos espectros de infravermelho do LiMnPO_4 (LMP) com diferentes substituições de nióbio e do óxido de nióbio puro (Nb_2O_5) revelou informações importantes sobre as mudanças estruturais e químicas do material com o aumento progressivo da concentração de Nb. Na **figura 5.4 a)**, O LMP puro apresenta características vibracionais bem definidas, típicas de fosfatos ortorrômnicos, com picos evidentes com ombros na faixa de $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ associados aos modos de estiramento assimétrico do grupo PO_4^{3-} , o estiramento antissimétrico de modo ν_3 entre 1000 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} , o estiramento simétrico de modo ν_1 está em torno de 973 cm^{-1} , além de picos na faixa de $700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, relacionados ao dobramento do grupo PO_4^{3-} e às interações O-P-O, e em $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, atribuídos a vibrações Mn-O estruturais (DOS SANTOS JUNIOR et al., 2023; LONG et al., 2017; NORBERG; KOSTECKI, 2011).

Para os materiais contendo Nb, mudanças progressivas são observadas. Em baixas concentrações, Nb1 a Nb10, os picos mantêm características similares ao LMP puro, mas com deslocamentos para frequências mais baixas na faixa de $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, indicando alterações no ambiente químico ao redor das ligações P-O. A redução na intensidade dos picos e o alargamento observado sugerem o início de desordem estrutural devido à introdução de Nb. A partir de substituições mais elevadas, Nb20 e Nb50, a intensidade dos picos relacionados ao LMP diminui significativamente, enquanto sinais característicos de Nb-O começam a surgir na banda em torno de 1000 cm^{-1} , **Figura 5.4 b)**, indicando a saturação da estrutura cristalina de LiMnPO_4 e a formação de um composto com óxido de nióbio como observado nos difratograma (DA CRUZ et al., 2021).

Na **figura 5.4 b)** o Nb50 apresenta uma transição clara entre as características do LMP com as substituições e do Nb_2O_5 puro. Nessa concentração, os picos do grupo PO_4^{3-} se tornam menos evidentes, e os modos vibracionais de Mn-O perdem definição. Ao mesmo tempo, observa-se a presença de modos vibracionais intensos na região de $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, típicos de Nb-O, demonstrando que Nb50 contém fases de óxido de nióbio. O espectro do Nb_2O_5 , por sua vez, mostra características completamente distintas, com ausência de picos relacionados ao grupo PO_4^{3-} e forte predominância de vibrações Nb-O, O-Nb-O confirmando sua estrutura química única (DA CRUZ et al., 2021).

Os resultados indicam que, em baixas substituições, o Nb é incorporado de maneira eficiente na estrutura do LiMnPO_4 , alterando suas propriedades vibracionais sem comprometer completamente a organização cristalina. Contudo, em substituições elevadas, pode se considerar que a rede atinge um limite de saturação, levando à formação de defeitos estruturais e fases secundárias contendo Nb_2O_5 . Essa evolução estrutural pode impactar significativamente as propriedades eletroquímicas do material.

Figura 5.4 –Espectro FTIR para os materiais.

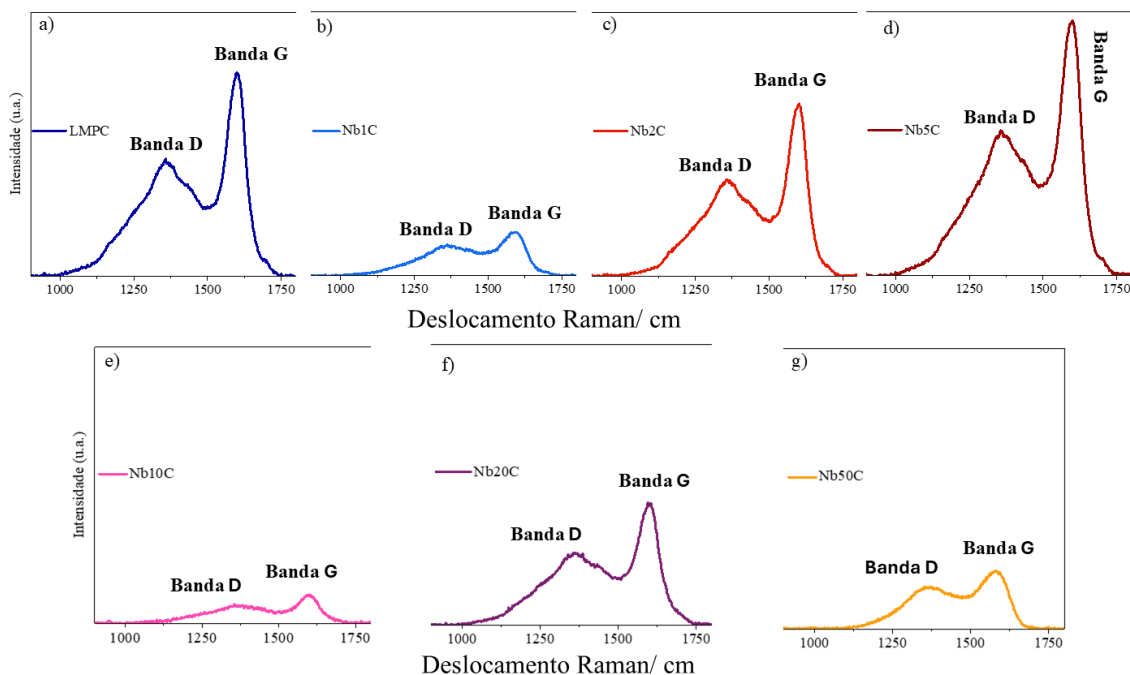


Outra análise que permite compreender o desempenho eletroquímico dos materiais sintetizados é a espectroscopia Raman, apresentada na sequência.

5.3 Espectroscopia RAMAN

A análise dos dados obtidos por espectroscopia Raman revelou características estruturais distintas para os materiais avaliados. Nenhuma banda referente a olivina foi identificada, provavelmente devido a intensidade das bandas do revestimento de carbono. Na **Figura 5.5** nos espectros Raman, a banda G, localizada próxima a 1590 cm^{-1} , é característica do carbono sp^2 e está associada a regiões mais ordenadas, como estruturas tipo grafite. Em contraste, a banda D, na faixa de $1350\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$, reflete a presença de defeitos estruturais ou carbono amorfo, relacionado a ligações sp^3 (HONG; TANG; ZHANG, 2015).

Figura 5.5. Espectros Raman para a) LMPC, b) Nb1C, c) Nb2C, d) Nb5C, e) Nb10C, f) Nb20C, g) Nb50C.



A relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) é um indicador crucial do grau de desordem dos materiais. Os valores mais baixos de I_D/I_G , 0,56-0,57, observados em materiais como LMPC, Nb2C e Nb5C, indicam maior cristalinidade e organização estrutural. Por outro lado, materiais como Nb10C e Nb50C apresentaram I_D/I_G mais elevados (0,68-0,72), sugerindo maior desordem (WANG et al., 2020). De modo geral, em todos os casos analisados, a banda G apresenta intensidade significativamente maior que a banda D, evidenciando uma menor desordem no carbono revestido. Essa característica reflete baixas razões D/G e propriedades eletrônicas superiores, que podem contribuir para o aprimoramento do desempenho eletroquímico do material (DOEFF et al., 2003).

A análise das larguras de banda (FWHM) reforça essas observações. Materiais com maior cristalinidade, como LMPC e Nb10C, exibiram razões FW_D/FW_G superiores a 3,0, indicando uma predominância de características gráficas. Já materiais mais desordenados, como Nb50C, apresentaram menor razão FW_D/FW_G (1,57), evidenciando maior impacto de defeitos estruturais.

Tabela 2. Dados obtidos das bandas de espectro Raman ajustadas por bandas gaussianas para todos os materiais sintetizados.

Material	cm ⁻¹ máx. D	cm ⁻¹ máx. G	I _D	I _G	I _D /I _G	FW _D	FW _G	FW _D / FW _G
LMPC	1369,21	1591,96	6623,14	11684,03	0,57	284,57	91,83	3,10
Nb1C	1382,44	1573,06	1789,21	2705,15	0,66	285,16	138,23	2,06
Nb2C	1369,20	1591,29	5545,81	9966,62	0,56	275,86	93,57	2,95
Nb5C	1370,49	1588,04	8344,13	14521,49	0,57	280,08	97,12	2,88
Nb10C	1379,02	1591,55	701,14	968,98	0,72	286,96	87,20	3,29
Nb20C	1373,47	1589,56	3996,30	6537,10	0,61	288,26	104,23	2,82
Nb50C	1381,06	1561,56	2456,64	3609,84	0,68	230,43	147,07	1,57

Levando em consideração os resultados das caracterizações estruturais dos materiais obtidos, partiu-se para suas caracterizações eletroquímicas e verificação de sua viabilidade de aplicação em sistemas de armazenamento de energia.

5.4 Voltametria Cíclica

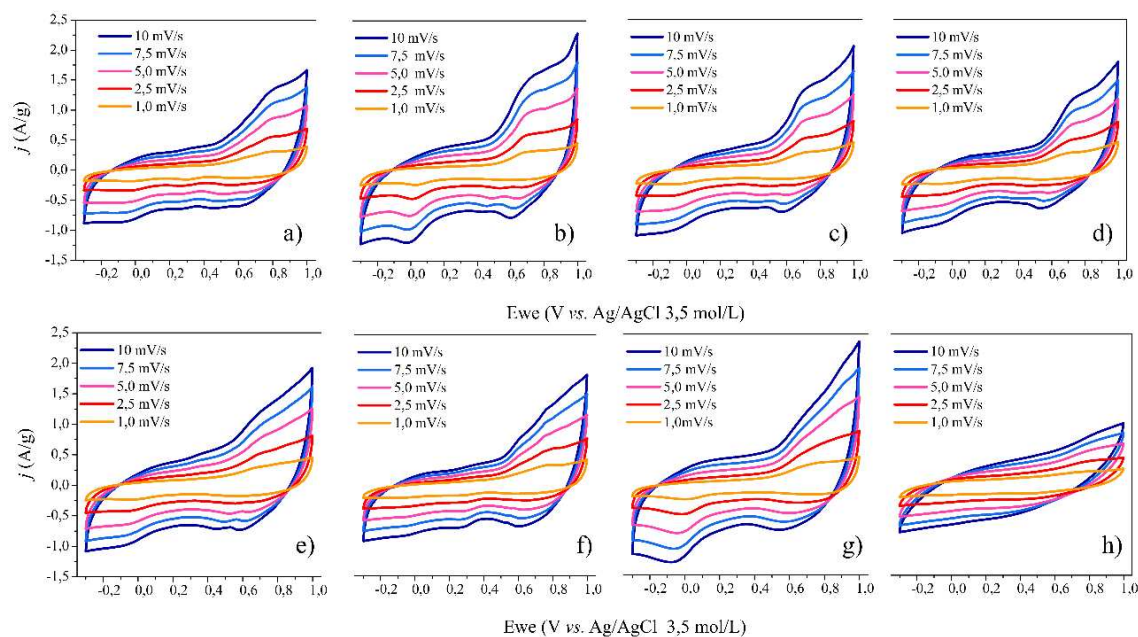
O comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados foi investigado primeiramente por voltametria cíclica (VC), com o objetivo de avaliar o efeito das substituições de nióbio nas estruturas de olivinas e analisar seu perfil eletroquímico. Os experimentos foram conduzidos em uma célula em forma de T, com configuração de três eletrodos, permitindo distinguir a natureza dos processos no eletrodo. Nos estudos do eletrodo positivo, este é configurado como o eletrodo de trabalho no potenciostato, enquanto o eletrodo negativo atua como contra-eletrodo. Esse tipo de medida requer um eletrodo de referência, e a faixa de potencial utilizada é previamente determinada com base em observações realizadas em estudos galvanostáticos prévios e na janela de estabilidade do eletrólito utilizado.

Este trabalho focou no comportamento do eletrodo positivo utilizando os diferentes cátodos na faixa de potencial de -0,3 a 1,0 V (*vs* Ag/AgCl, 3,5 mol/L). Essa faixa de potencial foi determinada com base na estabilidade do eletrólito aquoso, visto que, dependendo da faixa aplicada, observa-se a degradação do eletrólito devido à hidrólise da água. Em potenciais mais baixos, ocorre a redução das moléculas de água com formação

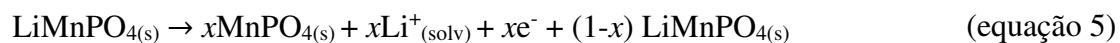
de hidrogênio, enquanto em potenciais mais altos, sua oxidação resulta na formação de oxigênio molecular (MA et al., 2024).

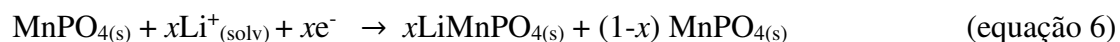
Na **Figura 5.6**, são apresentados os voltamogramas de todos os materiais sintetizados e para o Nb₂O₅ (comercial), em diferentes velocidades de varredura (10, 7,5, 5, 2,5 e 1 mV/s).

Figura 5.6– Voltamogramas cíclicos para os materiais sintetizados a) LMPC, b) Nb1C, c) Nb2C, d) Nb5C, e) Nb10C, f) Nb20C, g) Nb50C e h) Nb₂O₅.



É possível observar que os materiais sintetizados apresentaram processos de oxidação e redução, caracterizados pela presença de picos nos voltamogramas. A origem dos picos redox é atribuída ao processo de oxidação/redução do par $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ e simultânea extração/inserção de Li^+ na estrutura do material. Durante a oxidação do manganês (curva anódica), a extração de lítio promove a transformação de fase de LiMnPO_4 para MnPO_4 (equação 5), enquanto no processo de redução do manganês (curva catódica), a inserção de lítio na interface eletrodo/eletrólito resulta na transformação reversa, de $\text{Mn}^{3+}\text{PO}_4$ para $\text{LiMn}^{2+}\text{PO}_4$ (equação 6)





Esse processo da conversão oxirredução do par $\text{Mn}^{2+/3+}$, em eletrólitos orgânicos é reportado em um potencial de 4,1 V vs Li/Li^+ , aparecendo como um único processo na voltametria cíclica, tanto na varredura anódica como catódica (WANI; SURESH, 2021). Entretanto, ao analisar os voltamogramas para os materiais sintetizados nota-se a presença de múltiplos picos de oxidação e redução.

A presença de múltiplos picos no voltamograma para fosfatos de manganês em meio aquoso já foi reportado por outros autores. MANJUNATHA; VENKATESHA; SURESH, (2012) estudou o comportamento de LMP em eletrólito saturado de LiOH , observando dois picos no processo de oxidação e um pico no processo de redução. O processo não reversível foi associado a extração irreversível de próton da estrutura da olivina. Já, MINAKSHI; KANDHASAMY, (2012), ao realizar o mesmo tipo de estudo reportou que os processos de oxirredução para o manganês aparecem em um par de picos duplicados no voltamograma, os autores não justificaram o surgimento do ombro observado nos picos de oxidação e redução do manganês.

Na mesma linha de estudos, NANDI; GOSWAMI; DAS, (2023) apresentaram o voltamograma para LMP em solução aquosa de LiCl (1 mol/L), no qual foram observados picos largos na região de 0,6 e 0,8 V vs Ag/AgCl , além de outro pico na região de -0,2 V. Por fim, PRABAHARAN et al., (2015) investigaram o comportamento de LMP em diferentes eletrólitos aquosos. Para o Li_2SO_4 , eletrólito também empregado no presente trabalho, foram observados, além de um par de picos associado ao manganês, processos de adsorção de hidroxila na camada de carbono de revestimento da olivina.

No caso de todos os voltamogramas apresentados na discussão acima, havia um par de picos bem definidos que poderiam ser associados aos processos apresentados nas equações 5 e 6. Entretanto, ao observar os voltamogramas obtidos no presente trabalho nota-se a presença de picos largos que por vezes se dividem em distintos processos. Vale ressaltar que o mesmo material pode apresentar distintos mecanismos de armazenamento de energia, dependendo de sua morfologia e tamanho de partícula. Dessa maneira, quando materiais são reduzidos de tamanhos *bulk* para nanométricos é possível que ocorra uma

mudança dos mecanismos de armazenamento de energia de tipo bateria controlado por difusão para uma natureza pseudocapacitiva de confinamento de superfície, devido a diminuição dos caminhos difusionais e aumento da área superficial (FLEISCHMANN et al., 2020). Como será apresentado mais para frente no trabalho os materiais sintetizados, por exemplo LMPC e Nb₂C apresentaram tamanho de partícula em torno de 16 a 30 nm e 20 a 30 nm, respectivamente.

Esse tipo de comportamento pseudocapacitivo e picos largos e não definidos na oxidação e redução no voltamograma cíclico também foram observados por PRABAHARAN et al., (2015), quando analisado nanocompósitos de olivina LiMnPO₄ em eletrólito aquoso de Li₂SO₄ 1 mol/L e também por (WEN et al., 2016) ao sintetizar por processo solvotermal o nanocompósito mesoporoso de LiMnPO₄ e avaliar seu desempenho eletroquímico utilizando LiPF₆ 1 mol/L como eletrólito.

Em teoria, a resposta voltamétrica para diferentes materiais ativos em diferentes velocidades de varredura depende de $i = av^b$, onde i é a corrente em um potencial específico, a e b são parâmetros ajustáveis, e b pode ser determinado como a inclinação de $\log(i)$ vs $\log(v)$ para várias taxas de varredura, v . As limitações cinéticas podem ser estimadas a partir dos casos limites do valor b , $b = 1$ e $0,5$. Materiais de eletrodo de bateria exibem difusão semi-infinita, isto é: $i \sim v^{0,5}$, enquanto os pseudocapacitores são caracterizados por uma dependência linear da taxa de varredura da corrente, $i \sim v$, por possuir uma mudança contínua e altamente reversível sendo uma cinética controlada por superfície (FLEISCHMANN et al., 2020)

Essa abordagem pode fornecer uma conexão que reside nas implicações estruturais e cinéticas das transformações de fase. A inserção de íons em materiais eletrodos frequentemente causa mudanças dimensionais, gerando tensões internas, essas tensões são aliviadas por meio de transformações de fase, que, por sua vez, podem ocasionar variações significativas de volume. Essas mudanças volumétricas comprometem a integridade dos eletrodos, resultando em um desempenho inferior da ciclabilidade do dispositivo e na difusão de íon. No entanto, quando as vias cristalográficas para o transporte de íons são otimizadas, como menores tamanhos de partículas, algumas das limitações para materiais de bateria podem ser superadas (LUKATSKAYA; DUNN; GOGOTSI, 2016).

Outra informação que pode ser obtida pelos voltamogramas está relacionada a capacitância (HU et al., 2015) , ou seja, maior $\int i dV$ (área do voltamograma) maior será a carga armazenada (equação 7).

$$C = \frac{dq}{dV} = \frac{dt i}{dV} = \frac{\int i dV}{\Delta V}; \quad C_{esp} = \frac{\int i dV}{m \Delta V v} \quad (\text{equação 7})$$

Desta maneira, é possível observar, de forma qualitativa, que os materiais com Nb apresentaram maior densidade de corrente de reposta, e assim uma maior área, indicando possivelmente que os materiais com a substituição de manganês por nióbio são capazes de armazenar maior quantidade de carga do que o LMP.

Por fim, o material de Nb₂O₅, **Figura 5.6. h**), forneceu a menor corrente comparado com os materiais contendo LMP. Este resultado é compreensível pela inatividade eletroquímica do nióbio nesta faixa de potencial, tendo um comportamento característico de materiais capacitivos, sem contribuições de processos redox, já que o Nb₂O₅ é comumente relatado na literatura como material de eletrodo anódico, com potenciais de oxidação e redução na faixa de potencial entre 2 a 1 V vs Li, como relatado no artigo LIN et al., (2018). A reação reversível de intercalação e desintercalação de íons de lítio em Nb₂O₅ pode ser representada pela equação 8.



5.5 Caracterização eletroquímica carga e descarga galvanostática

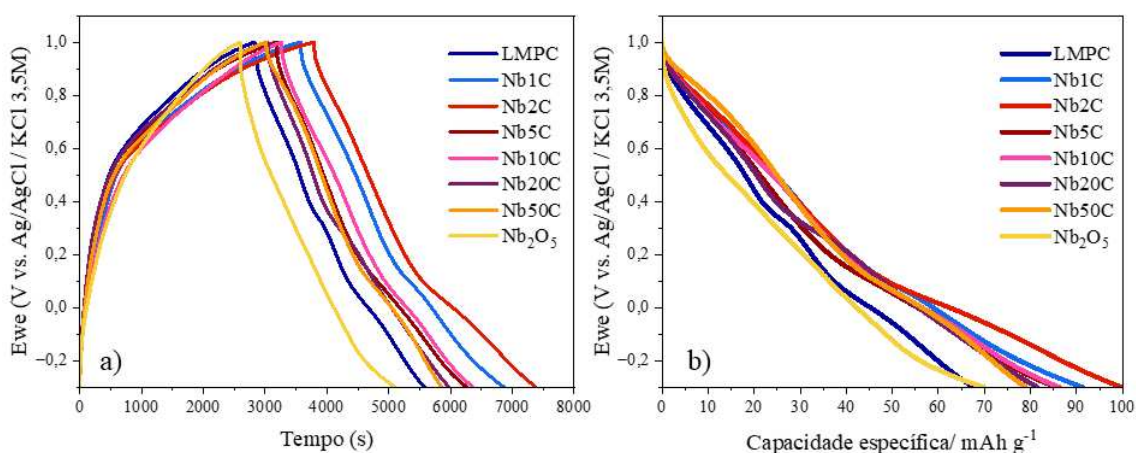
As curvas de carga e descarga galvanostáticas (CDG) em sistemas de três eletrodos são fundamentais para avaliar o desempenho eletroquímico de materiais, essas curvas representam a variação do potencial em função do tempo durante os processos de carga e descarga, fornecendo informações sobre a capacidade específica, eficiência coulômbica e estabilidade cíclica dos materiais. Para este estudo foi realizado as medidas de CDG para todos os materiais sintetizados utilizando as densidades de corrente J (A/g) de 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 e 1,5.

A **figura 5.7 a)** mostra a curva de carga e descarga em potencial (E vs. Ag/AgCl, KCl 3,5 mol/L) vs. tempo (s) de todos os materiais na menor densidade de corrente (0,1 A/g). No processo de carga, no qual ocorre a oxidação dos íons de manganês 2+ para 3+ e consequente extração de íons Li, para balanço de carga, não é possível observar platôs bem definidos e característicos desse processo. O mesmo é observado no processo de descarga, no qual ocorre a redução do manganês 3+ para manganês 2+ e simultânea inserção de íons Li. A ausência dos platôs dos processos discutidos pode ser relacionada ao mesmo fato que levou à ausência de picos definidos na voltametria cíclica para os materiais, o comportamento pseudocapacitivo dos fosfatos litiados sintetizados.

As curvas de CDG também traz a informação de que, na menor densidade de corrente, todos os fosfatos com Nb em sua composição obtiveram um maior tempo de carga e descarga comparado com o LMP e com o óxido de nióbio, destaque maior para os materiais Nb2 e Nb1, 2 e 1% de nióbio respectivamente, isto indica que esses materiais apresentam uma maior capacidade específica, ou seja, uma maior retenção de carga por grama de material, como demonstrado pela Equação 9. Esse comportamento é confirmado pela **Figura 5.7 b)**, na qual os valores de capacidade específica dos materiais foram de 76,26 (LMPC), 91,20 (Nb1C), 99,63 (Nb2C), 85,66 (Nb5C), 86,26 (Nb10C), 81,46 (Nb20C), 78,81 (Nb50C) e 69,77 mAh/g (Nb₂O₅).

$$C_{esp.} = \frac{i(mA) \times t(h)}{g} \quad \text{equação 9}$$

Figura 5.7 a). Curvas de carga e descarga para todos materiais avaliados na densidade de corrente de 0,1 A/g; b) curva de descarga na densidade de corrente 0,1 A/g.

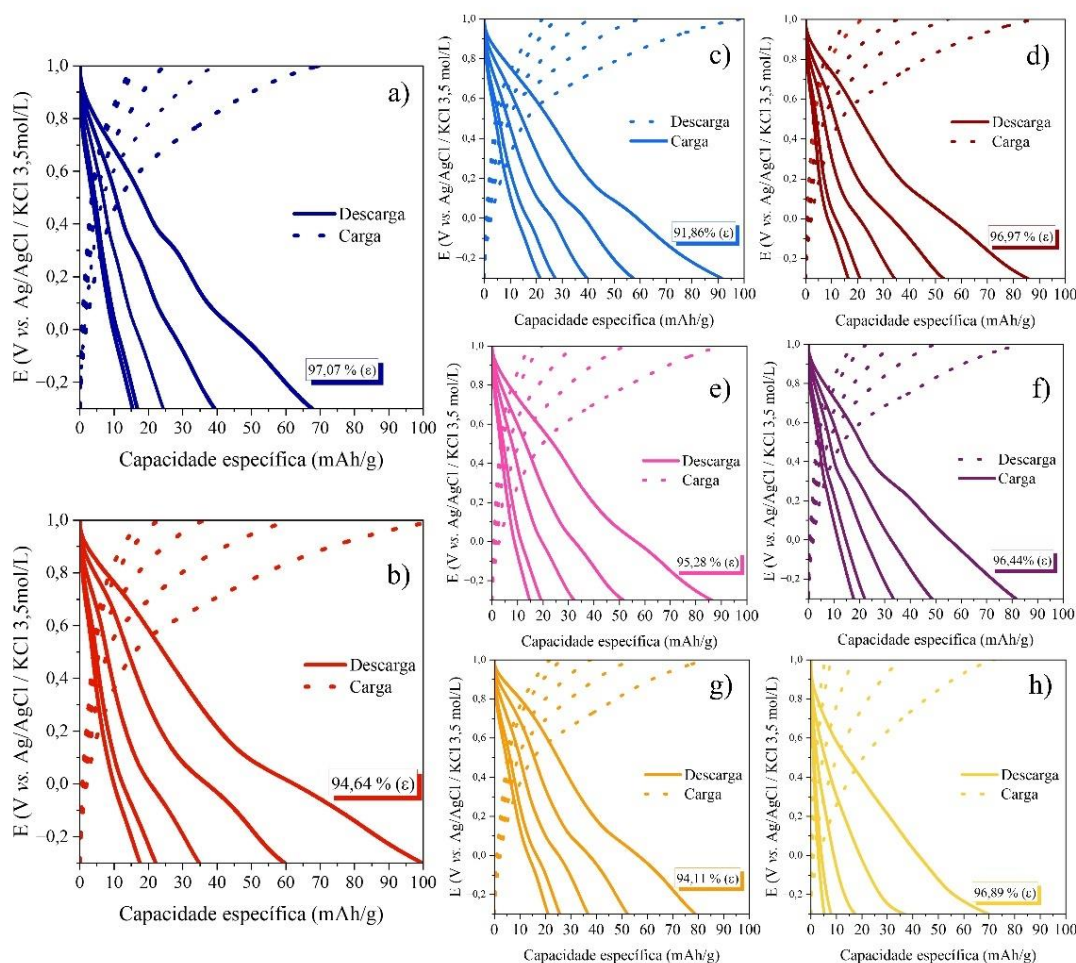


A **Figura 5.8** apresenta as curvas de carga para os materiais LMPC, Nb1C, Nb2C, Nb5C, Nb10C, Nb20C, Nb50C e Nb₂O₅ em todas as densidades de corrente estudadas, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0 e 1,5 A/g. Ao observar as curvas de CDG conclui-se que todos os fosfatos apresentaram o mesmo comportamento de carga e descarga, com mecanismo de armazenamento de energia predominantemente pseudocapacitivo. O Nb₂O₅ (**Figura 5.8 h**) apresenta o menor desvio do perfil triangular da curva de CDG, indicando um comportamento mais capacitivo. A partir das curvas, também é possível analisar a eficiência coulômbica (ϵ), ao comparar os limites de capacidade da carga e da descarga correspondentes, sendo definida pela razão entre os intervalos de tempo de descarga e carga em um ciclo galvanostático, conforme indicado na equação 10.

$$\epsilon = \frac{\Delta t. \text{descarga}}{\Delta t. \text{carga}} \times 100 \quad \text{equação 10}$$

Os valores de eficiência coulômbica, na menor densidade de corrente, obtidos foram de 91,86% para Nb1C; 94,64% para Nb2C; 96,97% para Nb5C; 95,28% para Nb10C; 96,44% para Nb20C; 94,11% para Nb50C; 97,07% para LMPC e 96,90% para Nb₂O₅. Esses valores de ϵ próximos de 100% são indícios da ausência de processos paralelos de degradação que ocorra nas células, especialmente envolvendo o eletrólito e os eletrodos, o que provoca a diminuição da ϵ . É importante observar que processos faradáicos irreversíveis tendem a ser mais favorecidos em baixas densidades de corrente, o que pode resultar em um leve declínio da eficiência nessas condições (TORNHEIM; O'HANLON, 2020) .

Figura 5.8 . Curvas de carga e descarga para os materiais a) LMPC, b) Nb2C, c) Nb1C, d) Nb5C, e) Nb10C, f) Nb20C, g) Nb50C e h) Nb₂O₅.



Com base nas curvas de CDG nas diferentes densidades de corrente os valores de capacidade específica para os materiais foram calculados e estão apresentados na Tabela 3. No j de 0,1 A/g os materiais com Nb na composição tiveram melhoras de 19,59%, 30,64%, 11,63%, 13,11%, 6,82% e 3,35% em relação ao LMPC, para Nb1C, Nb2C, Nb5C, Nb10C, Nb20C e Nb50C, respectivamente. Isso mostra que a substituição de Nb é efetiva até 2%, onde atinge seu máximo e depois passa a cair. Na densidade de 1,5 A/g as melhoras foram de 39,44%, 13,45%, 10,63%, 15,59% e 37,03% em relação ao LMPC, para Nb1C, Nb2C, Nb5C, Nb20C e Nb50C, respectivamente, Nb10C obteve um desempenho levemente inferior de 4,9% abaixo. Isso possivelmente está relacionado ao fato de que o aumento de Nb pode diminuir a capacidade específica ao (i) substituir o Mn, elemento eletroquimicamente ativo na olivina e consequentemente diminuir a

contribuição faradaica no sistema, (ii) substituir Li e bloquear os caminhos difusionais de Li e (iii) causar distorções desfavoráveis nos caminhos difusionais de lítio. (MA et al., 2014a) No caso do melhor desempenho de Nb50C em maiores densidades de corrente, esse fato não pode ser explicado somente pela substituição, já que aqui tem-se um compósito e outras avaliações devem ser feitas para a compreensão na melhora no desempenho desse material.

Tabela 3. Dados de capacidade específica em todas as densidades de corrente para todos os materiais estudados.

Material	Densidade de Corrente (A/g)					
		0,1	0,25	0,5	1,0	1,5
LMPC	Capacidade específica (mAh/g)	76,26	44,35	27,46	18,89	15,39
Nb1C		91,20	57,35	39,51	27,35	21,46
Nb2C		99,63	59,63	34,78	22,10	17,51
Nb5C		85,13	53,13	34,29	20,96	16,41
Nb10C		86,26	51,58	32,17	19,23	14,64
Nb20C		81,46	48,55	33,42	22,12	17,79
Nb50C		78,82	52,29	36,77	25,67	21,08

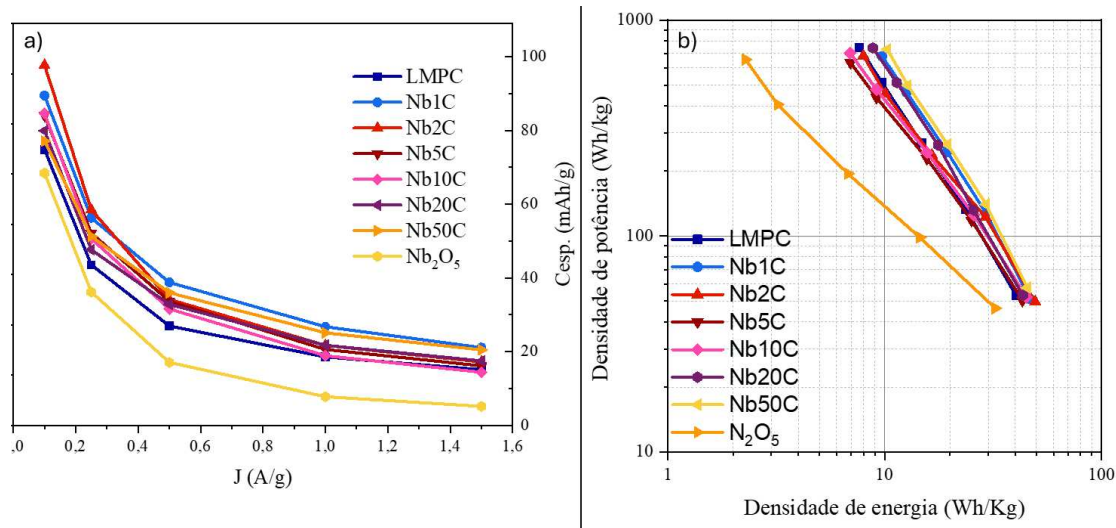
A **Figura 5.9 a)** apresenta a capacidade específica e a capacitância específica em função da densidade de corrente. A capacitância está relacionada à carga armazenada no eletrodo e à voltagem aplicada, ela é comumente expressa em capacitância específica, calculada dividindo a carga (q) pela variação de voltagem (ΔV) e pela massa total do material ativo (m_T), conforme a Equação 11. Assim, a capacitância específica representa a capacidade de armazenar carga em função da sua massa ativa.

$$C = \frac{q}{m_T \Delta V} \quad \text{equação 11}$$

Outro dado importante que podemos obter a partir desses dados é a *rate capability*. Uma boa *rate capability* indica que o dispositivo consegue operar de maneira eficiente

tanto em baixas quanto em altas velocidades de carga/descarga, sem perda significativa de capacidade ou energia (KALANTARIAN; ASGARI; MUSTARELLI, 2014). Para os materiais, a *rate capability* foi de 20,18%, 23,53%, 17,57%, 19,27%, 16,97%, 21,84%, 26,72% para LMPC, Nb1C, Nb2C, Nb5C, Nb10C, Nb20C e Nb50C, respectivamente. Isso mostra que, apesar dos maiores valores de capacidade específica, para substituições superiores a 2% de Nb, o desempenho eletroquímico pode ser prejudicado, em alguns aspectos, em relação ao LMPC. Em relação ao Nb20C e Nb50C nota-se que a *rate capability* volta a subir, atingindo o melhor valor entre os materiais para o Nb50C. Vale ressaltar aqui que ambos os materiais apresentaram composição mista de olivina e óxido de nióbio, caracterizando um compósito. Dessa forma, a avaliação no desempenho desses materiais deve ser revisitada em outra oportunidade, já que o objetivo do presente trabalho se baseava em estudar somente os materiais que fossem classificados como substituições, apesar da resposta positiva da formação dos compósitos sintetizados.

Figura 5.9. Capacitância e capacidade específica em função da densidade de corrente e (b) Diagrama de Ragone para todos os materiais.



A **Figura 5.9 b)** apresenta o diagrama de Ragone, que nos mostra uma tendência de decaimento da densidade de energia à medida que a densidade de potência aumenta, isso ocorre porque em taxa de descargas mais altas, em altas densidades de corrente, o tempo disponível para os processos faradaicos acontecerem diminui reduzindo o armazenamento de energia (LAIN; BRANDON; KENDRICK, 2019). Os materiais

sintetizados apresentaram desempenho semelhante em termos de densidade de energia e potência, sem muitas diferenças significativas, somente para o Nb₂O₅ comercial que claramente obteve um desempenho inferior aos demais.

A eficiência desses materiais pode ser comparada com a literatura, NWACHUKWU et al., (2024) sintetizaram LiMnPO₄ por meio de sínteses de estado sólido e síntese verde (utilizando extrato de planta nas sínteses) o material em estado sólido demonstrou uma capacidade específica de 92,3 mAh/g, uma densidade de energia de 15,8 Wh/kg e 189,2 W/kg de densidade de potência. Já para o material sintetizado pelo método de síntese verde obtiveram uma capacidade específica de 105,66 mAh/g, uma densidade de energia de 18,2 Wh/kg e potência 218,1 W/kg ambos em 0,2C e em eletrólito de Li₂SO₄. Ao compararmos com o presente trabalho, o material Nb₂C obteve em 0,1 A/g (próximo de 0,2 C) uma capacidade específica de 99,63 mAh/g, 49,40 Wh/kg de densidade de energia e 682,80 W/kg de densidade de potência, apresentando um desempenho eletroquímico bastante superior ao reportado.

PRIYADHARSINI et al., (2018) sintetizaram a olivina de manganês utilizando método sol-gel e hidrotermal. O desempenho eletroquímico, na densidade de corrente de 0,6 A/g e em eletrólito aquoso de LiOH, para o material em sol-gel foi de uma capacidade específica de 9,7 mAh/g e para o material sintetizado em método hidrotermal uma capacidade de 27,5 mAh/g (PRIYADHARSINI et al., 2018). Já, aqui foi apresentado um estudo com um eletrólito mais barato de Li₂SO₄, comparado ao LiOH, para os materiais Nb₁C e Nb₂C, no qual foram obtidas capacidades específicas de 39,52 mAh/g e 34,79 mAh/g, respectivamente e na densidade de 0,5 A/g.

Tabela 4. Comparação do desempenho eletroquímico em sistemas aquosos de cátodos de LiMnPO_4 com a literatura.

Cátodo	Eletrólito	Método de sínteses	Densidade de corrente ou Taxa C	Capacidade específica	Ref.
LiMnPO_4	LiOH	Hidrotermal	0,6 A/g	27,5 mAh/g	(PRIYADHARSINI et al., 2018)
LiMnPO_4	LiOH	Sol-gel	0,3 A/g	59,7 mAh/g	(PRABAHARAN et al., 2015)
LiMnPO_4	LiNO_3	RAPET	0,2 C	84, mAh/g	(MANJUNATHA; VENKATESHA; SURESH, 2012)
LiMnPO_4	LiOH	Sol-gel	0,6 A/g	9,7 mAh/g	(PRIYADHARSINI et al., 2018)
LiMnPO_4	Li_2SO_4	Síntese verde	0,2 C	105,66 mAh/g	(NWACHUKWU et al., 2024)
LMPC	Li_2SO_4	Solvotermal	0,1 A/g	76,26 mAh/g	Este trabalho
Nb2C	Li_2SO_4	Solvotermal	0,1 A/g	99,63 mAh/g	Este trabalho

A partir das caracterizações eletroquímicas, o material Nb2C foi escolhido para ser explorado de maneira mais aprofundada devido ao seu destacável desempenho eletroquímico. Esse material apresentou o maior valor de capacidade específica a 0,1 A/g (99,63 mAh/g) e em 0,25A/g (59,63 mAh/g) e apesar de não apresentar o maior valor de capacidade específica na densidade de 1,5 A/g, esse teve uma *rate capability* 17,57%.

Inicialmente caracterizações de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram feitas pra o Nb2C para compreender seu desempenho eletroquímico.

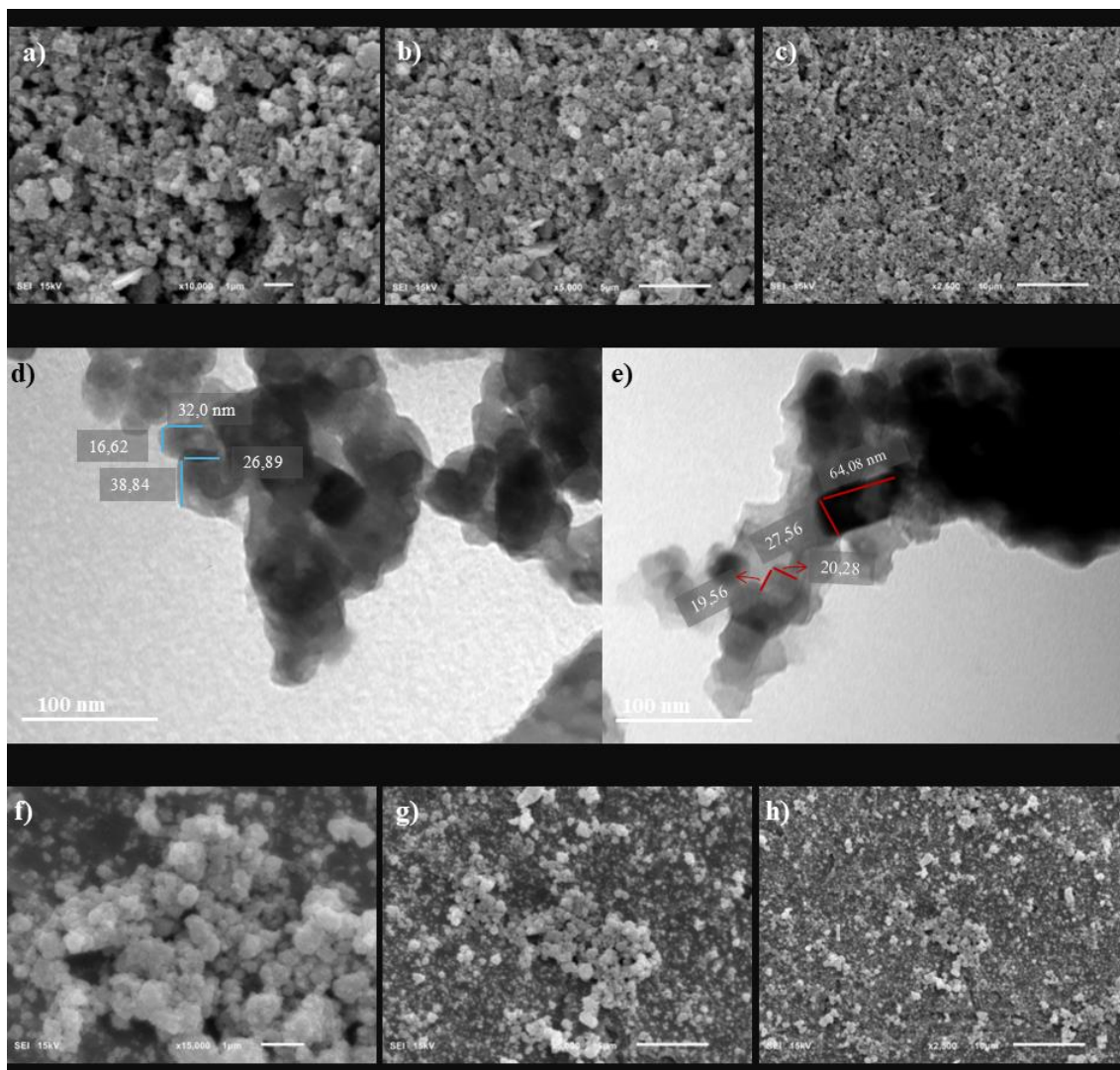
5.6 MEV e MET

Na tentativa de entender melhor as respostas eletroquímicas dos materiais aqui mostrados, outras técnicas de caracterização foram empregadas, como as Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e Transmissão (TEM) para o Nb2C e para o LMPC, de maneira comparativa. A **Figura 5.10 a), b) e c)** apresenta as imagens de MEV para o

LMPC. As imagens mostram aglomerados de partículas nanométricas com distribuição morfológica e de tamanho homogêneos. A superfície rugosa das partículas possivelmente está relacionada a presença de carbono amorfo no material. Esse produto é esperado para a metodologia sintética empregada, sínteses por via úmida permitem maior controle de tamanho de partícula e morfológico do que as realizadas em estado sólido. Além disso, O uso da mistura de glicerina e água já é reportado na literatura como direcionadores de crescimento de partículas, além dos íons de sulfato e hidroxilas (MA et al., 2014b). Os mesmos aglomerados são observados para o Nb₂C, **Figura 5.10 f) g) e h) .**

As imagens de TEM, **Figura 5.10 d) e e)**, mostram uma análise mais detalhada das partículas em nível nanométrico, observam-se partículas com formato retangular irregular. O tamanho das partículas variam de 16 a 30 nm para o LMPC e 20 a 30 nmm para o Nb₂C, comprovando a obtenção de olivinas de manganês nanoestruturadas. Esses tamanhos de partículas bastante reduzidos também está de acordo com os resultados eletroquímicos. Isso porque nanopartículas com tamanho tão reduzido apresentam área ativa suficiente para apresentarem uma contribuição de processos de armazenamento de energia do tipo pseudopositivo de inserção mais significativo do que processos faradaicos de inserção no bulk do material, do tipo bateria (FLEISCHMANN et al., 2020). Dessa forma, a ausência de picos definidos nos voltamogramas assim como platôs nas curvas de CDG, podem ser justificados pela alta contribuição pseudocapacitiva das olivinas sintetizadas.

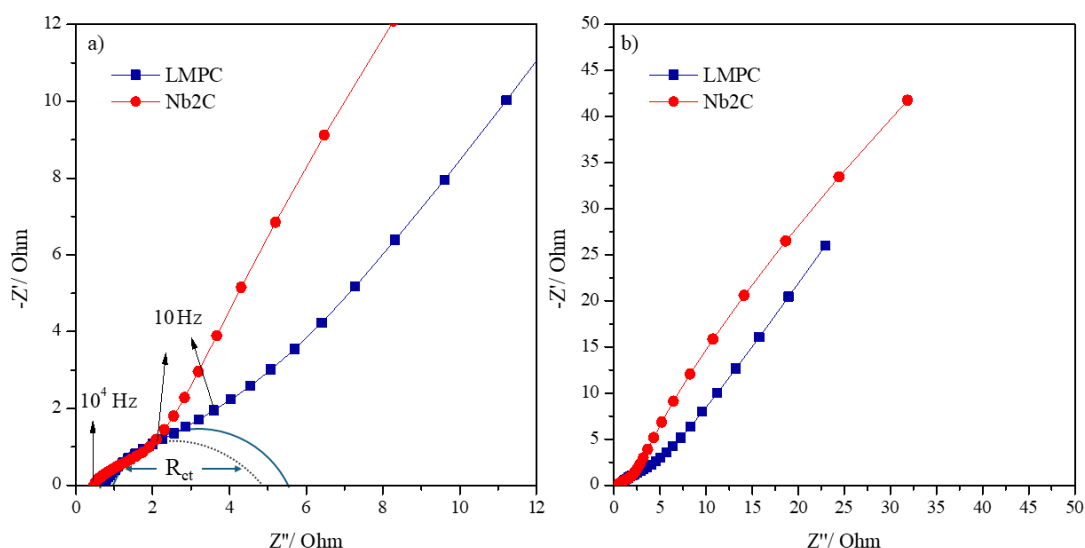
Figura 5.10. Imagens de MEV para LMPC (a-c) e Nb2C (f-h), imagens de MET para LMPC, d) e Nb2C, e).



5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para compreender o desempenho eletroquímico do material de melhor desempenho, Nb2C, foi empregada a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). A **Figura 5.11 b)** apresenta o diagrama de Nyquist, pela apresentação da impedância imaginária (Z'') vs. a impedância real (Z') (KEMP, 2021), para o Nb2C, assim como para o LMPC, para comparação. A técnica de EIE, geralmente, envolve a aplicação de um pequeno potencial senoidal, enquanto se mede a corrente elétrica em uma ampla faixa de frequências, normalmente variando de alguns Hz a centenas de kHz. De forma simplificada, esse diagrama pode ser interpretado como uma representação da oposição à passagem de uma corrente alternada em um circuito elétrico (KEMP, 2021).

Figura 5.11. a) Diagrama de Nyquist ampliado na região de altas-médias frequências e b) Diagrama de Nysquist referente os materiais LMPC e Nb2C no potencial de 0,75 V.



Ao analisar o diagrama de Nyquist, observa-se que as curvas apresentam perfis semelhantes entre os materiais avaliados, contendo três regiões. Nas regiões de altas-médias frequências observa-se um “quasi” semi-círculo, correspondendo a dois interceptos no eixo de impedância real (Z''). O primeiro pode ser interpretado como a resistência em série equivalente (R_Ω) e a diferença entre o primeiro e o segundo intercepto (diâmetro do semicirculo) caracterizam a resistência a transferência de carga (R_{ct}) na interface eletrodo-eletrólito (TRINH et al., 2021). Essa região é dominada pelos elementos resistivos, e um maior valor de resistência resulta em um diâmetro de semicirculo proporcionalmente maior no gráfico (BARRAZA-FIERRO; CHIU; CASTANEDA, 2019).

Na **Figura 11 a)**, o semicirculo correspondente ao material LMPC apresenta um maior diâmetro, indicando um maior valor de resistência à transferência de carga. Esse comportamento sugere uma interface material/eletrólito com menor eficiência no transporte de íons, possivelmente associada a uma superfície menos condutora ou à presença de barreiras mais significativas para a transferência de carga. Por outro lado, o semicirculo do material Nb2C é menor, indicando uma interface mais condutora, provavelmente devido a melhor propriedades eletrônicas e a facilitação dos processos difusionais de lítio na estrutura. Esse comportamento é benéfico para superar a restrição

da cinética no processo de carga/descarga e melhorar a atividade eletroquímica do material pela substituição de Nb, o que é consistente com as observações de MA et al. (2014), que relataram melhorias similares ao dopar nióbio em estruturas de olivinas do tipo LiFePO_4 .

A inclinação da curva no pós-semicírculo reflete o regime de transporte de massa (difusão) e pode indicar dois comportamentos principais: quando a inclinação da curva é aproximadamente de 45° , temos um comportamento típico de difusão semi-infinita (Impedância de Warburg: representa especificamente a reação eletroquímica em sítios ativos redox e refere-se ao atraso decorrente da difusão das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo). Esse comportamento ocorre quando as espécies químicas difundem no eletrólito ou no material do eletrodo. Um comportamento quase vertical sugere que a difusão não é limitante, e o sistema é dominado por processos capacitivos. Isso pode ocorrer em materiais altamente condutivos, onde a resistência difusiva é pequena, ou em frequências muito baixas, onde o material age como um capacitor quase ideal (BARRAZA-FIERRO; CHIU; CASTANEDA, 2019; KEMP, 2021).

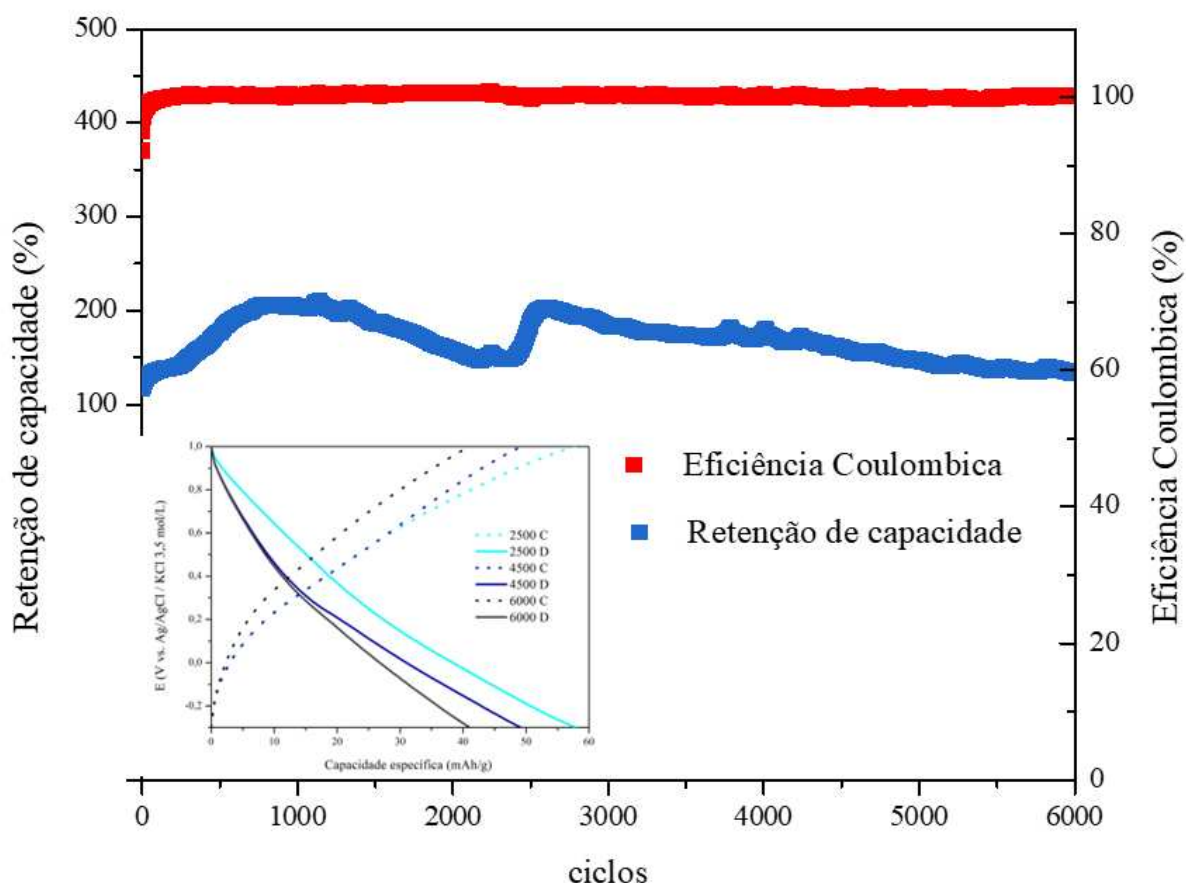
A curva pós-semicírculo do material LMPC mostra uma inclinação moderada, que pode sugerir alguma contribuição da difusão (como Warburg), mas ainda há uma resistência perceptível no transporte de íons. Já no Nb_2C a curva é mais vertical, indicando menor influência da difusão e predominância de um comportamento capacitivo ou condutivo, característico de materiais com alta condutividade que geralmente têm melhor desempenho eletroquímico, pois a difusão não é um gargalo, como observado nas voltametrias e curva de carga e descarga.

5.8 Ciclagem

A ciclagem do material Nb_2C foi realizada na densidade de corrente de 1 A/g por 6000 ciclos e exibiu uma retenção de capacidade de 183,24% após 3000 ciclos e de 134,08% após 6000 ciclos com a capacidade específica de 56,09 mAh/g e 41,10 mAh/g respectivamente, **Figura 5.12**. A retenção foi acima de 100% porque houve uma maior ativação do material após os ciclos mantendo uma eficiência coulombica de 100% após 6000 ciclos. Levando em consideração o processo de ciclagem iniciando após o período de estabilização do sistema, 3000 ciclos, o sistema teve uma retenção de capacidade

específica de 73,18% em 3000 ciclos, ou seja, uma perda de 26,85% de sua capacidade específica no mesmo período de ciclagem.

Figura 5.12. Estabilidade cíclica do Nb₂C e *inset* com curvas de carga e descarga nos ciclos referente a 2500, 4500 e 6000 ciclos.



Por fim, este resultado pode ser comparado com a literatura, (PRIYADHARSINI et al., 2018) sintetizaram olivinas de LiMnPO₄ por dois métodos diferentes, sol-gel e hidrotermal e obtiveram uma capacidade específica inicial de 9,7 e 27,5 mAh/g após e 5000 ciclos e obteve 88% de retenção de capacidade, em medidas de sistema de 3 eletrodos utilizando LiOH 1 mol/L como eletrólito e uma faixa de potencial de -0,6 a 0,4 V vs Hg/HgO. Enquanto que, (CHEN et al., 2012) sintetizaram o LiMnPO₄ e LiNi_{0,05}Mn_{0,95}PO₄ pelo método sol-gel, utilizando Li₂SO₄ 2 mol/L, para o LiMnPO₄, obtendo uma capacidade específica inicial de 27,3 mAh/g e 31,4 mAh/g para o

$\text{LiNi}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{PO}_4$ e após 110 ciclos uma capacidade específica de 47,6 e 52,1 mAh/g, respectivamente. Já, PRABAHARAN et al. (2015) conseguiram um desempenho de LiMnPO_4 a 0,3 A/g de 59,7 mAh/g de capacidade inicial e obteve uma perda de 12 % de retenção após 1000 ciclos. Esses estudos demonstram o potencial dos materiais sintetizados em termos de capacidade e estabilidade, destacando a relevância de avanços na síntese e otimização de composições para aplicações eletroquímicas.

Levando todo o exposto, o destacável desempenho eletroquímico do Nb_2C se deve a vários fatores, como o alargamento dos caminhos difusionais de lítio com a provável substituição parcial de Li^+ por Nb^{5+} , aumento da condutividade eletrônica dos materiais pela adição da camada de carbono na superfície das partículas e obtenção de partículas de tamanho bastante reduzido o que aumentou a área superficial e favoreceu os processos pseudocapacitivos de superfície. Todos os resultados obtidos comprovam a possibilidade de aplicação dos materiais sintetizados como eletrodo positivo em baterias de íons lítio em diferentes eletrólitos, em destaque ao eletrólito aquoso contendo sulfato de lítio, utilizado nos estudos eletroquímicos. Por fim, os materiais substituídos com Nb também são promissores para serem aplicados como material ativo em eletrodos de supercapacitores híbridos de íons-Li, ao combinar esse eletrodo com eletrodos com mecanismos capacitivos ou pseudocapacitivos.

6. Conclusões

Este trabalho apresentou a síntese e caracterização de fosfatos substituídos com diferentes proporções de óxido de nióbio, utilizando a metodologia de síntese solvotermal para a obtenção de cada material. Essa abordagem permitiu a obtenção de materiais com propriedades específicas, destacando-se o tamanho nanoestruturado das partículas, como evidenciado pelas análises de MEV e MET dos materiais LMPC e Nb_2C , que revelaram partículas em escala nanométrica.

As análises de DRX confirmaram a síntese bem-sucedida dos materiais. Para proporções de nióbio de até 10%, a estrutura de olivina foi mantida sem a presença de impurezas detectáveis. Nos materiais contendo 20% e 50% de nióbio, foram observadas a formação de compósitos, identificados pelas duas fases presentes nos difratogramas: o óxido de nióbio, utilizado como precursor, e a estrutura ortorrômbica característica do LiMnPO_4 . Esses resultados demonstram a eficácia do método de síntese empregado na

obtenção de materiais com estruturas distintas e potencialmente adequadas para diferentes aplicações.

Os materiais sintetizados apresentaram resultados eletroquímicos promissores, com as capacidades específicas (0,1 A/g) em ordem crescente de, LMPC (76,26 mAh/g) < Nb50C (78,82 mAh/g) < Nb20C (81,46 mAh/g) < Nb5C (85,3 mAh/g) < Nb10C (86,26 mAh/g) < Nb1C (91,20 mAh/g) < Nb2C (99,63 mAh/g). Esses dados indicam que todos os materiais modificados com nióbio apresentaram melhorias na retenção de carga, com destaque especial para os materiais contendo 1% e 2% de substituição, que demonstraram os melhores desempenhos.

Ao avaliar o comportamento dos materiais em diferentes densidades de corrente, a *rate capability* foi de 20,18%, 23,53%, 17,57%, 19,27%, 16,97%, 21,84%, 26,72% para LMPC, Nb1C, Nb2C, Nb5C, Nb10C, Nb20C e Nb50C, respectivamente. Isso mostra que, apesar dos maiores valores de capacidade específica, para substituições superiores a 2% de Nb, o desempenho eletroquímico pode ser prejudicado, em alguns aspectos, em relação ao LMPC. Em relação ao Nb20C e Nb50C nota-se que a *rate capability* volta a subir, atingindo o melhor valor entre os materiais para o Nb50C.

A análise de espectroscopia de impedância eletroquímica dos materiais Nb2C e LMPC revelou uma melhora significativa na condutividade das olivinas de LiMnPO_4 , destacando o nióbio como um substituinte promissor para esses materiais.

Por fim, a ciclagem realizada para o Nb2C confirma seu grande potencial e abrem perspectivas positivas para futuras aplicações, uma vez que, há margem para melhor otimização afim de explorar ao máximo o desempenho eletroquímico de todos os materiais, propondo uma melhor opção para fosfatos de olivinas a base de manganês utilizando eletrólito aquoso, reforçando sua viabilidade para uso em sistemas de armazenamento de energia, consolidando sua relevância na área.

7. Perspectivas

Os resultados deste trabalho destacam o grande potencial dos materiais sintetizados, especialmente devido às melhorias observadas nas propriedades eletroquímicas com a introdução de nióbio. Esses avanços tornam os materiais

promissores, mas ainda há oportunidades significativas para aprofundar o entendimento e explorar todo o seu desempenho.

Estudos futuros devem incluir a realização de testes de ciclagem para todas as composições sintetizadas, com o objetivo de avaliar sua estabilidade a longo prazo. Além disso, análises mais detalhadas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta definição, abrangendo todos os materiais, podem fornecer informações cruciais sobre as características estruturais e morfológicas, como distribuição de partículas e formação de compósitos.

Do ponto de vista teórico, investigações baseadas em simulações computacionais e modelagem podem ajudar a esclarecer os mecanismos envolvidos no transporte de íons e para a constatação da real relação de Li/Nb/Mn nas amostras, fórmula mínima dos materiais, estudo teórico para simulação da estrutura a partir dos difratogramas. Esses estudos podem guiar ajustes na composição e no processo de síntese para otimizar ainda mais as propriedades eletroquímicas.

Outro aspecto relevante seria explorar a síntese utilizando diferentes tipos de precursores de nióbio, o que pode abrir novas possibilidades de otimização das propriedades estruturais e eletroquímicas dos materiais. Além disso, considerando que os materiais de $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$ já são amplamente relatados na literatura com melhorias significativas em seu desempenho (DOS SANTOS JUNIOR et al., 2023; TRINH et al., 2021; YANG et al., 2020; ZENG et al., 2024), é pertinente investigar a aplicação do nióbio como dopante ou em compósitos com esses materiais para verificar se resultados ainda mais promissores podem ser alcançados.

Por fim, é fundamental avaliar o desempenho desses materiais em células completas de supercapacitores híbridos de íons de lítio, explorando sua aplicabilidade em sistemas de armazenamento de energia. Esse passo será essencial para validar a viabilidade prática dos materiais sintetizados e posicioná-los como candidatos competitivos para tecnologias avançadas.

8. Referências

ABBAS, Q. et al. Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. **ENERGIES**, v. 13, n. 21, nov. 2020.

AHSAN, M. B. F. et al. Lithium-ion battery and supercapacitor-based hybrid energy storage system for electric vehicle applications: A review. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH**, v. 46, n. 14, p. 19826–19854, nov. 2022.

ARAVINDAN, V. et al. LiMnPO_4 - A next generation cathode material for lithium-ion batteries. **JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A**, v. 1, n. 11, p. 3518–3539, 2013.

BANERJEE, S. et al. Applications of Supercapacitors. Em: [s.l: s.n.]. p. 341–350.

BARRAZA-FIERRO, J. I.; CHIU, T.-M.; CASTANEDA, H. Electrochemical Impedance Characterization of LiMnPO_4 Electrodes with Different Additions of MWCNTs in an Aqueous Electrolyte. **JOURNAL OF THE MEXICAN CHEMICAL SOCIETY**, v. 63, n. 3, SI, p. 39–55, 2019.

BEDOYA-LORA, F. E. et al. Stable V-doped LiMnPO_4/C cathode material for Li-ion batteries produced by a fast and facile microwave-assisted synthesis. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, v. 938, mar. 2023.

BIBI, S. et al. Synthesis of Cr doped LiMnPO_4 cathode materials and investigation of their dielectric properties. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH**, v. 46, n. 2, p. 810–821, fev. 2022.

BLUMBERGS, E. et al. Cadmium Recovery from Spent Ni-Cd Batteries: A Brief Review. **METALS**, v. 11, n. 11, nov. 2021.

CHAKRABORTY, S.; MARY, N. L. Review-An Overview on Supercapacitors and Its Applications. **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, v. 169, n. 2, fev. 2022.

CHANG, L. et al. Insight into structural and electrochemical properties of Mg-doped LiMnPO_4/C cathode materials with first-principles calculation and experimental

verification. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH**, v. 45, n. 15, p. 20715–20728, dez. 2021.

CHEN, C. et al. Electrochemical behavior of olivine-type LiMnPO_4 -based material in a mild aqueous electrolyte. **IONICS**, v. 18, n. 7, p. 635–641, jul. 2012.

CHEN, C.; WEI, Z.; KNOLL, A. C. Charging Optimization for Li-Ion Battery in Electric Vehicles: A Review. **IEEE TRANSACTIONS ON TRANSPORTATION ELECTRIFICATION**, v. 8, n. 3, p. 3068–3089, set. 2022.

CHEN, L. et al. Tunable synthesis of Li_xMnO_2 nanowires for aqueous Li-ion hybrid supercapacitor with high rate capability and ultra-long cycle life. **JOURNAL OF POWER SOURCES**, v. 413, p. 302–309, fev. 2019.

CHEN, S. et al. Historical development and novel concepts on electrolytes for aqueous rechargeable batteries. **ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE**, v. 15, n. 5, p. 1805–1839, maio 2022.

CLEMENTE, A. et al. Optimizing Performance of Hybrid Electrochemical Energy Storage Systems through Effective Control: A Comprehensive Review. **ELECTRONICS**, v. 13, n. 7, abr. 2024.

CZAGANY, M. et al. Supercapacitors: An Efficient Way for Energy Storage Application. **MATERIALS**, v. 17, n. 3, fev. 2024.

DA CRUZ, J. A. et al. Structural characterization of Brazilian niobium pentoxide and treatment to obtain the single phase ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$). **THERMAL SCIENCE AND ENGINEERING PROGRESS**, v. 25, out. 2021.

DE OLIVEIRA, M. B. et al. Factors influencing the intention to use electric cars in Brazil. **TRANSPORTATION RESEARCH PART A-POLICY AND PRACTICE**, v. 155, p. 418–433, jan. 2022.

DETKA, K.; GORECKI, K. Selected Technologies of Electrochemical Energy Storage-A Review. **ENERGIES**, v. 16, n. 13, jul. 2023.

DING, Y. et al. Advances in recycling LiFePO₄ from spent lithium batteries: A critical review. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, v. 338, jun. 2024.

DISSANAYAKE, K.; KULARATNA-ABEYWARDANA, D. A review of supercapacitors: Materials, technology, challenges, and renewable energy applications. **JOURNAL OF ENERGY STORAGE**, v. 96, ago. 2024.

DOEFF, M. M. et al. Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO₄. **ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE LETTERS**, v. 6, n. 10, p. A207–A209, out. 2003.

DONG, H.; KOENIG JR., G. M. A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced *via* coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials. **CRYSTENGCOMM**, v. 22, n. 9, p. 1514–1530, mar. 2020.

DOS SANTOS JUNIOR, G. A. et al. High-performance Li-Ion hybrid supercapacitor based on LiMn₂O₄ in ionic liquid electrolyte. **ELECTROCHIMICA ACTA**, v. 325, dez. 2019.

DOS SANTOS JUNIOR, G. A. et al. Electrochemical performance of hybrid supercapacitor device based on Mn-doped LiFePO₄/C and imidazolium ionic liquid electrolyte. **JOURNAL OF ENERGY STORAGE**, v. 74, n. B, dez. 2023.

DU, X. et al. Electrode Materials, Structural Design, and Storage Mechanisms in Hybrid Supercapacitors. **MOLECULES**, v. 28, n. 17, set. 2023.

FICHTNER, M. et al. Rechargeable Batteries of the Future-The State of the Art from a BATTERY 2030+Perspective. **ADVANCED ENERGY MATERIALS**, v. 12, n. 17, SI, maio 2022.

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

GAO, D. et al. A survey of hybrid energy devices based on supercapacitors. **GREEN ENERGY & ENVIRONMENT**, v. 8, n. 4, p. 972–988, ago. 2023.

GAO, H. et al. An aqueous hybrid lithium ion capacitor based on activated graphene and modified LiFePO_4 with high specific capacitance. **MATERIALS RESEARCH EXPRESS**, v. 6, n. 4, abr. 2019.

HAGEN, M. et al. Hybrid lithium-ion battery-capacitor energy storage device with hybrid composite cathode based on activated carbon / $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$. **JOURNAL OF POWER SOURCES**, v. 433, set. 2019.

HLONGWA, N. W.; RALEIE, N. Lithiated Manganese-Based Materials for Lithium-Ion Capacitor: A Review. **ENERGIES**, v. 15, n. 19, out. 2022.

HONG, Y.; TANG, Z.; ZHANG, Z. Enhanced electrochemical properties of LiMnPO_4/C composites by tailoring polydopamine-derived carbon coating. **ELECTROCHIMICA ACTA**, v. 176, p. 369–377, set. 2015.

HOW, Y. Y. et al. A review on the binder-free electrode fabrication for electrochemical energy storage devices. **JOURNAL OF ENERGY STORAGE**, v. 51, jul. 2022.

HU, Y. et al. Covalent organic framework based lithium-ion battery: Fundamental, design and characterization. **ENERGYCHEM**, v. 3, n. 1, jan. 2021.

HU, Z. et al. High Specific Capacitance of Polyaniline/Mesoporous Manganese Dioxide Composite Using $\text{KI-H}_2\text{SO}_4$ Electrolyte. **Polymers**, v. 7, n. 10, p. 1939–1953, 30 set. 2015.

HUANG, G. et al. High-Voltage Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. **PROGRESS IN CHEMISTRY**, v. 33, n. 5, p. 855–867, maio 2021.

HUANG, Y. The discovery of cathode materials for lithium-ion batteries from the view of interdisciplinarity. **INTERDISCIPLINARY MATERIALS**, v. 1, n. 3, SI, p. 323–329, jul. 2022.

JASIORSKI, M. et al. **Active sol-gel materials**. (P. Innocenzi, Y. L. Zub, V. G. Kessler, Eds.)**SOL-GEL METHODS FOR MATERIALS PROCESSING: FOCUSING ON MATERIALS FOR POLLUTION CONTROL, WATER PURIFICATION, AND SOIL REMEDIATION. Anais....: NATO Science for Peace and Security Series C-Environmental Security**.2008.

KALANTARIAN, M. M.; ASGARI, S.; MUSTARELLI, P. A theoretical approach to evaluate the rate capability of Li-ion battery cathode materials. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 1, p. 107–115, 2014.

KANAMURA, K.; KOIZUMI, S.; DOKKO, K. **Hydrothermal synthesis of LiFePO₄ as a cathode material for lithium batteries**. Journal of Materials Science. **Anais....abr**. 2008.

KANDHASAMY, S.; NALLATHAMBY, K.; MINAKSHI, M. Role of structural defects in olivine cathodes. **PROGRESS IN SOLID STATE CHEMISTRY**, v. 40, n. 1–2, p. 1–5, jun. 2012.

KEMP, N. T. A Tutorial on Electrochemical Impedance Spectroscopy and Nanogap Electrodes for Biosensing Applications. **IEEE SENSORS JOURNAL**, v. 21, n. 20, p. 22232–22245, out. 2021.

KEUM, K. et al. All vanadium-based Li-ion hybrid supercapacitor with enhanced electrochemical performance via prelithiation. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, v. 914, set. 2022.

KIM, W. J. et al. Geometric frustration of Jahn-Teller order in the infinite-layer lattice. **NATURE**, v. 615, n. 7951, p. 237+, mar. 2023.

KLEIN, A. et al. The Fermi energy as common parameter to describe charge compensation mechanisms: A path to Fermi level engineering of oxide electroceramics. **JOURNAL OF ELECTROCERAMICS**, v. 51, n. 3, p. 147–177, nov. 2023.

KONTJE, M. et al. Substituted transition metal phospho olivines $\text{LiMM}'\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}$, $\text{M}' = \text{Fe}$, Co , Mg): Optimisation routes for LiMnPO_4 . **PROGRESS IN SOLID STATE CHEMISTRY**, v. 42, n. 4, SI, p. 106–117, dez. 2014.

KOTAL, M. et al. Cathode materials for rechargeable lithium batteries: Recent progress and future prospects. **JOURNAL OF ENERGY STORAGE**, v. 47, mar. 2022.

KUMAR, N. et al. Recent Advanced Supercapacitor: A Review of Storage Mechanisms, Electrode Materials, Modification, and Perspectives. **NANOMATERIALS**, v. 12, n. 20, out. 2022.

LAIN, M. J.; BRANDON, J.; KENDRICK, E. Design Strategies for High Power vs. High Energy Lithium Ion Cells. **BATTERIES-BASEL**, v. 5, n. 4, dez. 2019.

LEE, W. et al. Advances in the Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries. **ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION**, v. 59, n. 7, p. 2578–2605, fev. 2020.

LI, B. et al. Strengthening reversibility at high rate of spinel LiMn_2O_4 by aluminum and copper Co-doping for lithium ion battery. **ELECTROCHIMICA ACTA**, v. 464, out. 2023.

LIN, J. et al. Facile synthesis of Nb_2O_5 /carbon nanocomposites as advanced anode materials for lithium-ion batteries. **ELECTROCHIMICA ACTA**, v. 292, p. 63–71, dez. 2018.

LING, J. et al. Phosphate Polyanion Materials as High-Voltage Lithium-Ion Battery Cathode: A Review. **ENERGY & FUELS**, v. 35, n. 13, p. 10428–10450, jul. 2021.

LIU, H. et al. Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review. **ENERGY STORAGE MATERIALS**, v. 28, p. 122–145, jun. 2020.

LIU, W. et al. Review of Energy Storage Capacitor Technology. **BATTERIES-BASEL**, v. 10, n. 8, ago. 2024.

LONG, Y. et al. Microwave-assisted polyol synthesis of LiMnPO_4/C and its use as a cathode material in lithium-ion batteries. **PARTICUOLOGY**, v. 33, p. 42–49, ago. 2017.

LUKATSKAYA, M. R.; DUNN, B.; GOGOTSI, Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. **NATURE COMMUNICATIONS**, v. 7, set. 2016.

LYU, Y. et al. An Overview on the Advances of LiCoO_2 Cathodes for Lithium-Ion Batteries. **ADVANCED ENERGY MATERIALS**, v. 11, n. 2, jan. 2021.

MA, H. et al. Advances of LiCoO_2 in Cathode of Aqueous Lithium-Ion Batteries. **SMALL METHODS**, v. 8, n. 6, SI, jun. 2024.

MA, Z. et al. Effects of Nb-doped on the structure and electrochemical performance of LiFePO_4/C composites. **JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY**, v. 210, n. 1, p. 232–237, fev. 2014a.

MA, Z. et al. Tunable Morphology Synthesis of LiFePO_4 Nanoparticles as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. **ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES**, v. 6, n. 12, p. 9236–9244, jun. 2014b.

MANJUNATHA, H.; VENKATESHA, T. V; SURESH, G. S. Electrochemical studies of LiMnPO_4 as aqueous rechargeable lithium-ion battery electrode. **JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY**, v. 16, n. 5, p. 1941–1952, maio 2012.

MANTHIRAM, A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. **NATURE COMMUNICATIONS**, v. 11, n. 1, mar. 2020.

MATHEW, V. et al. A rapid polyol combustion strategy towards scalable synthesis of nanostructured LiFePO_4/C cathodes for Li-ion batteries. **JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY**, v. 18, n. 6, p. 1557–1567, jun. 2014.

MINAKSHI, M.; KANDHASAMY, S. Utilizing active multiple dopants (Co and Ni) in olivine LiMnPO_4 . **CURRENT OPINION IN SOLID STATE & MATERIALS SCIENCE**, v. 16, n. 4, SI, p. 163–167, ago. 2012.

MUZAFFAR, A. et al. A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. **RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS**, v. 101, p. 123–145, mar. 2019.

NAG, S.; ROY, S. La-doped LiMnPO_4/C cathode material for Lithium-ion battery. **CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE**, v. 272, maio 2023.

NANDI, S.; GOSWAMI, T. K.; DAS, S. K. Al^{3+} ion storage in LiMnPO_4 for rechargeable aqueous aluminum-ion battery. **Materials Letters**, v. 346, p. 134513, set. 2023.

NOEROCHIM, L. et al. Recent Development of Nickel-Rich and Cobalt-Free Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. **BATTERIES-BASEL**, v. 7, n. 4, dez. 2021.

NORBERG, N. S.; KOSTECKI, R. FTIR spectroscopy of a LiMnPO_4 composite cathode. **ELECTROCHIMICA ACTA**, v. 56, n. 25, p. 9168–9171, out. 2011.

NWACHUKWU, I. M. et al. Research progress in solid-state synthesized LiMnPO₄ cathode material for Li-ion battery applications. **APPLIED SURFACE SCIENCE ADVANCES**, v. 18, dez. 2023a.

NWACHUKWU, I. M. et al. Research progress in solid-state synthesized LiMnPO₄ cathode material for Li-ion battery applications. **APPLIED SURFACE SCIENCE ADVANCES**, v. 18, dez. 2023b.

NWACHUKWU, I. M. et al. The potentials of LiMnPO₄ cathode material for aqueous Li-ion batteries: An investigation into solid state and green chemistry approaches. **APPLIED SURFACE SCIENCE ADVANCES**, v. 19, fev. 2024.

OLABI, A. G. et al. Critical review of energy storage systems. **ENERGY**, v. 214, jan. 2021.

OLABI, A. G. et al. Rechargeable batteries: Technological advancement, challenges, current and emerging applications. **ENERGY**, v. 266, mar. 2023.

OUKAHOU, S. et al. Feeling the strain: Enhancing the electrochemical performance of olivine LiMnPO₄ as cathode materials for Li-ion batteries through strain effects. **JOURNAL OF ENERGY STORAGE**, v. 75, jan. 2024.

PERSHAANAA, M. et al. Every bite of Supercap: A brief review on construction and enhancement of supercapacitor. **JOURNAL OF ENERGY STORAGE**, v. 50, jun. 2022.

PRABAHARAN, S. R. S. et al. Nano-composite LiMnPO₄ as new insertion electrode for electrochemical supercapacitors. **CURRENT APPLIED PHYSICS**, v. 15, n. 12, p. 1624–1633, dez. 2015.

PRIYADHARSINI, N. et al. Improved electrochemical performances of LiMnPO₄ synthesized by a hydrothermal method for Li-ion supercapatteries. **JOURNAL OF**

MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS, v. 29, n. 21, p. 18553–18565, nov. 2018.

RAJAMMAL, K. et al. Doped olivine LiMPO_4 (M = Mn/Ni) derivatives as potential cathode materials for Lithium-ion batteries: a mini review. **IONICS**, v. 29, n. 3, p. 895–916, mar. 2023.

SALGADO, R. M. et al. The Latest Trends in Electric Vehicles Batteries. **MOLECULES**, v. 26, n. 11, jun. 2021.

SANGLAY, G. D. D. et al. Borate-Based Compounds as Mixed Polyanion Cathode Materials for Advanced Batteries. **MOLECULES**, v. 27, n. 22, nov. 2022.

SERVICE, R. F. Lithium-ion battery development takes Nobel. **SCIENCE**, v. 366, n. 6463, p. 292, out. 2019.

SMDANI, G.; ISLAM, M. R.; YAHAYA AHMAD NAIM AHMAD AND BIN SAFIE, S. I. PERFORMANCE EVALUATION OF ADVANCED ENERGY STORAGE SYSTEMS: A REVIEW. **ENERGY & ENVIRONMENT**, v. 34, n. 4, p. 1094–1141, jun. 2023.

SUN, J.; LUO, B.; LI, H. A Review on the Conventional Capacitors, Supercapacitors, and Emerging Hybrid Ion Capacitors: Past, Present, and Future. **ADVANCED ENERGY AND SUSTAINABILITY RESEARCH**, v. 3, n. 6, jun. 2022.

TENG, T. et al. Effect of Nb doping at Fe site on the cycling stability and rate capability of LiFePO_4 for lithium-ion batteries. **VACUUM**, v. 203, set. 2022.

TOLGANBEK, N. et al. Current state of high voltage olivine structured LiMPO_4 cathode materials for energy storage applications: A review. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, v. 882, nov. 2021.

TORNHEIM, A.; O'HANLON, D. C. What do Coulombic Efficiency and Capacity Retention Truly Measure? A Deep Dive into Cyclable Lithium Inventory, Limitation Type, and Redox Side Reactions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 11, p. 110520, jul. 2020.

TRINH, D. V. et al. Hydrothermally synthesized nanostructured $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0-0.3$) cathode materials with enhanced properties for lithium-ion batteries. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 12280, 10 jun. 2021.

WANG, X. et al. Fluorine doped carbon coating of LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion batteries. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 379, jan. 2020.

WANI, T. A.; SURESH, G. A comprehensive review of LiMnPO_4 based cathode materials for lithium-ion batteries: current strategies to improve its performance. **JOURNAL OF ENERGY STORAGE**, v. 44, n. B, dez. 2021.

WEN, F. et al. Mesoporous LiMnPO_4/C nanoparticles as high performance cathode material for lithium ion batteries. **ELECTROCHIMICA ACTA**, v. 214, p. 85–93, out. 2016.

WULANDARI, T. et al. Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives. **BATTERY ENERGY**, v. 2, n. 6, nov. 2023.

XIA, L. et al. Recent Advances in Alkali Metal-Ion Hybrid Supercapacitors. **BATTERIES & SUPERCAPS**, v. 4, n. 7, p. 1108–1121, jul. 2021.

XIANG, J. et al. Spinel LiMn_2O_4 nanoparticles fabricated by the flexible soft template/Pichini method as cathode materials for aqueous lithium-ion capacitors with high energy and power density. **RSC ADVANCES**, v. 11, n. 25, p. 14891–14898, maio 2021.

XU, S. et al. Promoting Surface Electric Conductivity for High-Rate LiCoO_2 . **ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION**, v. 62, n. 10, mar. 2023.

YANG, H. et al. Fe-doped $\text{LiMnPO}_4\text{@C}$ nanofibers with high Li-ion diffusion coefficient. **CARBON**, v. 158, p. 102–109, mar. 2020.

YANG, H.; ZHU, M.; LI, Y. Sol-gel research in China: a brief history and recent research trends in synthesis of sol-gel derived materials and their applications. **JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 106, n. 2, SI, p. 406–421, maio 2023.

YI, H. et al. Low-Cost Mn-Based Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. **BATTERIES-BASEL**, v. 9, n. 5, abr. 2023.

ZENG, T. et al. Superior electronic/ionic kinetics of $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4\text{@C}$ nanoparticles cathode by doping strategy toward enhanced Li-ion storage. **ENERGY STORAGE MATERIALS**, v. 65, fev. 2024.

ZHAI, Z. et al. A review of carbon materials for supercapacitors. **MATERIALS & DESIGN**, v. 221, set. 2022.

ZHANG, H. et al. Selecting substituent elements for LiMnPO_4 cathode materials combined with density functional theory (DFT) calculations and experiments. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, v. 793, p. 360–368, jul. 2019.

ZHU, J. et al. Solvothermal Synthesis, Development, and Performance of LiFePO_4 Nanostructures. **CRYSTAL GROWTH & DESIGN**, v. 13, n. 11, p. 4659–4666, nov. 2013.

ZORTEA, M. et al. Impacts of a hydroelectric power plant on the bat community in central Brazil. **MAMMAL RESEARCH**, v. 66, n. 3, p. 509–518, jul. 2021.