

UNIVERSIDADE DE UBERABA – UNIUBE

MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA QUIMICA

MARCO ANTONIO GONÇALVES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FERRO, FÓSFORO, POTÁSSIO, TÂNTALO E
FLÚOR NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO MISTO DE NIÓBIO E TITÂNIO.**

UBERABA – MG

2022

MARCO ANTONIO GONÇALVES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FERRO, FÓSFORO, POTÁSSIO, TÂNTALO E
FLÚOR NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO MISTO DE NIÓBIO E TITÂNIO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Química da Universidade de Uberaba, como requisito parcial, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre de Faria Lima

UBERABA – MG

2022

Catálogo elaborado pelo Setor de Referência da Biblioteca Central UNIUBE

G586e Gonçalves, Marco Antonio.
Estudo da influência do ferro, fósforo, potássio, tântalo e flúor nas propriedades do óxido misto de nióbio e titânio / Marco Antonio Gonçalves. – Uberaba, 2022.
219 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Química, concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais.
Orientador: Prof. Dr. Alexandre de Faria Lima.

1. Engenharia Química. 2. Elementos químicos. 3. Óxidos. 4. Nióbio. 5. Titânio. I. Lima, Alexandre de Faria. II. Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Química. III. Título.

CDD 660.2

MARCO ANTONIO GONÇALVES

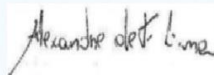
**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO FERRO, FÓSFORO, POTÁSSIO, TÂNTALO E
FLÚOR NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO MISTO DE NIÓBIO E TITÂNIO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química
do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química - Mestrado Profissional da Universidade de
Uberaba (PPGEQ-MP/UNIUBE).

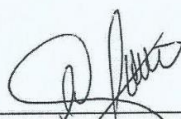
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos
Químicos Agroindustriais

Aprovado em: 30/03/2022.

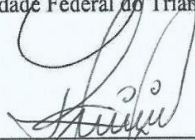
BANCA EXAMINADORA:



Prof(a). Dr(a) Alexandre de Faria Lima- Orientador



Prof(a). Dr(a). Rogério Valentim Gelamo
Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof(a). Dr(a). David Maikel Fernandes
Instituto Federal de Minas Gerais

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que ELE, me permitiu, principalmente, neste caso, no que se refere as oportunidades do aprendizado, proporcionando minha evolução intelectual significativa e notória ao longo dos anos, o qual me transformou em uma pessoa que está sempre em busca do conhecimento para a prática do bem.

À minha família que sempre me apoiou para que eu concluísse mais esta etapa da minha vida acadêmica, especialmente a minha esposa Elisangela e meus filhos Rafael e Lucas.

Aos professores do Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Química da Universidade de Uberaba, que sempre me ajudou transferindo conhecimento durante todo o período do mestrado.

Ao meu orientador Alexandre de Faria Lima, por toda dedicação e conhecimento compartilhado.

Ao professor José Roberto Delalibera Finzer, pela dedicação ao Programa de Mestrado Profissional em Engenharia Química da Universidade de Uberaba.

A todos os amigos da equipe técnica da CBMM, principalmente da equipe de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos para Baterias que direta e indiretamente me ajudou em todas as etapas deste trabalho, principalmente, ao Dr. Fernando Carmona Simões, Dr. Sidney de Aquino Neto, Dr. Lucas Henrique Eiras dos Santos, e aos amigos, Leandro Virgílio Resende e Rauni Megaron Paulino.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM, pelo suporte dado ao desenvolvimento dessa dissertação e ao Dr. Seiji Takahashi, do *Japan Fine Ceramics Center*, pelo apoio e participação com as análises de imagens via microscópico eletrônico de varredura.

RESUMO

Recentemente, os óxidos à base de nióbio têm atraído interesses crescentes como uma escolha potencial para materiais anódicos com alta segurança e cinética de armazenamento rápido de energia, para a tecnologia de baterias de íon lítio. O óxido misto, em TiNb_2O_7 , têm sido considerado candidato promissor para os materiais anódicos das baterias de íon lítio de nova geração, contudo, seus precursores, necessitam de um severo e oneroso processo de purificação, já que são processados a partir de minérios complexos. Além do custo, as etapas de purificação resultam em quantidades expressivas de efluentes ácidos e alcalinos, os quais geram, custos adicionais para o tratamento destes efluentes.

O presente trabalho foi idealizado para compreender a influência da presença do ferro, potássio, fósforo, tântalo e flúor, na síntese do TiNb_2O_7 , através de caracterizações dos óxidos mistos obtidos, pela técnica de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, e por fim, a influência na performance eletroquímica da bateria de íon lítio.

Os resultados obtidos, mostraram que apesar do impacto na formação do TiNb_2O_7 , a presença do ferro até 2.000 ppm na síntese, não foi prejudicial ao processo de forma geral. A presença do fósforo e o potássio, resultaram em sérios problemas nas etapas de preparação dos eletrodos da bateria, resultando em óxidos mistos com altas durezas. A presença do tântalo, promoveu aumento significativos da performance das baterias, atribuída a formação do óxido misto de alta pureza em TiNb_2O_7 e TiTa_2O_7 . No entanto, deve ser enxergada com cautela, devido ao alto custo dos produtos de tântalo, frente a necessidade de baixo custo das futuras baterias de íon lítio para carros elétricos. Contudo, pode ser atrativo para os processos de produção de óxidos via minérios de altas concentrações de tântalo, que utiliza a separação Ta-Nb, via processo com ácido fluorídrico, já que o flúor não promove problemas na síntese do TiNb_2O_7 .

Palavras chaves: baterias de íon-lítio, síntese hidrotérmica, óxido de nióbio, óxido misto de titânio-nióbio, óxido misto de titânio-tântalo.

ABSTRACT

Recently, niobium-based oxides have attracted increasing interest as a potential choice for anodic materials with high safety and fast energy storage kinetics for lithium-ion battery technology. The mixed oxide, in TiNb_2O_7 , has been considered a promising candidate for the anodic materials of new generation lithium-ion batteries, however, its precursors need a severe and expensive purification process, due to being processed from complex ores. In addition to the cost, the purification steps result in significant amounts of acid and alkaline effluents, which generate additional costs for the effluents treatment.

The present work was conceived to understand the influence of the presence of iron, potassium, phosphorus, tantalum and fluor, in the synthesis of TiNb_2O_7 , through characterizations of the mixed oxides obtained, by the technique of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and by finally, the influence on the electrochemical performance of the lithium ion battery.

The results obtained showed that despite the impact on the formation of TiNb_2O_7 , the presence of iron up to 2,000 ppm in the synthesis was not harmful to the process route in general. The presence of phosphorus and potassium resulted in serious problems in the preparation steps of the battery electrodes, resulting in mixed oxides with high hardness. The presence of tantalum promoted a significant increase in the performance of the batteries, attributed to the formation of high purity mixed oxides in TiNb_2O_7 and TiTa_2O_7 . However, it should be viewed with caution, given the high cost of tantalum products, given the low-cost need for future lithium-ion batteries for electric cars. However, it can be attractive for oxide production processes via ores with high concentrations of tantalum, which uses Ta-Nb separation, via hydrofluoric acid process since fluorine does not cause problems in the synthesis of TiNb_2O_7 .

Keywords: lithium-ion batteries, hydrothermal synthesis, niobium oxide, mixed titanium-niobium oxide, mixed titanium-tantalum oxide.

LISTA DE ABREVIATURAS

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
(União Internacional de Química Pura e Aplicada)

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral Brasileiro

NbO – Monóxido de Nióbio

NbO₂ - Dióxido de Nióbio

Nb₂O₅ – Pentóxido de Nióbio

TiNb₂O₇ – Oxido misto de Nióbio e Titânio

Ti₂Nb₁₀O₂₉ – Oxido misto de Nióbio e Titânio

TiNb₂₄O₆₂ – Oxido misto de Nióbio e Titânio

NTO – Oxido de Nióbio e Titânio

LTO – Oxido de Lítio e Titânio

H-Nb₂O₅ - Pentóxido de Nióbio com estrutura cristalina monoclinica

M-Nb₂O₅ - Pentóxido de Nióbio com estrutura cristalina tetragonal

T-Nb₂O₅ – Pentóxido de Nióbio com estrutura cristalina ortorrômbica

TT-Nb₂O₅ – Pentóxido de Nióbio com estrutura cristalina pseudohexagonal

Nb – Nióbio

Ti – Titânio

TiO₂ – Dióxido de Titânio

Fe – Ferro

K – Potássio

P – Fosforo

Ta – Tântalo

F - Flúor

DRX – Difração de Raios-X

0,2C – Velocidade de carga da bateria em 300 minutos

1C – Velocidade de carga da bateria em 60 minutos

2C – Velocidade de carga da bateria em 30 minutos

3C – Velocidade de carga da bateria em 20 minutos

5C – Velocidade de carga da bateria em 12 minutos

Cd – Capacidade de descarga

Cc – Capacidade de carga

EC – Eficiência Coulômbica

Rd – Retenção da capacidade de descarga

Rc – Retenção da capacidade de carga

mAh . g⁻¹ – Milliamperes por hora grama de óxido misto de nióbio e titânio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cúbica do NbO.	26
Figura 2: Estrutura Tetragonal do NbO ₂	27
Figura 3: Estrutura monoclínica da fase H-Nb ₂ O ₅	28
Figura 4: Estrutura tetragonal da fase M-Nb ₂ O ₅	29
Figura 5: Estrutura ortorrômbica da fase T-Nb ₂ O ₅	29
Figura 6: Evolução do sistema cristalino do Nb ₂ O ₅ em diferentes temperaturas de calcinação.	31
Figura 7: Principais fatores considerados para a aplicação das baterias de íon-lítio, em veículos elétricos.	34
Figura 8: Fluxograma do procedimento de síntese do óxido misto de nióbio e titânio.	52
Figura 9: Ilustração do procedimento de síntese do óxido misto de nióbio e titânio.	52
Figura 10: Procedimento com as imagens reais da síntese do óxido misto de nióbio e titânio, aplicado neste trabalho.	53
Figura 11: Misturador centrífugo, da marca: Thinky (USA), modelo: AR-100.	57
Figura 12: Pasta dos materiais ativos, com a adição gradativa do solvente.	58
Figura 13: Mesa de aplicação do revestimento do coletor, da marca Tester Sangyo (Japan), modelo: PI-1210, com controle de altura da lâmina (1) e a folha seca, recoberta, com pasta (2).	58
Figura 14: Prensa do tipo calandra, de cilindro duplo.	59
Figura 15: Cortador manual de eletrodo da marca Hohsen Corp. (Japan).	59
Figura 16: Esquema de montagem da bateria tipo moeda.	60
Figura 17: Caixas de luvas, ou dry box, utilizada para a montagem da bateria tipo moeda, da marca Miwa Mfg Co (Japan), modelo DBO-2BL.	60
Figura 18: Equipamento de medições eletroquímicas da Toyo System Co. (Japan), modelo Toscat-3100.	62
Figura 19: Fluxograma de montagem das baterias tipo moeda.	63
Figura 20: Difração de raios-X, da amostra obtida na síntese, com indicação dos picos cristalográficos do TiNb ₂ O ₇ . (PDF01-084-8890 – titanium(IV)diniobate(V) / Titanium Niobium Oxide – TiNb ₂ O ₇ – Monoclinic).	68

Figura 21: Destaque dos cinco principais picos cristalográficos obtidos nas análises de Difração de raios-X, da amostra sintetizada, sem a adição de impurezas.....	69
Figura 22: Evolução comparativa dos resultados obtidos nas análises pela técnica de difração de raios-X, dos óxidos mistos de nióbio e titânio, sintetizados com as contaminações de ferro.	71
Figura 23: Comportamento reacional de formação dos compostos, em percentuais com presença crescente do Fe no sistema reacional da síntese do NTO.	72
Figura 24: Posição e intensidade dos cinco picos cristalográficos mais intenso do $TiNb_2O_7$ com a presença do crescente do ferro. Imagem A) $TiNb_2O_7$ de alta pureza de fase; B) $TiNb_2O_7$ com a adição de 200 ppm de Ferro; C) $TiNb_2O_7$ com a adição de 2.000 ppm de Ferro e D) $TiNb_2O_7$ com a adição de 20.000 ppm de Ferro.	73
Figura 25: Sobreposição dos cinco picos cristalográficos mais intenso dos compostos sintetizados na presença do Fe.....	74
Figura 26: Difratoograma do composto formado, com contaminação de 60.000 ppm de potássio.	75
Figura 27: Resumo comparativo dos resultados obtidos nas análises pela técnica de Difração de raios-X, nos óxidos mistos de nióbio e titânio, com as contaminações de potássio.	76
Figura 28: Distorção dos picos cristalográficos do composto formado com a adição de 60.000 ppm de potássio, comparados com os principais picos cristalográficos do $TiNb_2O_7$	77
Figura 29: Comportamento reacional de formação dos compostos, com presença crescente do potássio no sistema reacional da síntese do NTO. Não foi possível caracterizar o composto formado com a presença de 60.000 ppm de potássio, já que os picos cristalográficos não coincidem com os picos de referência do $TiNb_2O_7$	78
Figura 30: Posição e intensidade dos cinco picos cristalográficos mais intenso do $TiNb_2O_7$ com a presença do crescente do potássio. Figura A): $TiNb_2O_7$; figura B): $TiNb_2O_7$, com a adição de 600 ppm de K; figura C): $TiNb_2O_7$, com a adição de 6.000 ppm de K e figura D) $TiNb_2O_7$, com a adição de 60.000 ppm de K.....	79
Figura 31: Sobreposição dos cinco picos cristalográficos mais intenso dos compostos obtidos com a presença do potássio na síntese.	80
Figura 32: Evolução dos picos cristalográficos obtidos nas análises pela técnica de Difração de raios-X, nos óxidos mistos de nióbio e titânio, com as contaminações de fósforo.	82

Figura 33: Comportamento dos compostos formados na síntese do NTO, com a presença crescente do fósforo.	83
Figura 34: evolução dos cinco picos cristalográficos mais intenso do $TiNb_2O_7$ com a presença do crescente do fósforo. Figura A) $TiNb_2O_7$ com alta pureza de fase; Figura B) $TiNb_2O_7$ com adição de 200 ppm de P; Figura C) $TiNb_2O_7$ com adição de 2.000 ppm de P e Figura D) $TiNb_2O_7$ com adição de 20.000 ppm de P.	84
Figura 35: Sobreposição dos picos cristalográficos dos compostos formados com o aumento da contaminação do fósforo.	85
Figura 36: Valores em ângulos similares das fichas cristalográficas do $TiNb_2O_7$ e a do $TiTa_2O_7$	86
Figura 37: Estratificação comparativa dos difratogramas padrão do $TiNb_2O_7$ e $TiTa_2O_7$	87
Figura 38: Resumo comparativo dos resultados obtidos nas análises pela técnica de Difração de raios-X, nos óxidos mistos de nióbio e titânio, com as contaminações de tântalo.	88
Figura 39: Comportamento dos compostos de Nb-Ta-Ti-O, formados na síntese, com o aumento da dosagem de Ta, na síntese do $TiNb_2O_7$	89
Figura 40: Evolução dos cinco picos cristalográficos mais intenso do $TiNb_2O_7$ com a presença do crescente do tântalo. Figura A): $TiNb_2O_7$ de alta pureza de fase; figura B): $TiNb_2O_7$ com a adição de 200 ppm de Ta; figura C): $TiNb_2O_7$ com a adição de 2.000 ppm de Ta e figura D): $TiNb_2O_7$ com a adição de 20.000 ppm de Ta.	90
Figura 41: Sobreposição dos picos cristalográficos dos compostos formados com o aumento da contaminação do tântalo.	91
Figura 42: Resumo comparativo dos resultados obtidos nas análises pela técnica de Difração de raios-X, nos óxidos mistos de nióbio e titânio, com as contaminações de flúor.	93
Figura 43: Evolução dos cinco picos mais intensos dos óxidos misto de Nióbio e Titânio obtido, no estudo com o Flúor. Figura A) $TiNb_2O_7$ com alta pureza de fase; figura B) $TiNb_2O_7$ com a adição de 100 ppm de F; figura C) $TiNb_2O_7$ com a adição de 1.000 ppm de F e figura D) $TiNb_2O_7$ com a adição de 10.000 ppm de F.	94
Figura 44: Sobreposição dos picos cristalográficos dos compostos formados com o aumento da adição de flúor no processo de síntese.	95
Figura 55: Amostra do $TiNb_2O_7$, obtida na síntese realizada neste trabalho.	96
Figura 56: Imagens do mapeamento do nióbio e titânio realizados nas amostras do óxido misto $TiNb_2O_7$, sintetizadas sem a adição de contaminantes.	97

Figura 57: Partículas do TiNb_2O_7 , de alta pureza, imagem a) magnificação de 10.000 vezes; imagem b) magnificação de 25.000 vezes; imagem c) magnificação de 50.000 vezes; imagem d) magnificação de 100.000 vezes; e) magnificação de 150.000 vezes e f) magnificação de 200.000 vezes.....	97
Figura 58: Imagens comparativas do oxido misto obtido com vários níveis de contaminação do ferro.	98
Figura 59: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e Fe, realizados nas amostras sintetizadas com a presença crescente do Fe.	99
Figura 60: Imagens do oxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de ferro. Imagens a, b e c: com 200 ppm de Fe, d, e e f: com 2.000 ppm de Fe ; e g, h e i: com 20.000 ppm de Fe. As imagens a, d e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.	100
Figura 61: Imagens do NTO obtido com vários níveis de contaminação do potássio.	101
Figura 62: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e K, realizados nas amostras sintetizadas como a presença crescente do K.....	102
Figura 63: Imagens do oxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de potássio. Imagens a, b e c: com 600 ppm de potássio, d e e f: com 6.000 ppm de potássio; g, h e i: com 60.000 ppm de potássio. As imagens a, b e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.	103
Figura 64: Imagens do oxido misto obtido com vários níveis de contaminação do fósforo...	104
Figura 65: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e P, realizados nas amostras sintetizadas com a presença crescente do P.....	105
Figura 66: Imagens do oxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de fósforo. Imagens a, b e c: com 200 ppm de fósforo, d, e e f: com 2.000 ppm de fósforo; e g, h e i: com 20.000 ppm de fósforo. As imagens a, d e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.	106
Figura 67: Imagens do óxido misto obtido com vários níveis de contaminação do tântalo. ..	107
Figura 68: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e Ta, realizados nas amostras sintetizadas, com presença crescente do Ta.	108

Figura 69: Imagens do oxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de tântalo. Imagens a, b e c: com 200 ppm de tântalo, d, e e f: com 2.000 ppm de tântalo; e g, h e i: com 20.000 ppm de tântalo. As imagens a, d e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.	109
Figura 70: Imagens do NTO obtido com vários níveis de contaminação do flúor.	110
Figura 71: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e F, realizados nas amostras sintetizadas com a presença crescente do F.	111
Figura 72: Imagens do oxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de flúor. Imagens a, b e c: com 200 ppm de flúor, d e e f: com 2.000 ppm de flúor; e g, h e i: com 20.000 ppm de flúor. As imagens a, d e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.	112
Figura 73: Capacidade de carga e descarga em 1º e 2º ciclo, da célula utilizando o $TiNb_2O_7$ sem a presença de contaminantes.	115
Figura 74: Variação do potencial no descarregamento (a) e carregamento (b).	116
Figura 75: Medição da capacidade gravimétrica da bateria tipo moeda, com o uso do $TiNb_2O_7$, sintetizado sem a presença de contaminantes em primeiro e segundo ciclo de carga e descarga.	116
Figura 76: Eficiência Coulômbica da bateria tipo moeda, com o uso do $TiNb_2O_7$	117
Figura 77: Capacidade de carga e descarga em 1º e 2º ciclo, da célula utilizando o $TiNb_2O_7$ com a presença de ferro.	120
Figura 78: Evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo da bateria com o $TiNb_2O_7$ de alta pureza e o $TiNb_2O_7$ com diferentes adições de Fe.	121
Figura 79: Potencial no início de descarregamento (figura a) e carregamento da célula (figura b).	122
Figura 80: Medição da capacidade gravimétrica da descarga da bateria, em segundo ciclo, com o uso do $TiNb_2O_7$ contaminado diferentes concentrações de Ferro.	123
Figura 81: Eficiência Coulômbica da carga da bateria, em segundo ciclo, do $TiNb_2O_7$ e com a adição de diferentes concentrações de Ferro.	124
Figura 82: Capacidade de carga e descarga em 1º e 2º ciclo, da célula utilizando o $TiNb_2O_7$ com a presença de potássio de 600 ppm (figura a), 6.000 pm (figura b) e 60.000 ppm (figura c) em taxa de 1C.	127

Figura 83: Evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 contendo diferentes adições de potássio.	128
Figura 84: Potencial no início de descarregamento (figura a) e carregamento da célula (figura b).	128
Figura 85: Medição da capacidade gravimétrica da descarga da bateria, com o uso do TiNb_2O_7 contaminado diferentes concentrações de potássio.....	129
Figura 86: Medição da eficiência Coulômbica da descarga da bateria, em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase e com a adição de diferentes quantidades de Potássio.	130
Figura 87: Capacidade de carga e descarga em 1º e 2º ciclo, da célula utilizando o TiNb_2O_7 com a presença de fosforo de: a) 200 ppm e b) 2.000 ppm e c) 20.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.....	133
Figura 88: Evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 contendo diferentes adições de fósforo.	134
Figura 89: Potencial no início de descarregamento (figura a) e carregamento da célula (figura b), com a presença do fósforo.	134
Figura 90: Medição da capacidade gravimétrica da descarga e carga da bateria, em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 , com diferentes presenças de Fósforo.	135
Figura 91: Medição da eficiência coulombica da bateria em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase e com a presença de diferentes concentrações de Fósforo.	136
Figura 92: Capacidade de carga e descarga em 1º e 2º ciclo, da célula utilizando o TiNb_2O_7 com a presença de tântalo de: figura a) 200 ppm, figura b) 2.000 ppm e figura c) 20.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.....	139
Figura 93: Evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 contendo diferentes adições de tântalo.	140
Figura 94: Potencial no início de descarregamento (figura a) e carregamento da bateria (figura b), com a presença do tântalo.	140
Figura 95: Medição da capacidade gravimétrica de descarga da bateria, em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 , com diferentes concentrações de tântalo.....	141

Figura 96: Medição Eficiência Coulombica da descarga e carga da bateria em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 contaminado diferentes concentrações de tântalo.	142
Figura 97: Evolução, da capacidade gravimétrica das baterias com o TiNb_2O_7 como material anódico, com taxa de carga e descarga em 1C.	144
Figura 98: Redução da capacidade gravimétrica de descarga da bateria com TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, com taxa de carga e descarga em 1C.	144
Figura 99: Evolução de forma gráfica, da capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do ferro de 200 ppm (a), 2.000 ppm (b) e 20.000 ppm (c) em taxa de 1C.	147
Figura 100: Redução da capacidade gravimétrica da bateria com o uso do TiNb_2O_7 com a presença do ferro.	148
Figura 101: Evolução da capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do potássio, nas ordens de: a) 600 ppm e b) 6.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.	150
Figura 102: Evolução da capacidade gravimétrica da bateria com a presença do potássio em diversos ciclos de descarga, a partir do carregamento em 1C.	151
Figura 103: Evolução da capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do fósforo, nas ordens de: a) 200 ppm, b) 2.000 ppm e c) 20.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.	153
Figura 104: Capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do fósforo, em taxa de ciclagem em 1C.	154
Figura 105: Evolução da capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do tântalo, nas ordens de: a) 200 ppm, b) 2.000 ppm e c) 20.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.	157
Figura 106: Capacidade gravimétrica das baterias com o TiNb_2O_7 com a presença do tântalo, em taxa de ciclagem em 1C.	158
Figura 107: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	159
Figura 108: Comportamento da capacidade de descarga, da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	162
Figura 109: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	164

Figura 110: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.....	166
Figura 111: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	167
Figura 112: Capacidades gravimétrica obtidas nas descargas das baterias, em diferentes velocidades de carga, com o uso do TiNb_2O_7 , com a inserção de diferentes quantidades de Ferro, durante a sua síntese.....	168
Figura 113: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 600 ppm de Potássio, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	170
Figura 114: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 6.000 ppm de Potássio, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	171
Figura 115: Capacidades gravimétrica de descarga das baterias com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza e com a presença de 600 e 6.000 ppm de Potássio, em diferentes velocidades de carga.	172
Figura 116: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	174
Figura 117: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	175
Figura 118: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	177
Figura 119: Comportamento capacidade gravimétrica, das baterias com o TiNb_2O_7 de alta pureza e com a presença de fósforo, no material anódico, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	178
Figura 120: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de Tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	179
Figura 121: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de tântalo, submetidas a diferentes velocidades de ciclo.	181
Figura 122: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	182
Figura 123: Comportamento da capacidade gravimétrica, das baterias com o TiNb_2O_7 de alta pureza e com a presença de Tântalo, no material anódico, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Os principais sistemas cristalinos dos Óxidos de Nióbio.	30
Tabela 2: Comparativo dos principais materiais anódicos, para as baterias de íons lítio.	37
Tabela 3: Principais diferenças entre o processo de síntese do NTO.....	42
Tabela 4: Relação Molar teórica do Nb e Ti para a síntese do TiNb_2O_7	47
Tabela 5: Principais especificações dos Óxidos de Nióbio comerciais do portfólio da CBMM, considerados como materiais promissores para a síntese de materiais anódicos para baterias, gentilmente cedida pela CBMM.	48
Tabela 6: Contaminação inserida, e a razão molar entre as impurezas e o Nb durante as sínteses do TiNb_2O_7	49
Tabela 7: Resumo das dosagens de reagentes para a síntese do Óxido Misto de Nióbio e Titânio (TiNb_2O_7).	50
Tabela 8: Resumo das dosagens das impurezas estudadas, na síntese do Óxido Misto de Nióbio e Titânio (TiNb_2O_7).....	51
Tabela 9: Comparativo entre os cinco picos de maiores intensidades analisados, com os mesmos picos das fichas PDF 01-084-8890 e PDF 04-007-0513, do banco de dados PDF, nos mesmos ângulos 2θ	69
Tabela 10: Tamanho dos cristalitos do óxido misto sintetizado em TiNb_2O_7	70
Tabela 11: Tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do ferro no processo de síntese.	74
Tabela 15: Tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do potássio no processo de síntese.	80
Tabela 16: tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do fósforo no processo de síntese.	85
Tabela 17: Tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do tântalo no processo de síntese.	91
Tabela 18: Tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do flúor no processo de síntese.	95
Tabela 19: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria, com o eletrodo de TiNb_2O_7 , para avaliação do envelhecimento ou formação. Unidade utilizada mAh.g^{-1}	114

Tabela 20: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria tipo moeda para avaliação do envelhecimento ou formação, com o uso do TiNb_2O_7 , com adição de Ferro. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	118
Tabela 21: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria tipo moeda para avaliação do envelhecimento ou formação, com o uso do TiNb_2O_7 , com adição de potássio. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	125
Tabela 22: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria tipo moeda para avaliação do envelhecimento ou formação, com o uso do TiNb_2O_7 , com adição de fósforo. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	131
Tabela 23: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria tipo moeda para avaliação do envelhecimento ou formação, com o uso do TiNb_2O_7 , com adição de tântalo. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	137
Tabela 24: Leituras das capacidades gravimétricas (1C), nos ciclos 3, 13, 23, 33, 43 e 53....	143
Tabela 25: Resultados obtidos nas medições de ciclagem nas baterias de TiNb_2O_7 , com a presença do ferro, em velocidade de 1C.....	145
Tabela 26: Resultados obtidos nas medições de ciclagem nas baterias de TiNb_2O_7 , com a presença do potássio, em velocidade de 1C.	149
Tabela 27: Resultados obtidos nas medições de ciclagem nas baterias de TiNb_2O_7 , com a presença do fósforo, em velocidade de 1C.....	152
Tabela 28: Resultados obtidos nas medições de ciclagem nas baterias de TiNb_2O_7 , com a presença do tântalo, em velocidade de 1C.....	155
Tabela 29: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	160
Tabela 30: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	163
Tabela 31: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	165
Tabela 32: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	167
Tabela 33: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 600 ppm de Potássio, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	169

Tabela 34: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 6.000 ppm de Potássio, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	171
Tabela 35: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} .	173
Tabela 36: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	175
Tabela 37: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	176
Tabela 38: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} ...	179
Tabela 39: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de Tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	180
Tabela 40: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1}	182

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	24
1.1.	APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE NIOBIO EM BATERIAS	33
1.2.	ROTAS DE SÍNTESE DO OXIDO MISTO DE NIÓBIO E TITÂNIO EM $TiNb_2O_7$	38
2.	OBJETIVO GERAL.....	40
3.	OBJETIVO ESPECÍFICO	40
4.	METODOLOGIA.....	41
4.1.	SÍNTESE DO NTO.....	41
4.2.	ESCOLHA DE REAGENTES	42
4.3.	DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA QUANTIDADE DE NIÓBIO E TITÂNIO PARA A SÍNTESE DO $TiNb_2O_7$	44
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES	54
4.6.	PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO DO POTENCIAL ELETROQUÍMICO DO OXIDO MISTO DE NIOBIO E TITANIO.	56
4.6.1.	MEDIDAS DE ENVELHECIMENTOS OU FORMAÇÃO.	64
4.6.2.	MEDIÇÕES DE CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA CÉLULA.....	65
4.6.3.	MEDIÇÕES DA PERFORMANCE ELETROQUÍMICA DA CÉLULA, EM DIFERENTES VELOCIDADES DE CARGA E DESCARGA.	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO SINTETIZADOS PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	66
5.1.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO DE NIÓBIO E TITÂNIO PELA TECNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	66
5.1.2.	EFEITO DA PRESENÇA DO FERRO NA SÍNTESE DO $TiNb_2O_7$, A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TECNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.	70

5.1.3.	O EFEITO DA PRESENÇA DO POTÁSSIO NA SÍNTESE DO $TiNb_2O_7$, A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..	75
5.1.4.	O EFEITO DA PRESENÇA DO FÓSFORO NA SÍNTESE DO $TiNb_2O_7$, A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..	81
5.1.5.	O EFEITO DA PRESENÇA DO TÂNTALO NA SÍNTESE DO $TiNb_2O_7$, A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..	86
5.1.6.	O EFEITO DA PRESENÇA DO FLÚOR NA SÍNTESE DO $TiNb_2O_7$, A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.	92
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	96
5.2.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO DE NÍOBIO E TITÂNIO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.	96
5.2.2.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO FERRO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	98
5.2.3.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO POTÁSSIO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	101
5.2.4.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO FÓSFORO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	104
5.2.5.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO TÂNTALO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	106
5.2.6.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO FLÚOR PELO MÉTODO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.	110
5.3.	AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA BATERIA COM USO DOS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS, COMO MATERIAL ANÓDICO, QUANTO AO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO.	113
5.3.1.	AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM O $TiNb_2O_7$ SEM ADIÇÃO DE IMPUREZA.	113
5.3.2.	AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM OS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FERRO.	118

5.3.3.	AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM OS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO POTÁSSIO.	124
5.3.4.	AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM OS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FÓSFORO.	130
5.3.5.	AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM OS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO TÂNTALO.	136
5.4.	AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA BATERIA COM USO DOS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS, COMO MATERIAL ANÓDICO, QUANTO A CICLAGEM OU ESTABILIDADE.	142
5.4.1.	AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O $TiNb_2O_7$ SEM ADIÇÃO DE IMPUREZA.	143
5.4.2.	AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FERRO.	145
5.4.3.	AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO POTÁSSIO.	148
5.4.4.	AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FÓSFORO.	151
5.4.5.	AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO TÂNTALO.	154
5.5.	AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA BATERIA COM USO DOS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS, COMO MATERIAL ANÓDICO, QUANTO A VELOCIDADES DE CARGA E DESCARGA.	158
5.5.1.	AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA DA BATERIA COM O COM O $TiNb_2O_7$ SEM ADIÇÃO DE IMPUREZA.	159
5.5.2.	AVALIAÇÃO DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FERRO, QUANTO A VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA.	162

5.5.3.	AVALIAÇÃO DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO POTÁSSIO, QUANTO A VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA.....	169
5.5.4.	AVALIAÇÃO DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FÓSFORO, QUANTO A VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA.....	173
5.5.5.	AVALIAÇÃO DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO TÂNTALO, QUANTO A VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA.....	178
6.	CONCLUSÕES:.....	185
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	186
8.	ANEXOS.....	192
8.1.	DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA INSERÇÃO DOS ELEMENTOS CONTAMINANTES.....	192
8.2.	CERTIFICADOS DE ANÁLISES DO OXALATO DE NIÓBIO E AMÔNIO.....	199
8.3.	CERTIFICADO DE ANÁLISES DO OXISSULFATO DE TITÂNIO - TIOSO ₄ 15% m/v.....	201
8.4.	CERTIFICADOS DE ANÁLISES DA SOLUÇÃO PADRÃO DE Fe 10.000 mg/L.	202
8.5.	CERTIFICADOS DE ANÁLISES DA SOLUÇÃO PADRÃO DE P 10.000 mg/L.	206
8.6.	CERTIFICADOS DE ANÁLISES DA SOLUÇÃO PADRÃO DE K 10.000 mg/L.	208
8.7.	CERTIFICADOS DE ANÁLISES DO OXIDO DE TÂNTALO V (Ta ₂ O ₅) 99,99%.	212
8.8.	CERTIFICADOS DE ANÁLISES DO ÁCIDO CLORÍDRICO - HCl 37%.	213
8.9.	CERTIFICADOS DE ANÁLISES DO ÁCIDO NÍTRICO – HNO ₃	213
8.10.	CERTIFICADOS DE ANÁLISES DA SOLUÇÃO HF 48%.....	216
8.11.	ESPECIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE NIOBIO – ALTA PUREZA DA CBMM.....	218
8.12.	ESPECIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE NIOBIO – GRAU OTICO DA CBMM.	219

1. INTRODUÇÃO

A cada ano, o nióbio (Nb), elemento de número atômico 41, pertencente à classe dos metais de transição do grupo 5 da tabela periódica, vem despertando interesse da comunidade científica por suas diversas e versáteis possibilidades de aplicação dos seus compostos.

O Nióbio foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett, que o batizou como colúmbio e que em 1950, passou a chamar oficialmente de nióbio, após determinação oficial da IUPAC, em homenagem a deusa Niobe, filha de tântalo (nome de outro elemento químico na tabela periódica) segundo a mitologia grega (Junior, 2020).

Segundo a Departamento Nacional de Produção Mineral Brasileiro, o nióbio possui forte afinidade geoquímica com o tântalo, ou seja, eles são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem. Na natureza há mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas, das quais podemos destacar com suas respectivas composições químicas: a columbita-tantalita $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$, com teor máximo de 76% de Nb_2O_5 ; o pirocloro $(\text{Na}_3,\text{Ca})_2(\text{Nb,Ti})(\text{O,F})_7$, com teor máximo de 71% de Nb_2O_5 ; o bariopirocloro $(\text{Ba,Sr})_2(\text{Nb,Ti})_2(\text{O,OH})_7$, com teor máximo de 67% de Nb_2O_5 ; a loparita $(\text{Ce, Na,Ca})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$, com teor máximo de 20% de Nb_2O_5 (Peduzzi, 2019).

A columbita-tantalita e o pirocloro, que para efeitos de simplificação, utiliza-se a terminologia química (Nb_2O_5) são as principais fontes de nióbio no Brasil e no mundo.

Segundo o site da Agência Brasil EBC, dentre as principais reservas de nióbio encontradas no mundo, destaca as reservas encontradas no Brasil, Austrália, África, Groelândia, Rússia. O Brasil se destaca por ser o maior exportador de produtos de Nióbio e em 2019, foi responsável pelo abastecimento de 90% do mercado mundial. Atualmente os produtos contendo o Nióbio, são largamente utilizados pelas indústrias mundial, mais de 80% dos produtos de nióbio, são consumidos na forma de ligas metálicas.

Dentre os produtos de nióbio, o óxido de nióbio, vem ganhando novas aplicações a cada dia, em suas diferentes composições, tais como pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO) (Lopes, 2015).

Os óxidos de nióbio podem levar a muitas propriedades diferentes e interessantes, tornando-o um grupo muito versátil de materiais. Especificamente, os óxidos de nióbio têm mostrado grande potencial em muitas aplicações tecnológicas, como óxidos condutores

transparentes, dispositivos fotocromicos, células solares, capacitores eletrolíticos sólidos e, mais recentemente, materiais ativos para baterias (Nico, 2016).

Nos últimos anos, em vários setores produtivos, notamos o crescimento da demanda por geração e armazenamento de energia. Contudo, há preocupação quanto a geração de eletricidade, devido aos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis, quanto a liberação de gases poluentes como CO₂, que é o principal responsável pelo efeito estufa. Outro fator que leva a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias de armazenamento de energia é o fato do esgotamento da reserva mundial de petróleo e a constante variação em seu preço por fatores geopolíticos. Dessa forma, as tecnologias de geração e o armazenamento de energia vem se destacando principalmente quanto ao consumo consciente da energia elétrica. É neste contexto de armazenamento de energia, que as baterias de íon-lítio, vem recebendo grande atenção, principalmente devido a possibilidade de aplicação em carros elétricos (Bruziquesi, 2019).

Embora os principais requisitos das baterias de lítio, de alta performance sejam o carregamento rápido ou a entrega de alta potência energética, eles são obtidos através da combinação das características dos materiais do cátodo para corresponder ao ânodo. Materiais de ânodo de alta tensão, como os óxidos de nióbio e tungstênio, apresentam algumas vantagens relevantes, como por exemplo a minimização da perda de Li em reações colaterais com o eletrólito. Já alguns materiais aplicados em baterias promovem a geração de gás, evoluindo para o aumento de pressão, que decorre da catálise heterogênea entre a superfície do óxido metálico e o eletrólito orgânico. O uso do composto Nb₁₆W₅O₅₅ ou Nb₁₈W₁₆O₉₃, diminuem potencialmente essas reações colaterais (Griffith, 2018).

Outra aplicação importante do óxido de nióbio, como material anódico, é para a síntese do óxido misto de nióbio e titânio (NTO), as características eletroquímicas e desempenho dos eletrodos de NTO estão sendo investigadas a fim de ser um material alternativo para a composto de lítio de titânio, o Li₄Ti₅O₁₂, para as baterias de lítio. O uso do NTO como ânodo, apresenta excelente desempenho de alta energia, carregamento rápido e longa vida útil. Portanto, as baterias de lítio com o ânodo de NTO, deverá trazer contribuições importantes para a difusão dos veículos elétricos, como ônibus elétricos, taxi e carros autônomos, principalmente por proporcionar veículos elétricos com autonomia de longas distancias e carregamento rápido (Takami, 2018).

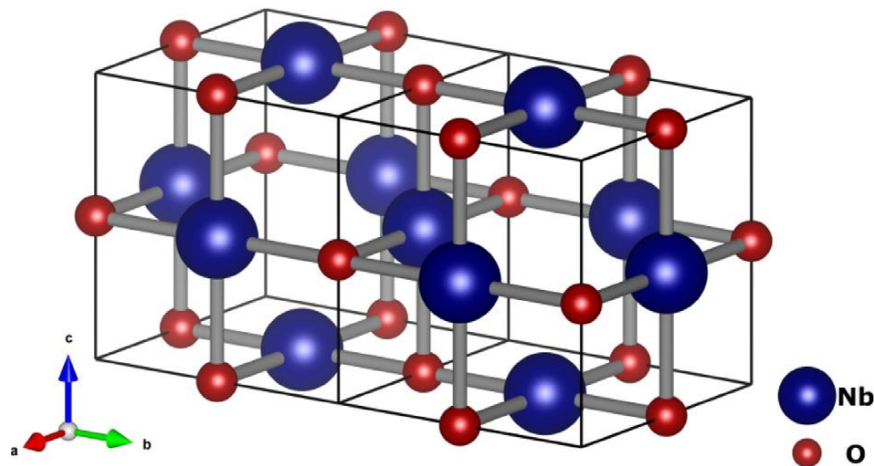
Apesar das potencialidades conhecidas dos óxidos de nióbio e de muitos tipos de niobatos, em várias aplicações tecnológicas, o entendimento desses sistemas ainda é visivelmente insuficiente. Conforme citado por Nico, 2016, a literatura disponível revela que os óxidos de

nióbio são um sistema complexo, com muitas composições químicas e polimorfos, e muitos trabalhos relatam informações contraditórias ou inconsistentes.

No entanto, algumas literaturas mostram a existência de três composições estequiométricas com fases termodinamicamente estáveis do sistema nióbio-oxigênio (NbO , NbO_2 e Nb_2O_5), com desvios desprezíveis da estequiometria exata, o que é atribuído aos defeitos de estruturas cristalinas e existências de íon de Nb em diferentes estados de oxidação (Nb^{2+} , Nb^{4+} e Nb^{5+}).

O NbO , possui um ponto de fusão a $\approx 1940^\circ\text{C}$ e cristaliza em uma estrutura cúbica centrada na face (semelhante a NaCl), em que cada átomo de Nb é coordenado com quatro átomos de O em uma matriz plana quadrada, conforme ilustrado na Figura 1. (Nico, 2016).

Figura 1: Estrutura cúbica do NbO .

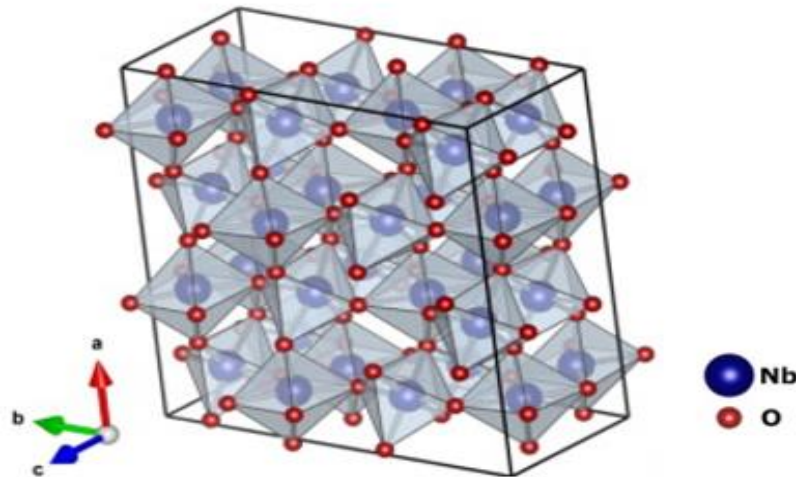


Fonte: Nico (2016)

O NbO_2 , segundo Nico, 2016, possui o elemento Nb em um estado de carga 4^+ , apresenta uma estequiometria entre NbO e Nb_2O_5 e possui um ponto de fusão de $\sim 1901^\circ\text{C}$. O NbO_2 é tipicamente caracterizado por uma cor azul (associada aos íons Nb^{4+}) e pode ser obtido por oxidação controlada de Nb ou NbO ou redução de Nb_2O_5 .

À temperatura ambiente, o NbO_2 cristaliza no que pode ser descrito como uma superestrutura tetragonal distorcida, como é ilustrada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura Tetragonal do NbO₂.



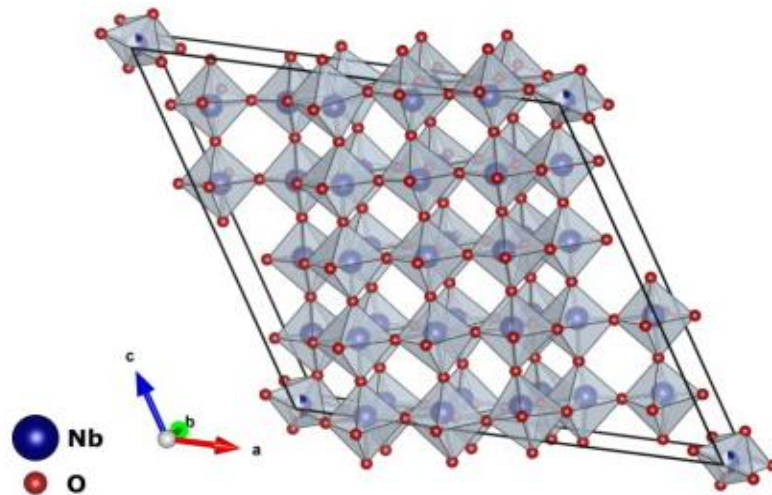
Fonte: Nico (2016).

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é o estado mais termodinamicamente estável do sistema nióbio-oxigênio e seu ponto de fusão é de 1.512 °C. Com o Nox 5⁺ em Nb₂O₅ e devido sua estrutura, o pentóxido de nióbio, possui menor condutividade do que os outros óxidos de nióbio. O Nb₂O₅ pode ocorrer no estado amorfo ou em um dos muitos polimorfos cristalinos diferentes. Geralmente, todos os polimorfos de Nb₂O₅ têm cor branca, na forma de pó. Entretanto, a maioria das propriedades físicas de Nb₂O₅ depende de seu polimorfo, dos parâmetros e técnicas de síntese utilizados.

Devido à complexidade, confusão e contradições em relação ao sistema de óxidos de nióbio, ocorreu a necessidade de esclarecer, organizar e compilar todas as informações existentes. Alguns dos polimorfos Nb₂O₅ foram classificados com uma sequência de letras gregas, como é comum em sistemas bem conhecidos. No entanto, como ainda não havia um conhecimento bem estabelecido de todos os polimorfos, Schäfer et al. decidiram usar símbolos neutros para classificar os polimorfos. Os polimorfos foram classificados com base na temperatura obtida: TT, T, M e H, do alemão Tief–Tief, Tief, Medium e Hoch, que significa respectivamente baixo-baixo, baixo, médio e alto. (Nico, 2016).

Dentre os polimorfos de Nb_2O_5 e de óxidos de nióbio em geral, o H- Nb_2O_5 é um dos mais comuns e provavelmente o mais estudado e sua estrutura proposta pode ser encontrada na figura 3.

Figura 3: Estrutura monoclinica da fase H- Nb_2O_5 .



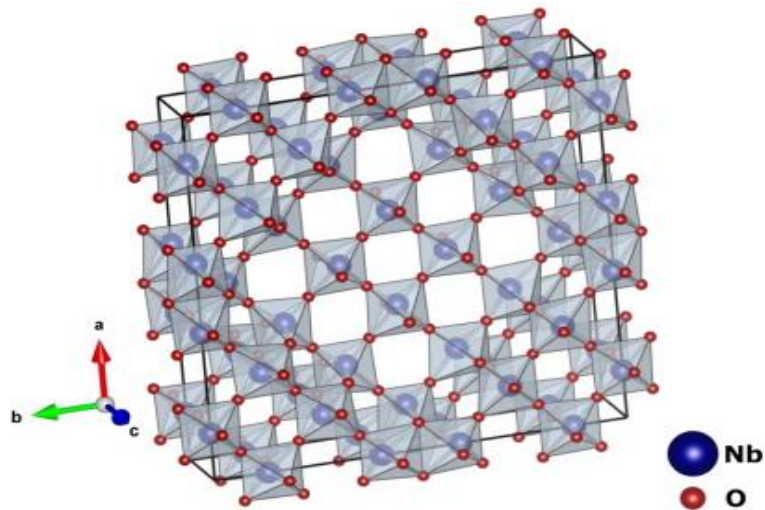
Fonte: Nico (2016).

Como um óxido de nióbio típico, o Nb_2O_5 , tem principalmente quatro estruturas, incluindo estrutura monoclinica (H- Nb_2O_5), estrutura ortorrômbica (T- Nb_2O_5), estrutura pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5) e estrutura amorfa (a- Nb_2O_5). Essas estruturas podem ser obtidas ajustando a temperatura combinada com o tempo de calcinação durante a síntese. (Feng Yi, 2021).

As modificações do Nb_2O_5 foram relatadas por vários autores, mas não extensivamente estudadas. A fase H- Nb_2O_5 , é a fase termodinamicamente a mais estável, e bastante fácil de ser obtida, a partir de qualquer polimorfo Nb_2O_5 ou um óxido estequiométrico mais baixo (como NbO_2 , NbO), o H- Nb_2O_5 é obtido por um tratamento térmico a altas temperaturas ($> 1000^\circ\text{C}$). O aquecimento de qualquer tipo de precipitado de ácido nióbio (sulfato, cloreto, brometo, iodeto ou fluoreto) a altas temperaturas também produzirá essa fase (Nico, 2016).

Já a fase M- Nb_2O_5 é geralmente formada pelo aquecimento do ácido nióbio, sulfato ou cloreto entre 900 e 950°C por algumas horas (ou mesmo a temperaturas mais altas, mas por períodos mais curtos). A estrutura tetragonal da fase M, também é ilustrada por Nico, 2016, na figura 4.

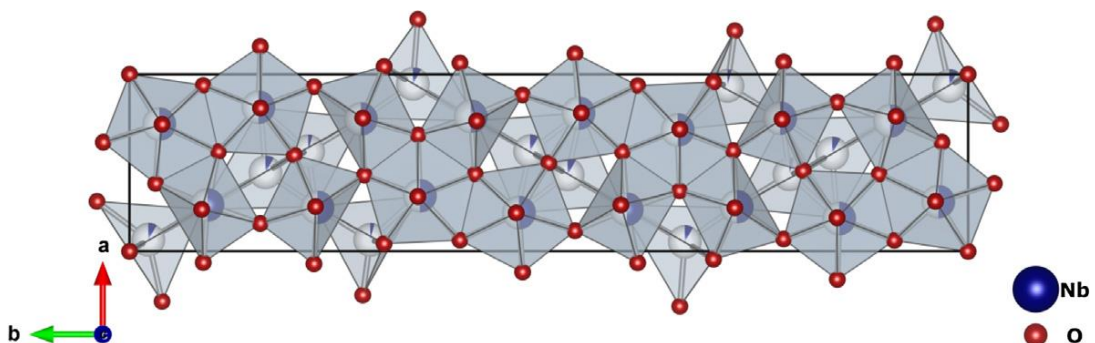
Figura 4: Estrutura tetragonal da fase M-Nb₂O₅.



Fonte: Nico (2016).

A fase T-Nb₂O₅ é uma das fases de pentóxido de nióbio mais comumente estudadas e uma das primeiras a ser relatada (originalmente por Brauer em 1941). Esta fase pode ser obtida aquecendo o sulfato, cloreto ou ácido nióbico entre 600 e 800 °C. O aquecimento do polimorfo TT-Nb₂O₅ ou um dióxido de nióbio (NbO₂) ou até mesmo o monóxido de nióbio (NbO), na mesma faixa de temperaturas (600-800 °C) também produz a fase T, como é ilustrada na figura 5.

Figura 5: Estrutura ortorrômbica da fase T-Nb₂O₅.



Fonte: Nico, (2016).

O polimorfo TT-Nb₂O₅ pode ser interpretado como uma fase menos desenvolvida do polimorfo-T, que só é estabilizada por impurezas, como OH ou Cl.

Como já citada anteriormente, a literatura disponível revela que os óxidos de nióbio são um sistema complexo, com muitas fases e polimorfos, contudo, na tabela 1, são mostrados os principais sistemas cristalinos dos óxidos de nióbio e segundo Nico, 2016, suas respectivas maneiras de obtenção. Outros sistemas cristalinos intermediários, foram citados em outras literaturas, mas não foram abordados neste trabalho.

Tabela 1: Os principais sistemas cristalinos dos Óxidos de Nióbio.

Fase	Sistema Cristalino	Parâmetros	Obtenção
NbO	Cúbico	$a = 4.210 \text{ \AA}$	Oxidação controlada de Nb ou redução de NbO ₂
NbO ₂	Tetragonal	$a = 13.695 \text{ \AA}$ $c = 5.981 \text{ \AA}$	Oxidação controlada de Nb ou NbO ou redução de Nb ₂ O ₅
	Rutila	$a = 4.55 \text{ \AA}/a = 4.841 \text{ \AA}$ $c = 2.86 \text{ \AA}/c = 2.992 \text{ \AA}$	
	Monoclínico	$a = 12.03 \text{ \AA}$	
TT-Nb ₂ O ₅	Pseudohexagonal	$a = 3.607 \text{ \AA}/a = 3.600 \text{ \AA}$	Estabilizada por impurezas OH ou Cl
T-Nb ₂ O ₅	Ortorrômbico	$a = 6.175 \text{ \AA}/a = 6.144 \text{ \AA}$ $b = 29.175 \text{ \AA}/b = 29.194 \text{ \AA}$ $c = 3.930 \text{ \AA}/c = 3.940 \text{ \AA}$	Aquecimento do sulfato, cloreto, ácido nióbio ou polimorfo TT-Nb ₂ O ₅ entre 600 a 800°C.
M-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	$a = 20.44 \text{ \AA}$ $c = 3.832 \text{ \AA}$	Aquecimento do sulfato, cloreto, ácido nióbio ou polimorfo T-Nb ₂ O ₅ entre 900 - 950°C
H-Nb ₂ O ₅	Monoclínico	$a = 21.153 \text{ \AA}/a = 21.163 \text{ \AA}$ $b = 3.8233 \text{ \AA}/b = 3.824 \text{ \AA}$	Aquecimento do sulfato, cloreto, ácido nióbio ou

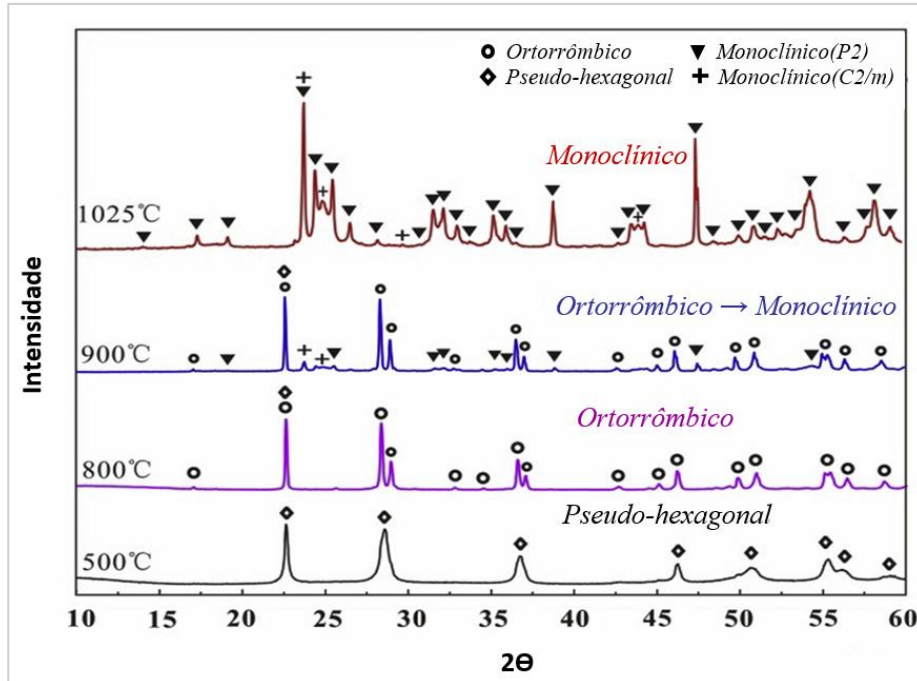
$c = 19.356 \text{ \AA} / c = 19.355 \text{ \AA}$	polimorfo M-Nb ₂ O ₅ a
$\beta = 119.80^\circ$	>1000°C

Fonte: Nico (2016).

Na figura 6, podemos observar os difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios-X, mostrando a evolução da estrutura do Nb₂O₅ com várias temperaturas de calcinação, citado por Wang, 2019. Os padrões para óxido de nióbio bruto entre 500 e 1025 °C, mostram várias reflexões, permitindo a determinação de diferentes fases em cada uma dessas temperaturas. Três fases de óxido de nióbio (pseudo-hexagonal-TT, ortorrômbica-T e monoclinica-H) são identificadas sequencialmente com o aumento da temperatura de 500 a 1025 °C. A fase pseudo-hexagonal (TT) do Nb₂O₅, é observada quando a amostra é calcinada em torno de 500 °C, e a estrutura ortorrômbica (T) é detectada quando a temperatura de calcinação foi aumentada para 800 °C. Aumentando ainda mais a temperatura para 900 °C, picos muito fracos correspondentes ao monoclinico (H) são identificados. Para a amostra obtida a 1025 °C, ambas as fases pseudo-hexagonal e ortorrômbica mudam para monoclinica (H) (Wang, 2019).

As diferentes estruturas cristalinas do Óxido de Nióbio, podem promover diferentes reatividades, bem como diferentes durezas. Portanto, dependendo das etapas de cada tipo de síntese com a utilização do óxido de nióbio, a escolha da estrutura cristalina adequada, pode atribuir vantagens quando comparados com as demais estruturas cristalinas.

Figura 6: Evolução do sistema cristalino do Nb₂O₅ em diferentes temperaturas de calcinação.



Fonte: Figura adaptada de Yixuan Wang, 2019.

Outros compostos também são bastante empregados com fonte de nióbio, em diversos tipos de síntese e largamente mencionados em diversas literaturas, como o complexo de Oxalato Amoniacal de Nióbio (Mendes, 2003) o Ácido Nióbico Hidratado (Yang, 2011), o Fosfato de Nióbio (Bassan, 2013) e o Pentacloreto de Nióbio (Andrade, 2006).

Conforme citado no portfólio de produtos da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM, 2020), o Oxalato Amoniacal de Nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$), se destaca por ser um composto de nióbio solúvel em água, com solubilidade de 430 g/L a 20°C e 780 g/L a 40°C, ideal para síntese em meio aquoso.

O Ácido Nióbico Hidratado ($\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), se destaca pela solubilidade em ácido oxálico, é muito utilizado como catalisador ácido para reações química, matéria-prima como dopante e promotor em diferentes materiais de alta performance. O uso do ácido nióbico hidratado na síntese do metil-isobutil-cetona e hidrogênio, como catalisador Pd / $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresenta maior atividade catalítica e seletividade, bem como boa durabilidade, quando comparado com os catalisadores de Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (Higashio, 2016).

O Fosfato de Nióbio ($\text{NbOPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), é bastante empregado como fonte de nióbio em reações acima de 400°C. O uso do NbOPO_4 , como catalisador Ru- NbOPO_4 , onde o Ru é suportado por NbOPO_4 , mostra excelente eficiência na hidredesoxigenação de éteres aromáticos e fenóis e no aprimoramento de bio-óleo, de éteres aromáticos e fenóis com diferentes estruturas (Zhao, 2020).

Já Pentacloroeto de Nióbio (NbCl_5), que dissolve em solventes não aquosos, tais como álcoois e acetonitrila, formam complexos estáveis (CBMM, 2020).

1.1. APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE NIOBIO EM BATERIAS

Apesar das literaturas citarem que o uso do nióbio em baterias não é uma aplicação nova, recentemente, os óxidos à base de nióbio têm atraído interesses crescentes como uma escolha potencial materiais anódicos com alta segurança e cinética de armazenamento rápido de energia, para a tecnologia de baterias de íon lítio (Deng, 2019). No entanto, apesar dessa potencialidade dos óxidos de nióbio, a literatura mostra que estes sistemas são bastante complexos, apresentando diversas fases cristalinas e polimorfas, o que torna o trabalho de pesquisa e desenvolvimento destes materiais bastante desafiador (Shen, 2021).

As baterias de íon-lítio são consideradas parte importante para a tecnologia portátil e agora estão prestes a tomar um espaço significativo, após um longo período do uso dos sistemas de combustão. Os estudos da eletrificação podem reduzir nossa dependência de combustíveis fósseis e possibilitar um futuro de energia limpa. A eficiência energética e as tecnologias de energia renovável são os elementos centrais dessa transição, análises indicam que a eficiência energética e as tecnologias de energia renovável são os elementos centrais dessa transição. A energia renovável pode fornecer dois terços da demanda total de energia global e contribuir para a maior parte da redução das emissões de gases de efeito estufa que é necessária entre agora e 2050, para limitar o aumento da temperatura média da superfície global abaixo de $2\text{ }^\circ\text{C}$ (Gielena, 2019).

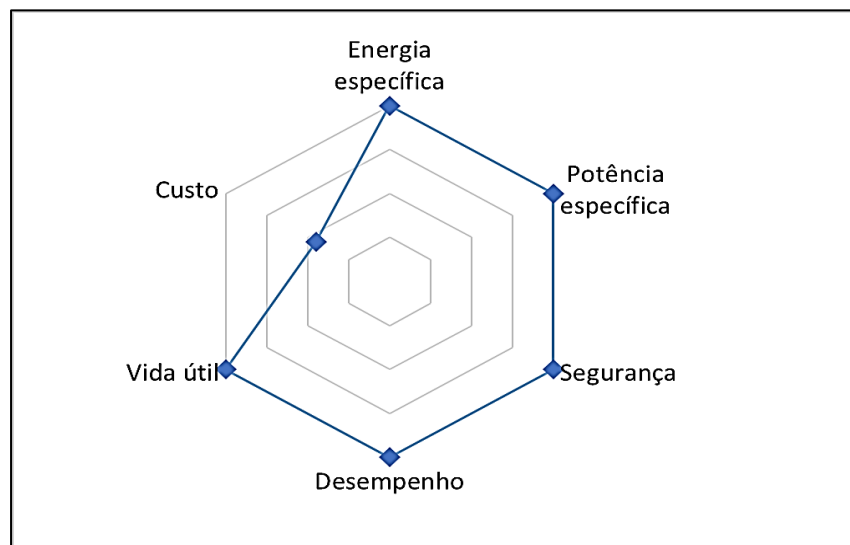
Vários materiais foram e estão sendo estudados para atender essa nova necessidade tecnológica de armazenamento de energia via baterias de íon lítio. No entanto, o grande desafio dessa tecnologia é desenvolver materiais que forneçam baterias as seguintes qualidades (Ding, 2020):

- 1) altas condutividades elétricas e iônicas;
- 2) rápida cinética de reação eletroquímica;
- 3) faixa de operação segura;
- 4) boa estabilidade da estrutura.

Para uso específico em veículos elétricos, os principais fatores considerados para as baterias de íon-lítio, são: a energia específica, potência específica, segurança, desempenho, vida útil e custo, mostrados de forma gráfica na figura 7.

A energia específica demonstra quanto de energia uma bateria pode conter por unidade de peso, o que reflete a autonomia. Poder específico é a capacidade de fornecer alta corrente sob demanda, que demonstra a aceleração potencial do veículo. Segurança, é naturalmente um dos aspectos mais importantes ao escolher uma bateria para os veículos elétricos. O desempenho reflete a condição da bateria ao dirigir os veículos elétricos em condições extremas de temperatura. A expectativa de vida reflete a contagem do ciclo e a longevidade. O custo naturalmente apresenta viabilidade de tecnologia, com sistemas auxiliares necessários para segurança, gerenciamento e monitoramento do status de carga da bateria (Miao, 2019).

Figura 7: Principais fatores considerados para a aplicação das baterias de íon-lítio, em veículos elétricos.



Fonte: Figura adaptada de Yu Miao, 2019.

Os materiais que se destacam para uso como catodos, são compostos sintetizados a partir da combinação do lítio e cobalto, no composto de LiCoO_2 (LCO), na combinação do lítio, ferro e fósforo, no composto, LiFePO_4 (LFP) e em óxidos combinado de lítio e manganês LiMn_2O_4 (LMO) (Aurbach, 2006).

O LiCoO_2 é o material muito comum para baterias recarregáveis de lítio, amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos portáteis, como laptops (Horn, 2003). Já o LiFePO_4 , se posiciona como um candidato competitivo de material catódico para a próxima geração de um sistema de bateria de íon-lítio verde e sustentável devido à sua longa vida útil, recursos abundantes, baixa toxicidade e alta estabilidade térmica (Yuan, 2010). O LiMn_2O_4 , é reconhecido como um ótimo candidato para a aplicação em baterias de íon lítio, devido à sua baixa toxicidade, fácil fabricação, alta aceitabilidade quanto ao impacto ao meio ambiente e boa estabilidade térmica (Abbas, 2020).

Já para os ânodos, alguns estudos são bastante citados, como o grafite (Lin, 2016), e o óxido de lítio e titânio, no composto $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Zhao, 2015).

O uso da grafite como material anódico, apresenta degradação mecânica, à medida que os íons de lítio se intercalam/desintercalam entre o ânodo ativo e os materiais do cátodo durante as operações de carga e descarga ao longo do tempo. Essas reações eletroquímicas, promovem a degradação mecânica durante a operação da bateria e podem afetar ou deteriorar drasticamente o desempenho das baterias de íons de lítio e até mesmo levar à falha da bateria em veículos elétricos (Lin, 2016).

Outro ponto negativo sobre o uso do grafite como material anódico para baterias de íon lítio, é o fato que o grafite armazena Li^+ por meio de um processo de intercalação para formar LiC_6 . No entanto, um ânodo carregado com LiC_6 , forma uma camada de eletrólito sólido que consome Li^+ do cátodo. Essa camada, evita o revestimento uniforme de Li durante a carga. Em ciclos repetidos de descarga e carga rápida, é possível que os dendritos que se formam no ânodo penetrem no separador e provoquem um curto-circuito na célula, criando um grave risco de incêndio (Shuang, 2016).

O titanato de lítio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), atraiu recentemente consideráveis atenções como um potencial material anódico para as baterias de lítio de alta potência, devido suas características de alta estabilidade de ciclo e longa vida operacional. No entanto, a condutividade eletrônica do $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ é relativamente baixa, resultando em grande perda de polarização, principalmente em taxas de ciclagem mais altas (Zhao, 2015).

Outro material de relevância são os materiais a base de óxido de silício (SiO_x). O óxido de silício demonstrou ter alta capacidade gravimétrica teórica. Embora as nanopartículas de silício tenham uma capacidade notavelmente alta, elas sofrem degradação rápida a cada ciclo, devido à expansão do volume do eletrodo de aproximadamente 400% durante a litiação, colocando uma grande tensão no material (Anix, 2016).

Os materiais a base de lítio, é considerado como um ânodo importante para as necessidades de baterias e já são comercializados, no entanto, apresenta alguns problemas de segurança decorrentes de dendritos de lítio. (Griffith, 2020).

De forma simplificada, a reação do ânodo de óxido misto de lítio e titânio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) pode ser explicada através da intercalação do lítio, com a tensão de intercalação média de 1,55V e uma capacidade teórica de $175,1 \text{ mAh.g}^{-1}$, 50% da capacidade dos eletrodos de grafite, além de sacrificar aproximadamente 40% da tensão quando emparelhado com um cátodo de 4,0 V. No entanto, células de LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), podem ser cicladas mais de 20.000 vezes e podem operar com segurança em temperaturas que não são adequadas para baterias com o uso do em grafite. Essa qualidade do LTO, permitiu a comercialização de aproximadamente 12.000 toneladas em 2020 (Griffith, 2020).

Em 2011, o grupo de pesquisa do professor Goodenough (vencedor do prêmio Nobel de Química em 2019) mostrou pela primeira vez a possibilidade de utilização do nióbio na forma de óxido misto com titânio como material anódico em baterias de íons lítio e despertou o interesse da comunidade científica nesse material (Han, 2011).

Segundo Ding, 2020, o Nb_2O_5 , é a fase termodinâmica mais estável entre os óxidos de nióbio binário, e atrai amplos interesse na área de baterias. Em 1980, B. Reichman e A. J. Bard descobriram que o eletrodo contendo Nb_2O_5 mostrou uma boa capacidade de armazenamento de Li em eletrólito orgânico, como material de eletrodo para as baterias de íon Lítio.

Os compostos de Ti-Nb-O, em particular, TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e o $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, têm sido considerados candidatos promissores para os materiais de ânodo das baterias de íon lítio de nova geração. A atribuição como promissores candidatos aos óxidos mistos de nióbio e titânio, são as suas estruturas cristalinas mais abertas, que deve ser favorável a mobilidade dos íons lítio. As capacidades teóricas são de 388 e 396 e 402 mAh.g^{-1} , respectivamente para o TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$, e indicam a capacidades teóricas duas vezes superiores a capacidade teórica do $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Os compostos de Ti-Nb-O, além de apresentar maiores capacidades quando comparadas com o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, resultam em operações seguras para as baterias de íon lítio, não formando dendritos de lítio durante o processo de carga e descarga (Yang, 2016).

Estudos indicam também desvantagens dos os compostos $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ e $TiNb_{24}O_{62}$, quando comparados com o $TiNb_2O_7$. Os compostos com maiores números de oxigênio, mostram estruturas defeituosas o que os penalizam quanto a estabilidade de ciclos das baterias. Outro motivo, extremamente importante a favor do composto $TiNb_2O_7$, como promissor substituto do $Li_4Ti_5O_{12}$, é a quantidade de nióbio em cada composto, 2:1; 5:1 e 24:1 mol de Nb: mol de Ti, respectivamente para os compostos $TiNb_2O_7$, $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ e $TiNb_{24}O_{62}$. As maiores dosagens de Nb, pode tornar o oxido mistos mais caro, inviabilizando a aplicação em larga escala. Contudo, entendemos que o $TiNb_2O_7$, é o composto de maior potencial como candidato para a substituição $Li_4Ti_5O_{12}$, como material anódico para baterias de íon lítio (Yang, 2016).

Na tabela 2, encontramos o resumo comparativo das principais vantagens de aplicação do oxido misto de nióbio e titânio em bateiras de íons lítio, como material anódico. O NTO, em $TiNb_2O_7$, apresenta vantagens como maior capacidade de armazenamento de energia, maior potencial e densidade de energia. No entanto, além dessa soma de vantagens frente aos demais materiais anódicos, o item segurança é um fator de grande relevância para a aplicação do NTO em baterias de íon Li (Guozhen, 2018).

Tabela 2: Comparativo dos principais materiais anódicos, para as baterias de íons lítio.

	COMPARAÇÃO ENTRE ÂNODOS			
	Unidades	Grafite	LTO	NTO
Capacidade	(mAh.g ⁻¹)	372	175	388
Potencial elétrico	(V)	0,1	1,5	1,6
Densidade	g/cm ³	2,3	3,5	4,3
Segurança	- menor segurança + maior segurança	--	++	++
Velocidade de Carregamento	- maior tempo + menor tempo	--	++	++

Fonte: Tabela produzida, a partir de informações sobre o grafite: Asenbauer, Jakob, 2020; sobre o LTO: Delai Qian, 2019 e sobre o NTO: NZhu, Guozhen, 2018.

As vantagens do uso do NTO, frente ao LTO, como eletrodo anódico em baterias são as maiores energia, potência específica e principalmente a maior segurança de operação, já que os custos entre ambos, são considerados similares (Guozhen, 2018).

Em 2018, a empresa Toshiba Corporation, líder do setor em tecnologia de bateria de íon-lítio, anunciou o desenvolvimento de sua SCiB™ (Super Charge íon Battery - Bateria de íon de supercarga) de próxima geração, que utiliza ânodo de óxido de nióbio de titânio que tem o dobro da capacidade de armazenamento de lítio por volume dos ânodos, comparados com o ânodo de grafite, comumente usados em baterias de íon-lítio, e dará a um veículo elétrico compacto a autonomia de 320 km após apenas seis minutos de recarga ultrarrápida, três vezes a distância possível com as baterias de íon de lítio atuais (Harada, 2018).

1.2. ROTAS DE SÍNTESE DO OXIDO MISTO DE NIÓBIO E TITÂNIO EM $TiNb_2O_7$.

Alguns métodos de síntese do $TiNb_2O_7$, são citados nas diversas literaturas, no entanto, a dificuldade da obtenção das matérias-primas ou a complexidade das etapas da rota de processo, podem ser fatores determinantes para o sucesso da transferência das escalas de pesquisas para a escalas comerciais.

Os principais métodos, facilmente encontrados nas literaturas para síntese do óxido misto de nióbio e titânio em $TiNb_2O_7$, são:

- a) **Síntese em estado sólido:** a fonte de nióbio (Nb_2O_5) e a fonte de titânio (TiO_2), são misturados e moídos juntamente em moinhos de esferas, com posterior calcinação em fornos a temperaturas maiores de $1000^\circ C$ (Yang, 2016).
- b) **Síntese sol-gel:** a fonte de nióbio, geralmente nióbio metálico, é dissolvida em ácido fluorídrico para formar uma solução transparente. A remoção de íons F^- , é feita a partir da precipitação do $Nb(OH)_5$, com amônia. Após a lavagem e secagem, o precipitado é dissolvido em ácido cítrico para formar uma solução de citrato de Nb (V). A fonte de titânio, o $Ti(OC_3H_7)_4$, é adicionada no sistema, a partir da prévia dissolução com água e etanol, com ajuste de pH realizado com dosagem de amônia. A mistura contendo íons Nb (V) e Ti (IV) é aquecida a $90^\circ C$, sob agitação até a formação de gel, que é tratado a 900 e em $1350^\circ C$ para obter o produto NTO (Goodenough, 2014).

- c) **Síntese Solvotérmica:** a fonte de titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)$) e a fonte de nióbio NbCl_5 , é dissolvida em etanol absoluto, sob agitação vigorosa. A solução resultante é submetida a autoclave e mantida sob a temperatura de 200°C por 24 horas, o precipitado obtido é lavado com água e etanol absoluto e finalmente o precipitado é seco a 80°C , com posterior calcinação a 850°C (Yang, 2016).

Entendendo a importância e o potencial do óxido misto de nióbio e titânio, como um material promissor no uso como materiais anódico, independentemente do método de síntese, o TiNb_2O_7 , pode conter impurezas que são provenientes dos seus precursores. No caso do Nb_2O_5 , as impurezas são de extrema importância, já que são processados de minérios complexos. Contudo, o presente trabalho foi planejado para compreender o efeito das principais impurezas presentes no Nb_2O_5 , nas propriedades físico-químicas e desempenho eletroquímico do NTO, na composição TiNb_2O_7 .

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral analisar a influência dos principais contaminantes presentes nos processos produtivos de óxidos mistos de nióbio-titânio para uso como material anódico em baterias de íon Lítio.

3. OBJETIVO ESPECÍFICO

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar o NTO, no composto de TiNb_2O_7 e outros materiais resultantes da adição de diferentes contaminantes, tais como ferro, potássio, fósforo, tântalo e flúor, em diferentes proporções.
- Caracterizar os materiais sintetizados, através de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, buscando entender o efeito das impurezas nas propriedades físico-químicas do produto.
- Avaliar o desempenho dos diferentes materiais obtidos em baterias de íon de lítio do tipo moeda, quanto a performance ao envelhecimento ou formação, a estabilidade e a velocidade de carregamento, buscando correlações com as propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, presença de impurezas.

4. METODOLOGIA

4.1. SÍNTESE DO NTO

A síntese utilizada neste trabalho para a obtenção do óxido misto de nióbio e titânio (TiNb_2O_7), foi uma adaptação da metodologia conhecida como Solvotérmica. As principais adaptações da síntese aplicada neste trabalho, quando comparados aos métodos Solvotérmica tradicional foram:

- a) A fonte de nióbio: foi utilizado o Oxalato Amoniacal de Nióbio, dissolvido em água. Já na rota solvotérmica tradicional, geralmente é utilizado o NbCl_5 , dissolvido em etanol absoluto (Yang, 2016).
- b) A fonte de titânio: foi utilizado o Oxissulfato de Titânio, em solução sulfúrica ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), em substituição do Isopropóxido de Titânio (IV), ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), utilizada nos métodos solvotérmica tradicional dissolvidos em água e etanol, com posterior ajuste de pH com amônia. (Yang, 2016).
- c) Precipitação a pressão atmosférica: a precipitação foi obtida a partir da evaporação da fase aquosa da solução, elevando a temperatura a 120°C , ao passo que a rota solvotérmica, é realizada com o uso de autoclave, ou seja, reação fechada sob temperatura e pressão, em meio de etanol (Yang, 2016). Na rota de síntese utilizada, não ocorreu a formação de gel (suspensão coloidal).
- d) Tratamento térmico: O tratamento térmico, ocorreu a 1000°C , sem pressão ou atmosfera controlada, similares ao tratamento aplicado na rota de processo solvotérmica padrão.

Na tabela 3, a metodologia de síntese do NTO, em composto TiNb_2O_7 , utilizada neste trabalho é mostrada de forma comparativa com alguns modelos de síntese comumente encontrados nas literaturas científicas, bem como detalhada nos itens a seguir, desta dissertação.

Tabela 3: Principais diferenças entre o processo de síntese do NTO.

	Síntese Estado sólido	Síntese Solvotérmica	Síntese Sol-gel	Síntese aplicada neste trabalho
Fonte de Nióbio	Nb ₂ O ₅	NbCl ₅ , dissolvido em etanol absoluto.	Nióbio metálico, dissolvido em ácido fluorídrico, a remoção dos íons F, via precipitação do Nb(OH), com amônia e com a re-dissolução em ácido cítrico, buscando a formação do nitrato de Nb(V)	Oxalato Amoniacal de Nióbio, dissolvido em água.
Fonte de Titânio	TiO ₂	Isopropóxido de Titânio (IV), Ti(OC ₃ H ₇) ₄ , dissolvida em etanol absoluto	Isopropóxido de Titânio (IV) Ti(OC ₃ H ₇) ₄ , dissolvido em água e etanol, com ajuste de pH com amônia.	Oxisulfato de Titânio, em solução sulfúrica (TiOSO ₄ .H ₂ SO ₄)
Moagem	Moinho de esferas	-	-	-
Meio de precipitação	-	Em autoclave. Reação fechada sob temperatura e pressão, em meio de etanol.	A solução contendo íons Nb (V) e Ti (IV) é aquecida a 90°C, sob agitação até a formação de gel.	Pressão atmosférica, com evaporação da solução, a 120°C
Calcinação	1.000°C	850 ° C	900 a 1.350 ° C	1.000°C

Fonte: Tabela produzida, a partir de informações dos processos de síntese em estado sólido e síntese solvotérmica, conforme Chao Yang, 2016 e síntese sol-gel segundo Goodenough, 2014.

4.2. ESCOLHA DE REAGENTES

A escolha dos reagentes foi definida, a partir das características de produtos comerciais, tanto para a fonte de nióbio, como para a fonte de titânio, que permitiria a inserção das impurezas a serem estudadas de forma controlada, no mesmo estado físico (em solução), ou seja, para este

trabalho foram aplicadas como premissas que as fontes de nióbio, de titânio e impurezas, obrigatoriamente teriam que conter alta pureza, estar em meio de solução, para permitir o controle da inserção das impurezas de forma homogênea no sistema de síntese, outro fator importante na escolha, foi o meio de solubilização das impurezas, para não promover contaminação cruzada com a impureza em estudo na síntese do óxido misto de nióbio e titânio (NTO).

A escolha da fonte de nióbio, foi realizada com a premissa de ser um produto comercial de nióbio. Para tanto, foi escolhido o Oxalato de Nióbio e Amônio, $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n)$, produto comercial da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), que tem como sua principal característica, a solubilidade em água, ou seja, é uma fonte de nióbio que permite inserir no meio reacional dissolvido em água, em solução. Outro fator de extrema relevância, quanto a escolha do Oxalato de Nióbio e Amônio, foi a segurança quanto a manipulação e uso, por se tratar de um produto seguro quanto sua reatividade, quando comparados com outras fontes de nióbio, que possibilite o uso na forma solúvel.

O Oxalato de Nióbio e Amônio, possui $25 \pm 5\%$ de Nb_2O_5 , com solubilidade mínima em água de 325 g/l [20°C (68°F)]. (CBMM, 2020).

O reagente utilizado neste trabalho como fonte de titânio, foi o Oxissulfato de Titânio V, da Sigma Aldrich Brasil Ltda, em solução 15 % (m/v), diluído em ácido sulfúrico, com pureza de 99,99%. O fator preponderante na escolha dessa fonte de titânio, para esta síntese, foi o fato de ser solúvel em água, o qual terá uma ótima interação na metodologia de síntese proposta para este trabalho.

A fonte de ferro usada neste estudo foi a solução padrão, com concentração de 10.000 mg/L, da empresa Inorganic Ventures, com pureza de 99,99%.

O efeito do potássio, foi estudado a partir de dosagens controladas da solução de Nitrato de Potássio 10.000 mg/L, com pureza de 99,999%, da empresa Inorganic Ventures.

Já o estudo do efeito do fósforo, foi realizado a partir da solução padrão 10.000 mg/L, da empresa SCP SCIENCE, com pureza de 99,99%.

Devido à dificuldade na aquisição de tântalo em solução com concentrações na ordem de 10.000 mg/L, o qual facilitaria as dosagens no sistema de síntese, devido aos menores volumes a ser inserido na síntese do NTO, o estudo do impacto do tântalo, foi realizado a partir da solução 10.000 mg/L, preparado em laboratório, aplicando a seguinte metodologia para a digestão do óxido de tântalo V de alta pureza.

Foi adquirido 1,0 g de Oxido de Tântalo V (Ta_2O_5), com pureza de 99,99%, da empresa Sigma-Aldrich. A digestão do óxido de tântalo V seguiu o seguinte procedimento: em um becker de teflon foi preparado 40 mL de solução ácida, contendo a seguinte composição, 10 mL de ácido fluorídrico 48%, da empresa Merck KgAa, 10 ml de ácido clorídrico 37% PA, da empresa Química Moderna, 10 mL de ácido nítrico 65%, da empresa Merck KGAA e 10 ml de água ultrapura, previamente tratada em purificador da marca Merck Millipore.

O oxido de tântalo foi transferido para a mistura de ácidos combinados e submetido ao aquecimento sob agitação severa por 20 minutos, em uma chapa de aquecimento e agitação magnética, até atingir $300^\circ C$, medido através de pirômetro ótico. A solução combinada de ácidos, agora com o óxido de tântalo digerido, foi resfriada a temperatura ambiente e transferido para um balão volumétrico com capacidade de 100 ml. O volume do balão volumétrico, foi ajustado a 100 ml com água ultrapura. A total digestão do óxido de tântalo foi observada visualmente.

O flúor foi estudado, a partir de dosagens controladas do ácido fluorídrico 48%, adquirido pela empresa Merck KGAA.

4.3. DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA QUANTIDADE DE NIÓBIO E TITÂNIO PARA A SINTESE DO $TiNb_2O_7$.

As quantidades de reagentes foram calculadas com a premissa da obtenção de uma massa final do oxido misto de nióbio e titânio, suficiente para possibilitar a caracterização física do óxido misto obtido, bem como as análises de rendimento eletroquímico.

a) Quantidade de Nióbio (Nb):

$$Massa\ de\ Nb = m_{ANO} \times (\%_{Nb_2O_5}) \times \frac{(MM_{Nb} \times 2)}{MM_{Nb_2O_5}}$$

$$Massa\ de\ Nb = 132_g \times (0,213) \times \frac{(92,906 \times 2)}{265,807}$$

$$Massa\ de\ Nb = 19,654\ g$$

Legenda:

m_{ANO} = Massa de Oxalato de Nióbio e Amônio

MM_{Nb} = Massa Molar do Nióbio

$MM_{Nb_2O_5}$ = Massa Molar do Pentóxido de Nióbio

b) Quantidade de Titânio (Ti):

$$Massa\ de\ Ti = V_{Sol.\ TiOSO_4} \times (\%mv_{TiOSO_4}) \times (\rho_{sol.TiOSO_4}) \times \frac{MM_{Ti}}{MM_{TiOSO_4}}$$

$$Massa\ de\ Ti = 67,17_{mL} \times (0,15) \times (1,361) \times \frac{47,867}{159,923}$$

$$Massa\ de\ Ti = 4,104\ g$$

Legenda:

VSol. TiOSO₄ = Volume da Solução de Oxissulfato de Titânio V

%mv TiOSO₄ = Percentual em massa de Oxissulfato de Titânio V por Volume de solução

$\rho_{sol. TiOSO_4}$ = densidade da solução de Oxissulfato de Titânio V.

MMTi = Massa Molar do Titânio

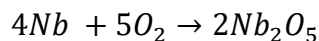
MM TiOSO₄ = Massa Molar do Oxissulfato de Titânio V.

c) Massa final de NTO (TiNb₂O₇):

Considerando todo o Nb e Ti presente no sistema de síntese, formando Nb₂O₅ e TiO₂ respectivamente, que por sua vez apresenta a mesma relação molar (1:2) de formação do TiNb₂O₇.

Para o cálculo, foi considerado que todo o Nb e Ti inserido no sistema de síntese, foi oxidado para seu respectivo óxido.

Massa prevista de Nb₂O₅:



$$Massa_{Nb_2O_5} = \left(\frac{m_{Nb} \times MM_{Nb_2O_5}}{MM_{Nb} \times 2} \right)$$

$$Massa_{Nb_2O_5} = \left(\frac{19,654 \times 265,807}{92,9064 \times 2} \right)$$

$$Massa_{Nb_2O_5} = 28,115\ g$$

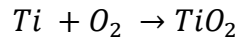
Legenda:

m_{Nb} = Massa de Nióbio

$MM_{Nb_2O_5}$ = Massa Molar do Pentóxido de Nióbio

MM_{Nb} = Massa Molar do Nióbio

Massa prevista de TiO_2 :



$$Massa_{TiO_2} = \left(\frac{m_{Ti} \times MM_{TiO_2}}{MM_{Ti}} \right)$$

$$Massa_{TiO_2} = \left(\frac{4,104 \times 79,864}{47,867} \right)$$

$$Massa_{TiO_2} = 6,847 \text{ g}$$

Legenda:

m_{Ti} = Massa de Titânio

MM_{TiO_2} = Massa Dióxido de Titânio.

Massa prevista de óxidos misto de nióbio e titânio ($TiNb_2O_7$):

$$m_{Nb_2O_5} + m_{TiO_2} = m_{TiNb_2O_7}$$

$$28,115 + 6,847 = 34,962 \text{ g}$$

Legenda:

$m_{Nb_2O_5}$ = Massa do Pentóxido de Nióbio

m_{TiO_2} = Massa Dióxido de Titânio.

$m_{TiNb_2O_7}$ = Massa do Óxido Misto de Nióbio e Titânio

Portanto a estimativa teórica de obtenção do óxido misto de nióbio e titânio, considerando 100% de rendimento da síntese, com a dosagem de 132 g de Oxalato de Nióbio e Amônio, contendo 21,3% de Nb_2O_5 sintetizado com 67,17 mL de Oxissulfato de Titânio V, contendo 15 % $m.v^{-1}$, é de 34,962 g de $TiNb_2O_7$. A massa resultante da síntese é suficiente para as

caracterizações física e de desempenho eletroquímico. Na tabela 4, encontramos a relação molar teórica entre o Nb e Ti, aplicado na síntese do NTO.

Tabela 4: Relação Molar teórica do Nb e Ti para a síntese do TiNb_2O_7 .

Dosagens calculadas				Relação Molar
Nb		Ti		Nb:Ti
19,654 g	0,2 mol	4,104 g	0,1 mol	2:1

Fonte: Autor (2022)

d) Quantidade de contaminantes:

O planejamento do estudo e entendimento do efeito dos contaminantes na síntese do TiNb_2O_7 , foi realizado com a premissa de inserir os agentes contaminantes nas ordens de ppm, as quais representam a possibilidade de entendimento se as especificações atuais dos Óxidos de Nióbio comerciais do portfólio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), mostrados na tabela 5, estão adequados para essa nova aplicação em síntese do Óxido Misto de Nióbio e Titânio (NTO), ou ainda podem ser ajustados, podendo trazer dentre outros, ganhos com redução de custo de purificação, caso as maiores concentrações de impurezas, não apresentarem efeitos negativos na síntese, quanto a pureza do TiNb_2O_7 , morfologia e desempenho eletroquímico quanto a carga e descarga em baterias tipo moeda.

Já as contaminações com o flúor, foi planejada, com base nas especificações do óxido de nióbio de alta pureza, proveniente de processos que utilizam a tecnologia de separação líquido-líquido, também conhecida como extração por solvente, técnica onde o processo ocorre a partir do sal solúvel, flúor-oxi-columbato de potássio ($\text{K}_3\text{NbOF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que resulta no óxido de nióbio, comercial com flúor residual de até 500 ppm (Sousa, 2013).

Tabela 5: Principais especificações dos Óxidos de Nióbio comerciais do portfólio da CBMM, considerados como materiais promissores para a síntese de materiais anódicos para baterias, gentilmente cedida pela CBMM.

Impurezas/Produto	Nb ₂ O ₅ – Alta Pureza (HP 311)	Nb ₂ O ₅ – Grau Ótico (GO 350)
Ta (ppm)	2000	1500
Fe (ppm)	1000	5
K (ppm)	1000	30
P (ppm)	100	100
F (ppm)	Não se aplica	Não se aplica

Fonte: Tabela produzida, a partir de informações cedidas gentilmente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM.

Após a determinação teórica do rendimento em massa do TiNb₂O₇ e sabendo que a 1 ppm corresponde em massa resulta em 0,001 mg/g, o cálculo de adição das impurezas foi realizado, com o objetivo de inserir na síntese os contaminantes em estudo conforme mostrado na tabela 6. A referida tabela também nos mostra, a razão molar entre as impurezas e o Nb do sistema de síntese do oxido misto de nióbio e titânio. Os detalhes das equações para as determinações das dosagens dos contaminantes, podem ser encontradas no item Anexo 8.1.

Tabela 6: Contaminação inserida, e a razão molar entre as impurezas e o Nb durante as sínteses do TiNb_2O_7 .

Impurezas	Contaminação (ppm)	Relação Molar (Mol impurezas/Mol Nb)
Fe	200	0,001
	2.000	0,006
	20.000	0,059
K	600	0,003
	6.000	0,025
	60.000	0,254
P	200	0,001
	2.000	0,011
	20.000	0,107
Ta	200	0,0002
	2.000	0,002
	20.000	0,018
F	100	0,001
	1.000	0,009
	10.000	0,087

Fonte: Autor (2022).

4.4. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE.

O procedimento de síntese aplicado para a obtenção do óxido misto de nióbio e titânio, é detalhado a seguir.

A massa de 132 g Oxalato de Nióbio e Amônio (28,116 g de Nb_2O_5 contido), foi pesado em balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo AB204-S/FACT. Em um béquer de PTFE capacidade de 500 mL, a massa do Oxalato de Nióbio e Amônio foi dissolvido em 140,58 mL de água previamente aquecida a 70°C (relação de 5,0 mL de $\text{H}_2\text{O}/\text{g Nb}_2\text{O}_5$), sob agitação contínua em uma chapa magnética de aquecimento, da marca Heidolph, modelo MR-HEI-TEC.

A etapa de dissolução do Oxalato de Nióbio e Amônio em água, foi mantida sob agitação a temperatura de 70°C, por 30 minutos, tempo suficiente para a completa dissolução do Oxalato de Nióbio e Amônio.

A adição da fonte de titânio na síntese, foi realizada preparando 67,17 mL da solução de Oxissulfato de Titânio a 15% m/v, contendo a massa de 6,847g de Dióxido de Titânio (TiO₂) equivalente, conforme mostrado na tabela 7.

Tabela 7: Resumo das dosagens de reagentes para a síntese do Óxido Misto de Nióbio e Titânio (TiNb₂O₇).

Fontes de nióbio				Fonte de Titânio				NTO
Oxalato de Nióbio e Amônio	Concentração de Nb ₂ O ₅ (%)	Nb eq. (g)	Nb ₂ O ₅ Eq. (g)	Sol. TiOSO ₄ (mL)	Concentração de TiOSO ₄ (% v/v)	Ti eq. (g)	TiO ₂ eq. (g)	TiNb ₂ O ₇ (g)
132	21,3	19,7	28,1	67,2	15	4,1	6,8	35,0

Fonte: Autor (2022).

A adição das impurezas em estudo, foi preparada a partir da coleta da alíquota desejada, com o uso de proveta graduada e micropipeta, de capacidade total de 1,0 ml, para ajuste fino do volume teórico. As adições das impurezas estudadas neste trabalho são detalhadas na figura 8.

A homogeneização dos componentes Nb, Ti e impureza, foi obtida a partir de agitação vigorosa por 30 minutos.

Após homogeneização da solução de Nb, Ti e impurezas, a solução foi submetida a aquecimento até a temperatura de 120°C, com o uso da mesma chapa magnética de aquecimento e agitação. A temperatura de 120°C foi mantida até a completa evaporação da fase líquida da solução.

Após a completa evaporação da fase aquosa, o precipitado formado no fundo do Becker de teflon, foi transferido para um cadinho de porcelana da marca Chiarrote, com o volume de 125 mL e submetido a calcinação a 1000°C, em forno tipo mufla, da marca KOYO Thermal Systems Co., LTD, modelo KBF542N2, onde ocorreu a reação de formação de óxido misto de nióbio e

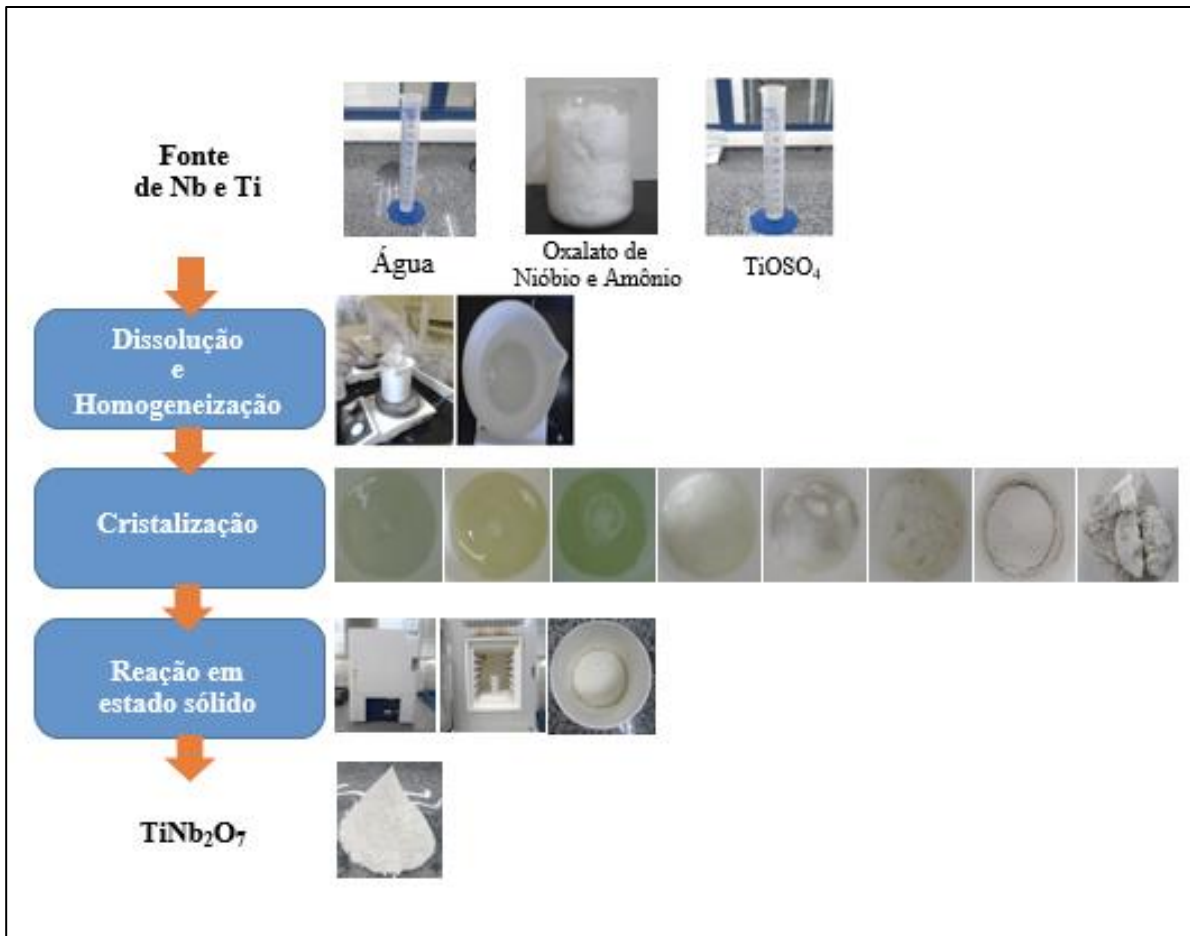
titânio (TiNb_2O_7). O procedimento de síntese do Óxido Misto de Nióbio e Titânio é descrito nas figuras 8 e 9, na forma de fluxograma e na figura 10, com imagens reais do procedimento.

Tabela 8: Resumo das dosagens das impurezas estudadas, na síntese do Óxido Misto de Nióbio e Titânio (TiNb_2O_7).

	Contaminação em estudo (ppm)	Quantidade elementar (mg)	Tipo de solução	Volume da solução (mL)
Ferro	200	6,9	Fe 10.000 mg/L, em solução de HNO_3 5% v/v	0,7
	2000	69,9		6,9
	20000	699,2		69,9
Potássio	600	20,9	K 10.000 mg/L, em água	2,1
	6000	209,7		20,9
	60000	2097,7		209,8
Fósforo	200	6,9	P 10.000 mg/L, em solução de HNO_3 2% v/v	0,7
	2000	69,9		6,9
	20000	699,2		69,9
Tântalo	200	6,9	Ta 10.000 mg/L, Ta_2O_5 digerido em ácidos combinados (HF 48%; HCl 37%; HNO_3 65% e H_2O)	0,7
	2000	69,9		6,9
	20000	699,2		69,9
Flúor	100	3,4	Solução de HF 48%	0,01
	1000	34,9		0,07
	10000	349,6		0,679

Fonte: Autor (2022).

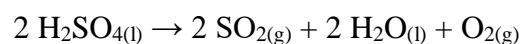
Figura 10: Procedimento com as imagens reais da síntese do óxido misto de nióbio e titânio, aplicado neste trabalho.



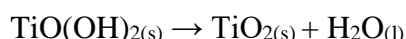
Fonte: Autor (2022).

A reação de síntese do TiNb_2O_7 , ocorre com reação em estado sólido do Nb_2O_5 e TiO_2 , sob temperatura acima de 1000°C (Yang, 2016).

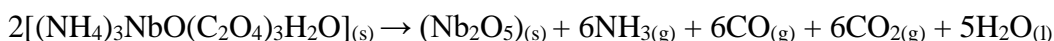
Durante as etapas de síntese sob temperatura elevadas o ácido sulfúrico contido na solução de TiOSO_4 , sofre o processo termoquímico, ou seja, sofre reação química devido a troca de energia com o meio externo até que haja o equilíbrio térmico, promovendo a geração de gases SO_2 e O_2 e neste caso água gerada sai do sistema na forma de vapor, como mostrado na equação a seguir.



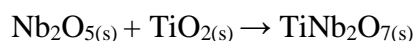
O Oxissulfato de Titânio, sofre a reação de hidrólise para a precipitação de TiO_2 , quando submetido a temperatura. Todo o gás gerado nas reações, são exauridos no sistema de síntese, bem como a água contida na forma de vapor e conduzidos para um sistema de lavagem de gases. A reação é proposta a seguir em 2 etapas reacionais (Wahyuningsih, 2017).



Na equação a seguir é mostrada a reação de decomposição do Oxalato de Nióbio e Amônio (Medeiros, 2002). A decomposição ocorre sob temperatura, produzindo a amônia (NH_3), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbônico (CO_2) e água que sob temperatura de síntese são retirados do sistema reacional na forma de vapor.



Finalmente, ocorre a reação entre o Nb_2O_5 e TiO_2 (Goodenough, 2014), como é mostrado a seguir:



4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES

As análises de difração de raios-X, foram realizadas pelo método do pó, em um difratômetro D8 Advance da marca Bruker operando com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e detector Lynxeye XE sensível à posição. As amostras foram homogeneizadas e posteriormente pulverizadas em pistilo de ágata até obtenção de granulometria homogênea para a análise. Foram coletadas alíquotas, as quais foram prensadas em um porta-amostras do tipo vazado. A coleta dos difratogramas foi realizada no intervalo de 10 a 70° , sendo que neste intervalo obteve-se leitura total de 3080 Steps, sendo o Time/Step de 0,4 segundos e o incremento utilizado de $0,02^\circ$.

A identificação de fases cristalinas foi realizada por comparação dos difratogramas com o banco de dados PDF- 4 + do ICDD (*International Center for Diffraction Data*) usando o software DiffracEva e semi-quantificação via método RIR (Relação de Intensidade Relativa). O tamanho médio de cristalito foi determinado através da medida da largura a meia altura, ou FWHM (*Full Width at Half Maximum*), dos três picos mais intensos obtidos pela difração de raios-X. Para a medição dos tamanhos dos cristalitos, foi utilizada a equação de Scherrer (Muniz, 2017), mostrada a seguir.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Nesta equação, D representa o tamanho do cristalito, K é uma constante cujo valor depende da forma da partícula, neste caso foi utilizado o valor de 0,91, recomendada para ausência de informações do cristal, e que apresenta boa aproximação, λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada, para este caso 1,54 Å, β é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura do pico de difração (FWHM) e o θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg e correspondente em radianos.(Ibiapino, 2013).

Já as morfologias das partículas, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento modelo QUANTA 450, produzido pela TERMO FISHER™, acoplado a um sistema de EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) da EDAX-AMETEK™.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir do filamento de tungstênio, por efeito termiônico, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 KV a 30 KV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva, existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva do filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

A espectroscopia de dispersão em energia (EDS, do inglês: *Energy Dispersion Spectroscopy*) é uma técnica de microanálise de raios-X qualitativa e quantitativa que pode fornecer informações sobre a composição química de uma amostra. Um feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra em um microscópio eletrônico de varredura. Os elétrons do feixe primário penetram na amostra e interagem com seus os átomos. Os raios-X são detectadas por um detector de dispersão de energia que apresenta como sinal um espectro, ou histograma de intensidades (número de raios-X ou taxa de contagens de raios-X) em função da energia. As energias dos raios-X característicos permitem que os elementos que constituem a amostra sejam identificados, enquanto as intensidades dos picos de raios-X característicos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificadas. A EDS é considerada uma técnica analítica não destrutiva, isto é, a amostra pode ser reanalisada muitas vezes, exceto para alguns tipos de amostras que são particularmente mais suscetíveis ao dano pelo feixe de elétrons, como minerais, argila e vidros (Maria, 2013).

4.6. PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO DO POTENCIAL ELETROQUIMICO DO OXIDO MISTO DE NIOBIO E TITANIO.

A avaliação das amostras de TiNb_2O_7 , sintetizadas neste trabalho, como material anódico para baterias de íon lítio, bem como o efeito dos respectivos contaminantes, inseridos na síntese, foram avaliadas com testes de cargas e descarga em baterias do tipo moeda, em configuração de meia-célula, ou seja, o eletrodo de NTO atua como cátodo e um eletrodo de lítio metálico como ânodo. Ao usar a meia-célula, removemos uma variável importante do sistema, já que um dos eletrodos é o Li metálico. Sobre o Li metálico, as reações de deposição e dissolução eletroquímicas do lítio ocorrem de forma praticamente ideal, por isso conseguimos estudar o outro eletrodo, neste caso o NTO, sem interferências de outros materiais ativos que compõe a bateria. Logo, além de avaliações preliminares como determinar a capacidade reversível e a eficiência Coulômbica no primeiro ciclo da bateria, a meia célula pode permitir avaliações mais avançadas como por exemplo, estudos do mecanismo de intercalação eletroquímica do Li no NTO.

Os métodos utilizados para a avaliação das amostras sintetizadas foram padronizados, para todas as amostras, com o objetivo que o método não interfira no resultado, seja na preparação das baterias, ou nas dosagens dos componentes, evitando o desbalanceamento dos componentes presentes, resultando em interferência nas medições eletroquímicas. Mesmo sabendo que

otimizações da preparação dos eletrodos podem melhorar o desempenho eletroquímico dos materiais, elas não foram estudadas neste trabalho. Portanto, os resultados comparativos entre materiais sintetizados neste trabalho, mostram o efeito da presença das impurezas, comparados com o material em fase de TiNb_2O_7 sintetizado neste trabalho, mas não indicam o potencial máximo de cada material, já que para isso, otimizações na preparação dos eletrodos, devem ser estudadas.

A preparação dos eletrodos e montagem da célula, são divididas em de 4 etapas principais:

1. Preparação da pasta, também conhecido como slurry;
2. Revestimento e prensagem do eletrodo
3. Montagem da célula
4. Medições de cargas e descargas.

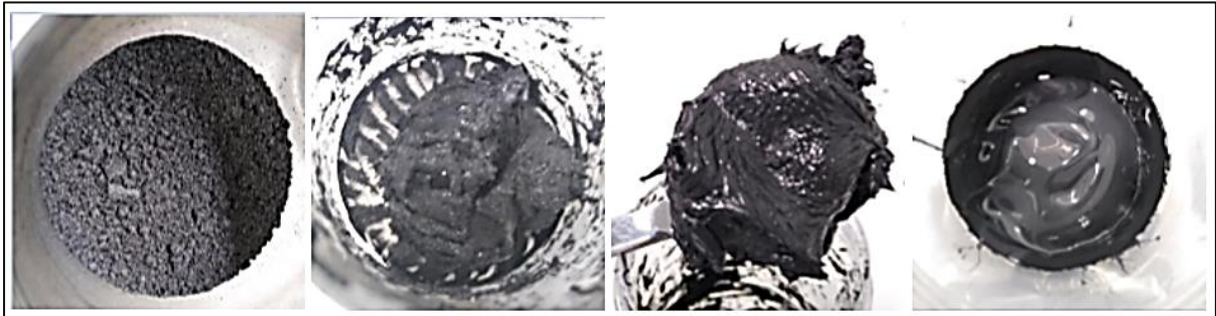
A preparação da pasta ou tinta, é feita em um misturador centrífugo, da marca: Thinky (USA), modelo AR-100, conforme mostrado na figura 11. A preparação da pasta é realizada a partir da mistura dos materiais secos, que são o material ativo, neste caso o NTO, com o agente de condutor (negro de acetileno, Denka Black, Denka Company Ltd, Japão), e o binder (polidifluoreto de vinila, KF Polymer W#9300, Kureha, Japão), utilizado para dar liga na pasta. Estes componentes são adicionados na proporção de 8:1:1, respectivamente, em massa. Após a mistura dos sólidos, o solvente N-metilpirrolidona (Organics, Japão) é gradualmente adicionado e misturado, até uma proporção final de 38% de sólidos, em massa, onde se obtém a pasta, conforme mostrado na figura 12.

Figura 11: Misturador centrífugo, da marca: Thinky (USA), modelo: AR-100.



Fonte: Figura adaptada de <https://www.thinkymixer.com/en-us/product/ar-100/>.

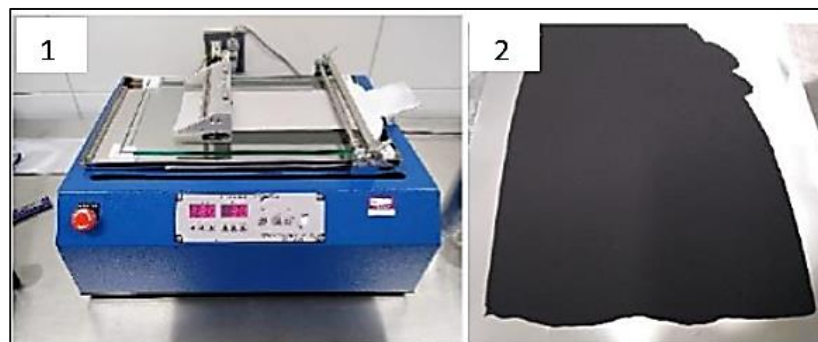
Figura 12: Pasta dos materiais ativos, com a adição gradativa do solvente.



Fonte: Autor (2022).

Após a preparação da pasta, o coletor é revestido, seguido de prensagem em um equipamento tipo rolo da marca Tester Sangyo (Japan), modelo: PI-1210, mostrado na figura 13. O coletor consiste em uma folha de alumínio, e é revestido utilizando-se um aplicador de recobrimentos. A altura da lâmina deste aplicador é ajustada de modo que os recobrimentos possuam densidade superficial de, aproximadamente, 85 g/m^2 . Os coletores revestidos foram secos em estufa a vácuo da marca Yamato Scientific Co (Japan), modelo DP610P, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h.

Figura 13: Mesa de aplicação do revestimento do coletor, da marca Tester Sangyo (Japan), modelo: PI-1210, com controle de altura da lâmina (1) e a folha seca, recoberta, com pasta (2).



Fonte: Autor (2022).

Os eletrodos resultantes são prensados, em uma prensa tipo calandra, de cilindro duplo, com ajuste de pressão, altura e velocidade, conforme mostrada na figura 14, com o objetivo de ajuste de forma que os revestimentos atinjam uma densidade de aproximadamente $2,1 \text{ g/cm}^3$.

Figura 14: Prensa do tipo calandra, de cilindro duplo.



Fonte: Autor (2022).

Para a montagem da célula, o eletrodo é recortado, em diâmetro de 12 mm, em um cortador manual da marca Hohsen Corp. (Japan), como mostrado na figura 15, e impregnado na solução eletrolítica ($1 \text{ mol/L}^{-1} \text{ LiPF}_6 \text{ EC:DEC } 1:1 \text{ v/v}$, Chameleon, Japão) por 30 min. A massa de material ativo (TiNb_2O_7) final no eletrodo já cortado é da ordem de 7,4 a 7,9 mg.

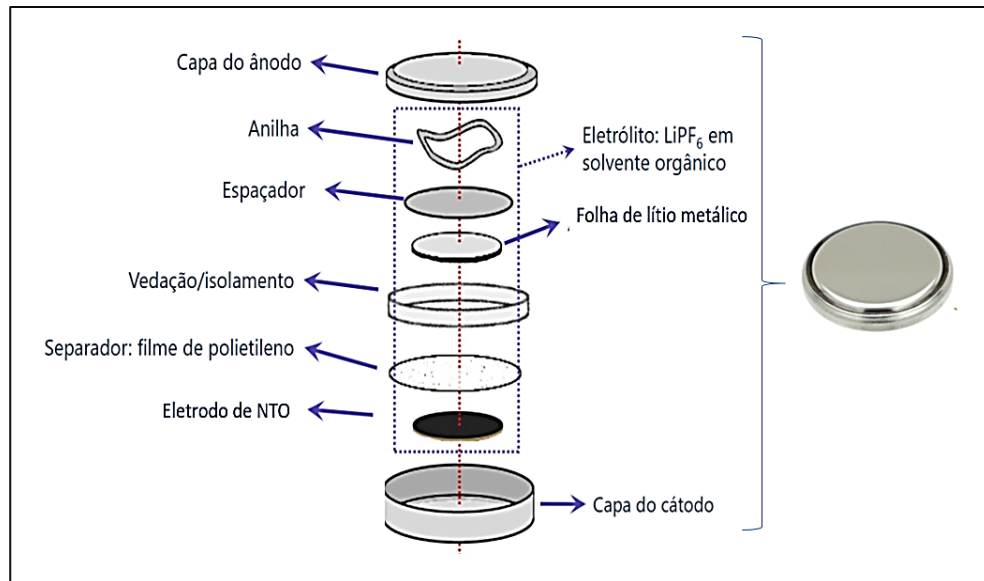
Figura 15: Cortador manual de eletrodo da marca Hohsen Corp. (Japan).



Fonte: Imagem adaptada de www.hohsen.co.jp/en/products/category.php?mg_id=11.

A célula é montada pelo posicionamento de seus componentes (base do cátodo, vedação, eletrodo de NTO, separador de filme de polietileno, solução eletrolítica, eletrodo de lítio, espaçador, arruela e base do ânodo), e selada por um decalcador, conforme mostrado na figura 16.

Figura 16: Esquema de montagem da bateria tipo moeda.



Fonte: Figura adaptada de Gorman, S. et al., 2019.

Todo o procedimento de montagem da bateria é feito em atmosfera de argônio em caixa de luvas da marca Miwa Mfg Co (Japan), modelo DBO-2BL, mostrada na figura 17, já que durante a montagem da bateria tipo moeda, está sendo manipulado o Li metálico, solvente higroscópico e o eletrólito sofre decomposição na presença de água.

Figura 17: Caixas de luvas, ou *dry box*, utilizada para a montagem da bateria tipo moeda, da marca Miwa Mfg Co (Japan), modelo DBO-2BL.



Fonte: Autor (2022).

As medidas eletroquímicas das baterias tipo moedas, foram realizadas em equipamento da marca Toyo System Co. (Japan), modelo Toscat-3100, mostrada na figura 18.

O equipamento modelo Toscat-3100, é um equipamento composto por uma unidade de controle com interface ao computador, que permite a realização de ensaios de carga e descarga de baterias no formato tipo moeda (*coin-cell*).

O equipamento Toscat, permite ensaios de carga e descarga em diferentes ajustes ou regimes do equipamento, como por exemplo ajustes com corrente constante (CC) ou potencial constante (VC), dentre outros ajustes programados pelo usuário. É possível configurar os valores de corrente e do potencial a ser aplicados durante o experimento, tanto valores constantes, como limites para encerramento das etapas de cargas e descargas das baterias.

No regime de corrente constante (CC), a unidade de controle aplica o potencial elétrico necessário para que se mantenha a corrente configurada; posteriormente, encerra a etapa ao atingir o potencial limite configurado. Similarmente, no regime de potencial constante (VC), a unidade de controle aplica a corrente necessária para que se mantenha o potencial configurado; posteriormente, encerra-se a etapa ao atingir a corrente limite configurada.

Uma metodologia frequentemente utilizada é a CC-VC, uma etapa de corrente constante (CC) seguida automaticamente de uma etapa de potencial constante (VC). Isto garante que a bateria seja carregada (ou descarregada) ao máximo, dentro dos limites de potencial configurados. Neste regime, após atingir o potencial limite da etapa em corrente constante, a unidade controladora automaticamente aplica o potencial constante (usualmente, igual à limite da etapa corrente constante). Após atingir a corrente limite, a etapa potencial constante (VC) é encerrada.

Além de permitir diferentes regimes de controle, tais como potencial e correntes constantes, limites, e sucessivos ciclos de carga e descarga (para testes de estabilidade), a estação de trabalho ainda conta com incubadora para controle de temperatura. Todos os canais de testes ficam dentro da incubadora, de modo que as baterias permanecem a uma temperatura constante e igual a desejada durante todo o teste.

O equipamento permite realizar leituras a cada 10 segundos, durante todo o período do ciclo da bateria e emite os resultados das leituras em mAh, contudo, todos os resultados são calculados e padronizados, levando em consideração a quantidade em massa do material ativo,

no caso deste trabalho, todos os resultados emitidos, são divididos pela massa do óxido misto contido, normalizando os resultados obtidos em mAh.g^{-1} NTO.

Figura 18: Equipamento de medições eletroquímicas da Toyo System Co. (Japan), modelo Toscat-3100.



Fonte: Autor (2022).

As avaliações das baterias, são realizadas com repetições, objetivando obter resultados mais significativos, para tanto, o cálculo da média aritmética (\bar{x}) foi aplicado em todos os dados analíticos a partir da seguinte equação (Triola, 1999).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Onde:

\bar{x} = média aritmética

$\sum x_i$ = somatórios dos valores obtidos nas medições;

n = números dos elementos que compõe do conjunto de valores.

Para a medida de dispersão dos dados relativos as médias obtidas, foi aplicada o desvio padrão (S), conforme a equação a seguir (Martins, 2013).

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Onde:

x_i = valor individual obtido nas medições

\bar{x} = média aritmética calculadas

n = números dos valores obtidos

Já para a estimar o intervalo de confiança das médias (SE), o erro padrão das médias foi aplicado, com o uso da seguinte equação (Lunet, 2006).

$$SE = \frac{S}{\sqrt{n-1}}$$

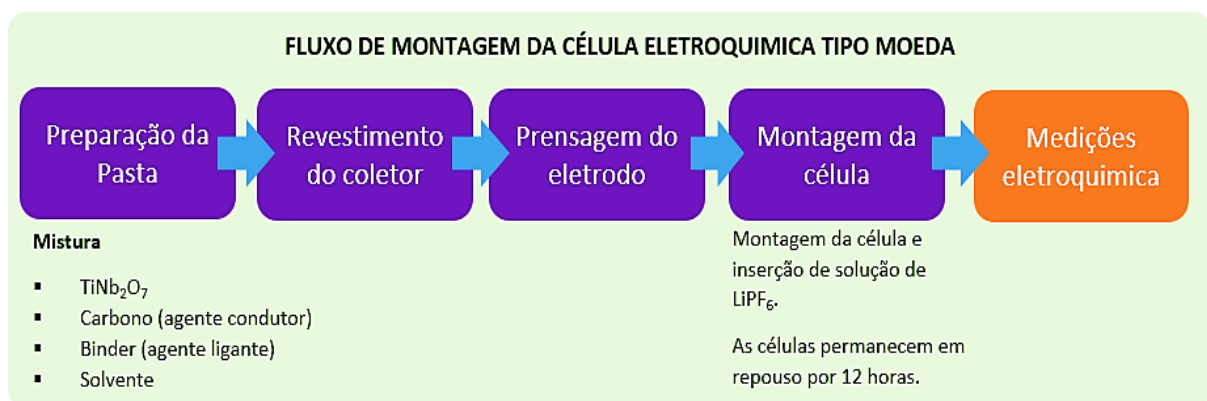
Onde:

S = desvio padrão

n = valores amostrais.

O resumo das etapas de montagem das baterias tipo moedas aplicadas neste trabalho são mostradas na figura 19 a seguir.

Figura 19: Fluxograma de montagem das baterias tipo moeda.



Fonte: Autor (2022).

4.6.1. MEDIDAS DE ENVELHECIMENTOS OU FORMAÇÃO.

Ao longo do tempo, com sucessivas etapas de cargas e descargas das baterias, o qual chamamos de ciclagem, as baterias sofrem com o envelhecimento. O envelhecimento eletroquímico das baterias de íon lítio, ocorre inicialmente na composição química do eletrólito. Os mecanismos de degradação dos eletrodos negativos e positivos, não são iguais e suas origens podem ser químicos ou mecânicos e dependem fortemente da composição dos eletrodos

O processo de degradação química, inclui processos eletroquímicos, como decomposição de eletrólito, formação de camada de interface, decomposição de ligante e perda de lítio. Já o processo de degradação mecânica, está relacionado às mudanças de volume e às tensões subsequentes geradas nas partículas do material ativo da bateria, como trincas, perda de contato e isolamento dos coletores de corrente (Smith, 2021).

O principal fator de envelhecimento do eletrodo, pode ser atribuída ao fenômeno conhecido como interfase de eletrólito sólido, na língua inglesa *Solid Electrolyte Interphase* (SEI). Essa interfase sólida é criada naturalmente durante a primeira carga. Sua função é proteger o eletrodo negativo de possíveis corrosões e o eletrólito de reações de redução. Este fenômeno ocorre predominantemente durante o início de um ciclo. A interface de eletrólito sólido, consiste em uma barreira natural entre o eletrodo negativo e o eletrólito e conseqüentemente proporciona uma garantia de segurança (Barré, 2013).

Os testes de envelhecimentos ou formação entre o primeiro e segundo ciclo, são realizados através de medições comparativas entre primeiro e segundo ciclo da bateria, com o objetivo de avaliar a redução da capacidade gravimétrica brusca que normalmente ocorre a partir do segundo ciclo da bateria. A redução da capacidade elétrica da célula é expressa em relação a unidade de massa do material ativo, que neste caso é o composto TiNb_2O_7 , e essa capacidade de retenção de energia é expressa em mAh.g^{-1} .

Alguns termos relevantes utilizados nas medições da capacidade gravimétrica em baterias e que serão abordados nesta avaliação dos resultados, são listados a seguir.

- C_d = Capacidade de descarga mAh.g^{-1} NTO;
- C_c = Capacidade de carga - mAh.g^{-1} NTO;
- EC = Eficiência Coulômbica – $EC\% = \frac{C_c}{C_d} \times 100$

4.6.2. MEDIÇÕES DE CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA CÉLULA.

As baterias de íon-lítio estão propensas a degradação (diminuição da capacidade e aumento da resistência) ou falhas durante o uso. A degradação gradual da bateria é conduzida por reações eletroquímicas complexas, como por exemplo, dissolução de material ativo, rachadura de partículas do eletrodo e deterioração da adesão do eletrodo, durante o longo período de ciclos de cargas e descargas. As falhas de uma bateria incluem, queda repentina na capacidade da bateria, aumento na temperatura da bateria, inchaço devido à geração de gás e até mesmo incêndio ou explosão. Uma bateria pode falhar devido a defeitos de fabricação, ações mecânicas (choque ou perfuração), ações elétricas (sobrecarga ou descarga excessiva) ou ações térmicas, devido aquecimento externo (Wu, 2019).

As medidas de ciclagem ou estabilidade, avalia de forma primária e conceitual, o potencial de estabilidade da bateria em repetidos ciclos de carga e descarga por aproximadamente 50 vezes. A ciclagem, geralmente é realizada em uma única velocidade de carregamento e descarregamento da célula, neste trabalho, a velocidade aplicada para a avaliação da estabilidade da célula foi a de 1C, o que corresponde ao ciclo de 60 minutos, de carregamento e 60 minutos de descarregamento, e se monitora a evolução da capacidade de retenção de energia ao longo desses ciclos. Espera-se o entendimento preliminar da evolução do desgaste da bateria após repetidos ciclos, promovendo a redução da capacidade das baterias, tanto em retenção, quanto na entrega (descarga) de energia.

4.6.3. MEDIÇÕES DA PERFORMANCE ELETROQUÍMICA DA CÉLULA, EM DIFERENTES VELOCIDADES DE CARGA E DESCARGA.

As pesquisas sobre baterias sempre se pautaram em um maior aproveitamento energético em um menor tempo, apresentando as baterias de íon-lítio alto potencial para este fim . A partir das pesquisas sobre carregamento rápido, algumas etapas principais foram identificadas como limitantes da taxa de carregamento: a) difusão de íons de lítio dentro do material ativo do ânodo, b) difusão de íons de lítio no material ativo do cátodo, c) transporte de íons na fase eletrolítica (líquida ou sólida), e d) cinética de transferência de carga nos limites de fase (Weiss, 2021). Neste

caso, definimos a transferência de carga como todo o processo de transporte entre o eletrólito e o eletrodo (Weiss, 2021).

A avaliação da bateria, em diferentes velocidades de carga, tem como objetivo verificar o potencial da bateria, de forma preliminar e conceitual, para a aplicação em carregamento rápido, conhecido com o termo em inglês de “*fast charge*”. Atualmente o “*fast charge*” é crucial para os veículos elétricos, mas a capacidade da bateria geralmente diminui rapidamente se as baterias forem carregadas em condições tão severas, portanto, a combinação de menor tempo de carregamento com maiores capacidades, é um importante pré-requisito das baterias de íons lítio (Jingwei Hu, 2021).

Nesse trabalho, as avaliações das baterias, foram realizadas em cinco diferentes velocidades de carregamento:

- a) 0,2 C: corresponde na carga da bateria em 300 minutos;
- b) 1C: corresponde na carga da bateria em 60 minutos;
- c) 2C: corresponde na carga da bateria em 30 minutos;
- d) 3C: corresponde na carga da bateria em 20 minutos;
- e) 5C: corresponde na carga da bateria em 12 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO SINTETIZADOS PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

5.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO DE NIÓBIO E TITÂNIO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

A análise de Difração de raios-X, é realizada através da comparação dos picos cristalográficos obtidos a partir da análise de uma amostra, com os picos cristalográficos de um banco de dados chamado *Power Diffracton File* (PDF). O arquivo PDF, contém os difratogramas padrões dos compostos que já foram estudados pela comunidade científica internacional, o banco de dados PDF, é atualizado anualmente e o banco de dados utilizado neste trabalho é recente com

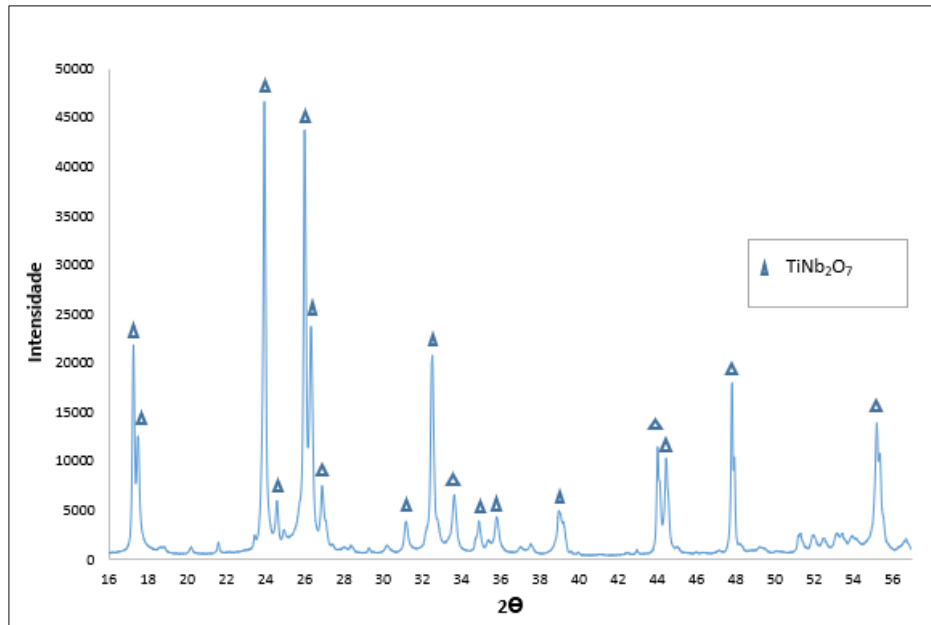
a versão atualizada em 2020, portanto, é possível concluir que todos os difratogramas dos compostos estudados e publicados, estão no banco de dados do PDF.

A amostra a ser analisada, passa por uma etapa de preparação, onde é submetida ao processo de pulverização e a fixação (prensagem) no porta amostra. A etapa de preparação, é apontada como um fator importante que pode levar a interferência na intensidade dos picos cristalográficos (Silva, 2019). Para minimizar essa interferência, as preparações das amostras foram padronizadas, em massa de 1 grama, seguidas de homogeneização e pulverização em pistilo de ágata até obtenção de granulometria homogênea para a análise. As alíquotas, foram prensadas em um porta amostra do tipo vazado.

Os resultados obtidos, a partir das análises pelo método de Difração de raios-X, mostraram que a síntese do TiNb_2O_7 , aplicados neste trabalho, é viável para a obtenção do óxido misto de nióbio e titânio de alta pureza de fase em TiNb_2O_7 , como podemos verificar no resultado da análise por Difração de raios-X, mostrada na figura 20.

A Difração de raios-X, do óxido misto sintetizado a TiNb_2O_7 , detectou também pequenos picos cristalográficos referente ao composto TiO_2 e K_3NbO_4 , nos intervalos 2Θ entre 25 e 30. A formação do óxido misto de nióbio e potássio, sugere-se por pequenas concentrações de potássio no reagente usado como fonte de nióbio. Já o dióxido de titânio, pode ser explicado pelo pequeno desequilíbrio da síntese, promovido pela presença do potássio no sistema de síntese. No entanto, os compostos foram tratados como não significativos, devido à baixa intensidade dos picos, bem como, a falta de detecção de outros picos destes mesmos compostos, na mesma análise de Difração de raios-X.

Figura 20: Difração de raios-X, da amostra obtida na síntese, com indicação dos picos cristalográficos do TiNb_2O_7 . (PDF01-084-8890 – titanium(IV)diniobate(V) / Titanium Niobium Oxide – TiNb_2O_7 – Monoclinic).



Fonte: Adaptada pelo Autor (2022), com o uso do software Excel.

Na tabela 9, é mostrado de forma comparativa, os cinco principais picos, com maiores intensidades, obtidos na análise de difração de raios-X, com os picos cristalográficos na mesma posição do ângulo 2θ da ficha cristalográfica do banco de dados PDF. Para efeito comparativo, os dados foram calculados para a mesma base de intensidade, considerando como base do cálculo, o pico cristalográfico de maior intensidade, obtido no ângulo 2θ de 23,96, com intensidade de 46.666. Os resultados obtidos, mostraram boas coerências com a ficha cristalográfica de referência, indicando que o oxido misto obtido, possui alta pureza em TiNb_2O_7 .

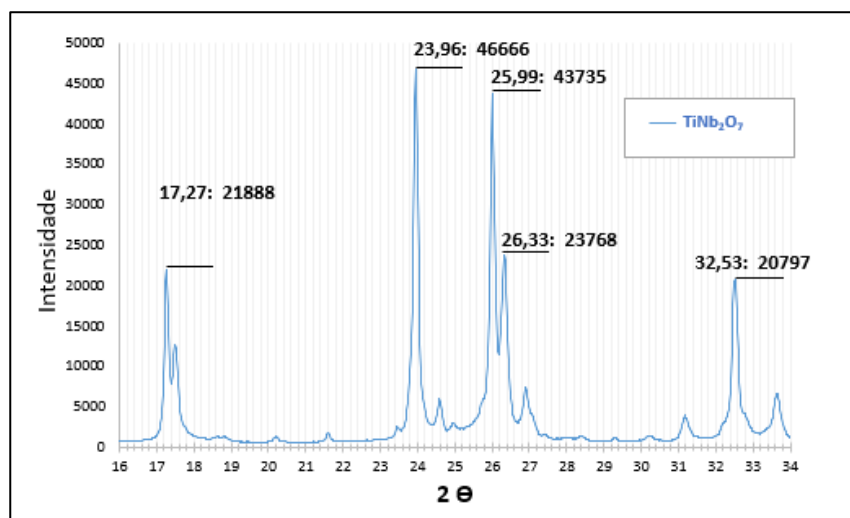
Tabela 9: Comparativo entre os cinco picos de maiores intensidades analisados, com os mesmos picos da ficha PDF 01-084-8890, do banco de dados PDF, nos mesmos ângulos 2Θ .

Ficha cristalográfica de referência		
PDF 01-084-8890		
Ângulos (2Θ)	Intensidade	Resultados obtidos na difração de raios-x da amostra sintetizada
17,25	19833	21888
23,93	46666	46666
25,99	41673	43735
26,31	35373	23768
32,45	15026	20797

Fonte: Autor (2022).

Na figura 21, é mostrado de forma gráfica, os cinco picos cristalográficos de maiores intensidades obtidos, pelo método de difração de raios-X. Os picos cristalográficos apresentados na figura 21, foram exportados para o software Excel com as mesmas intensidades e orientações no ângulo de referência 2Θ , que as emitidas pelas análises de difração de raios-X.

Figura 21: Destaque dos cinco principais picos cristalográficos obtidos nas análises de Difração de raios-X, da amostra sintetizada, sem a adição de impurezas.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

Na tabela 10, encontramos os resultados das medições dos tamanhos de cristalitos, conforme equação de Scherrer, medidos nos três picos cristalográficos de maiores intensidades, do difratograma do óxido misto sintetizado, onde podemos observar tamanho médio de cristalitos na ordem de 100 nm.

Tabela 10: Tamanho dos cristalitos do óxido misto sintetizado em TiNb_2O_7 .

	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média (\bar{x})
TiNb_2O_7	97,5 nm	102,5 nm	97,0 nm	99,1 nm

Fonte: Autor (2022)

Os resultados obtidos na síntese, realizada neste trabalho, nos permite a sugerir que a reação entre o Nb e Ti, ocorre em duas etapas, sob temperatura e oxigênio, através da formação dos óxidos de nióbio e titânio (1), com reação secundária entre os óxidos para a formação do composto TiNb_2O_7 (2), como podemos encontrar nas reações a seguir.



5.1.2. EFEITO DA PRESENÇA DO FERRO NA SÍNTESE DO TiNb_2O_7 , A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

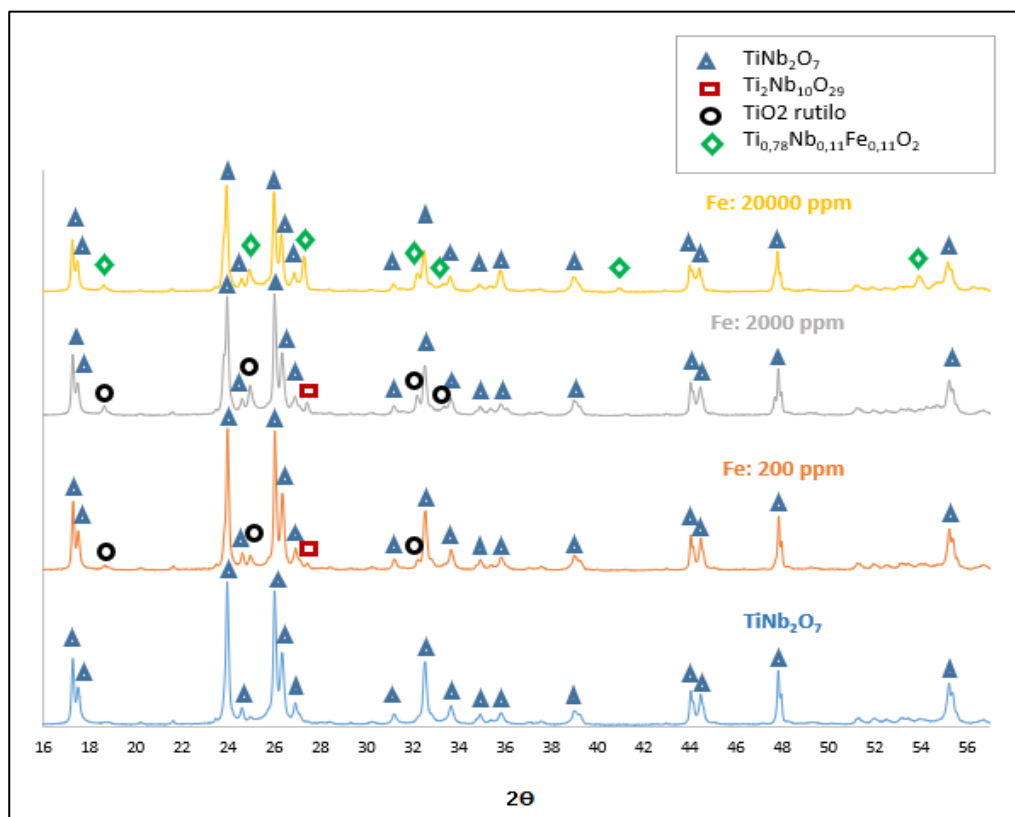
Como citados anteriormente no item 4 deste trabalho, as quantidades de ferro inseridas na síntese, foi calculada para a obtenção do TiNb_2O_7 , com contaminações na ordem de 200, 2.000 e 20.000 ppm.

Os resultados obtidos na Difração de raios-X, indicam que a presença de 200 e 2.000 ppm de ferro, promoveu o desequilíbrio na síntese do TiNb_2O_7 , promovendo além da formação do TiNb_2O_7 , a formação o óxido misto $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e de TiO_2 , esse efeito foi potencializado com a adição de 2.000 ppm de ferro.

Já os resultados obtidos, com a presença de ferro na ordem de 20.000 ppm, promoveu além do desequilíbrio da síntese, promovendo a formação do oxido misto de nióbio e titânio em estequiometria de $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, sintetizou o óxido misto de $\text{Ti}_{0,78}\text{Nb}_{0,11}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$.

A seguir, podemos observar na figura 22, o efeito evolutivo da presença crescente do Fe, na qualidade do óxido misto de nióbio e titânio de alta pureza em estequiometria TiNb_2O_7 . Na referida figura, os picos cristalográficos obtidos nas difrações de raios-X, foram exportados e agrupados em apenas uma figura, com o uso do software Excel, para melhor visualização da interferência do ferro na síntese do TiNb_2O_7 .

Figura 22: Evolução comparativa dos resultados obtidos nas análises pela técnica de difração de raios-X, dos óxidos mistos de nióbio e titânio, sintetizados com as contaminações de ferro.



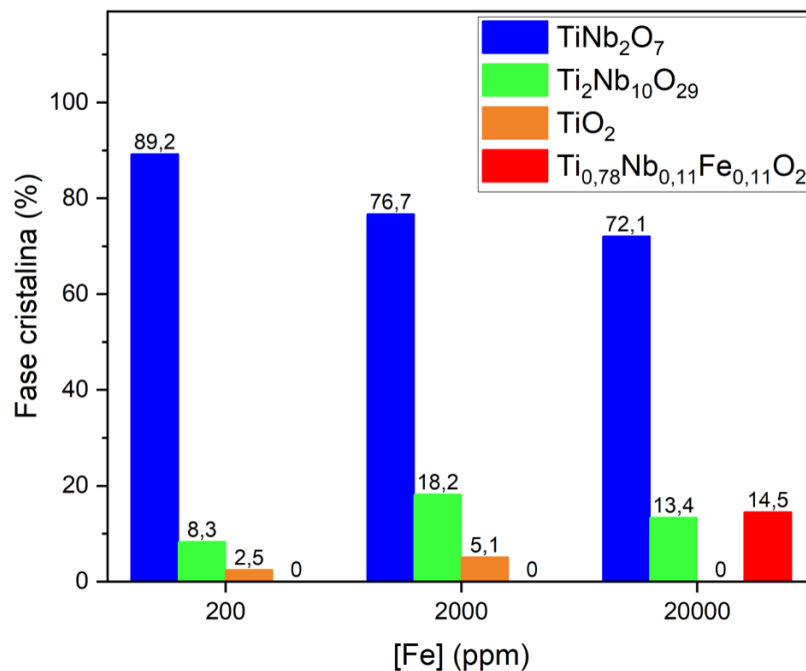
Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

Os resultados das análises estratificados, pelas análises semiquantitativas, a partir dos picos cristalográficos detectados pela difração de raios-X e apresentados na figura 23, indicam o comportamento reacional de formação dos compostos, com a presença crescente do ferro no sistema de síntese do NTO.

Notamos que com o aumento da presença do ferro na síntese até 2.000 ppm, promove a redução da formação do TiNb_2O_7 e o aumento da formação dos compostos $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e o TiO_2 . Já a presença do ferro na ordem de 20.000 ppm, promove a formação do $\text{Ti}_{0,78}\text{Nb}_{0,11}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$.

O desequilíbrio da síntese do TiNb_2O_7 , com a presença do ferro, pode ser explicado pela alta reatividade ferro e do titânio, potencializada acima de 400 °C, na presença de O_2 . Essa alta reatividade do titânio e do ferro, na presença do oxigênio, sob temperatura, é o motivo de serem comumente encontrado na crosta terrestre sob a forma de dióxido de titânio e nas várias combinações dos óxidos de ferro. Esses óxidos são considerados como os elementos mais abundante dentre os metais na crosta terrestre (Bragal, 2007).

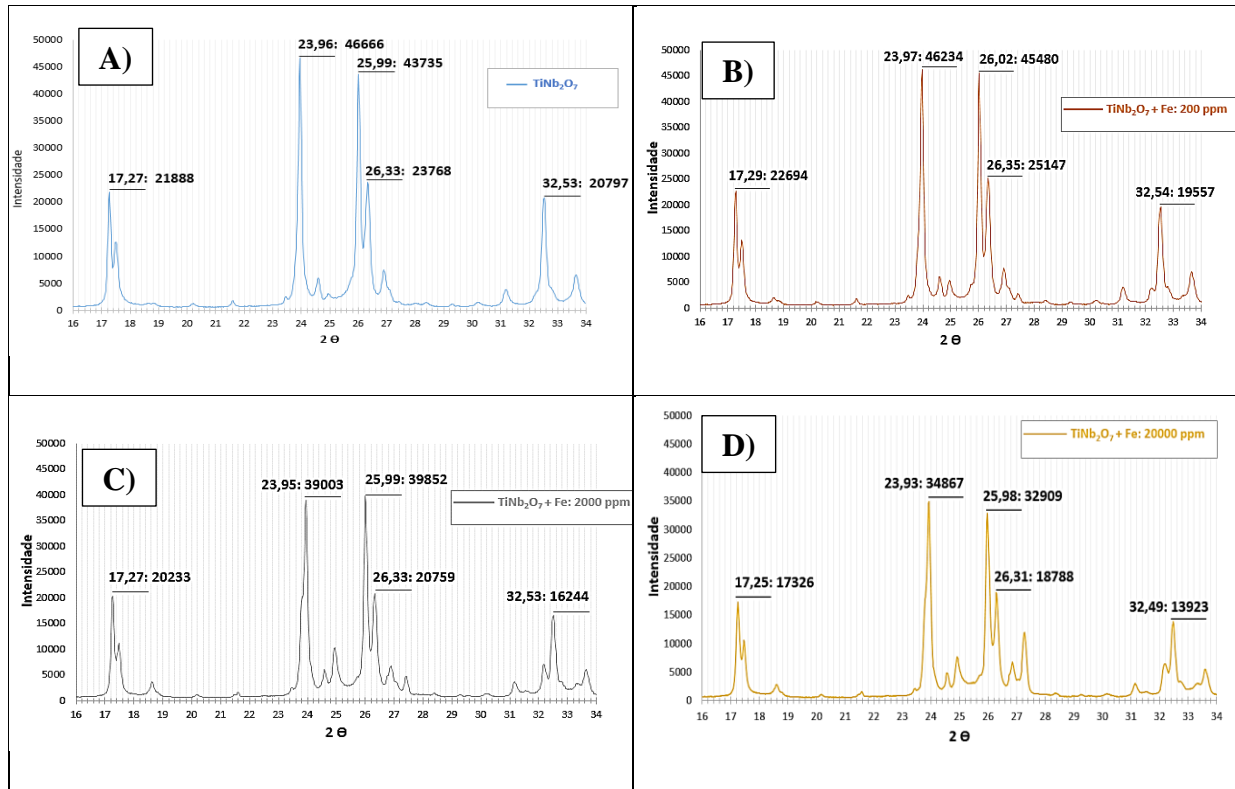
Figura 23: Comportamento reacional de formação dos compostos, em percentuais com presença crescente do Fe no sistema reacional da síntese do NTO.



Fonte: Autor (2022), adaptado com o uso do software OriginPro, a partir dos resultados semiquantitativos obtidos pelas análises de difração de raios-X.

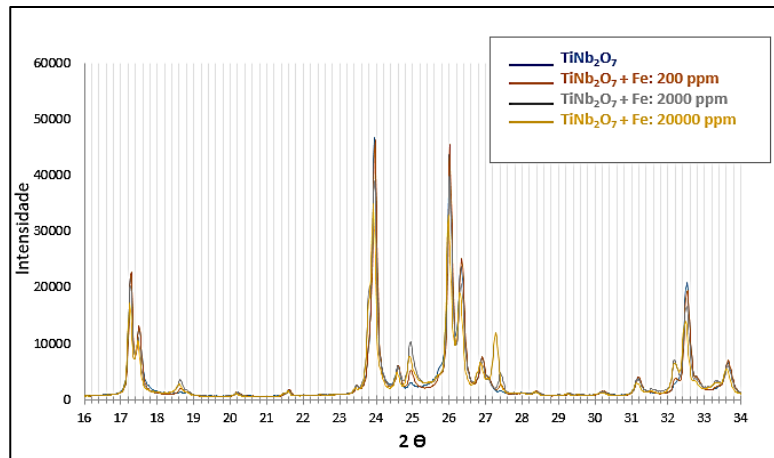
As figuras 24 e 25, nos mostram a redução importante da intensidade dos cinco picos cristalográficos referentes ao TiNb_2O_7 , com a presença do Fe na ordem de 20.000 ppm, bem como a formação mais intensa de picos de compostos não desejáveis entre Nb-Ti-O-Fe.

Figura 24: Posição e intensidade dos cinco picos cristalográficos mais intenso do TiNb_2O_7 com a presença do crescente do ferro. Imagem A) TiNb_2O_7 de alta pureza de fase; B) TiNb_2O_7 com a adição de 200 ppm de Ferro; C) TiNb_2O_7 com a adição de 2.000 ppm de Ferro e D) TiNb_2O_7 com a adição de 20.000 ppm de Ferro.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

Figura 25: Sobreposição dos cinco picos cristalográficos mais intenso dos compostos sintetizados na presença do Fe.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

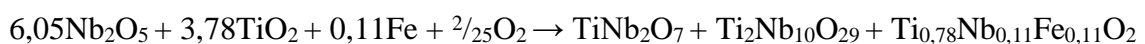
Na tabela 11, encontramos os resultados das medições dos tamanhos de cristalitos, medidos nos três picos cristalográficos de maiores intensidades, dos difratogramas dos óxidos mistos sintetizados com a presença do ferro no processo de síntese. Na tabela, podemos observar tamanho médio de cristalitos entre 90 a 96 nm.

Tabela 11: Tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do ferro no processo de síntese.

	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média (\bar{x})
Fe: 200 ppm	97,6 nm	98,1 nm	91,7 nm	95,8 nm
Fe: 2.000 ppm	97,5 nm	102,8 nm	85,8 nm	95,4 nm
Fe: 20.000 ppm	97,6 nm	93,2 nm	79,0 nm	89,9 nm

Fonte: Autor (2022)

Os resultados obtidos na síntese do NTO, com a presença do Fe, na ordem de 20.000 ppm, nos permite a sugerir a reação simplificada a seguir.

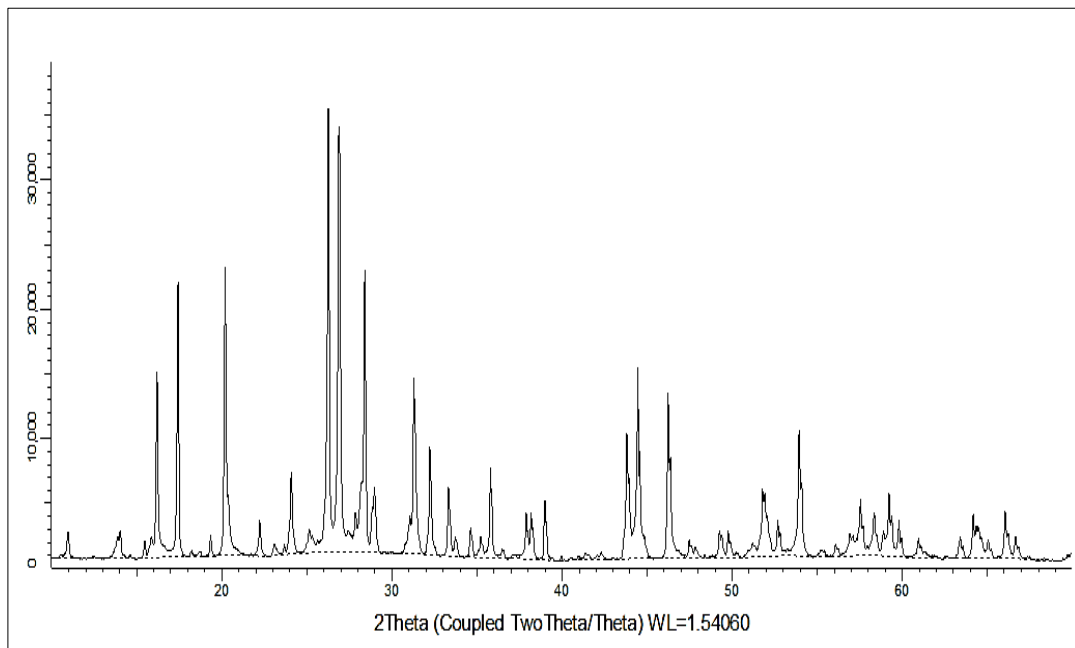


5.1.3. O EFEITO DA PRESENÇA DO POTÁSSIO NA SÍNTESE DO TiNb_2O_7 , A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

Os resultados obtidos, nos mostra que quando adicionado o potássio, na ordem de 600 e 6.000 ppm, promoveu o desequilíbrio na síntese do TiNb_2O_7 , promovendo além do TiNb_2O_7 , o oxido misto no composto $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, e TiO_2 rutilo.

Os resultados obtidos com a inserção de potássio, na ordem de 60.000 ppm, apresentou picos cristalográficos diferentes de todos os que compõe o banco de dados do PDF - 4 + do ICDD (International Center for Diffraction Data). Portanto pelas análises via difração de raios-X, utilizada neste trabalho, não foi possível a identificação dos compostos formados, o que pode sugerir a distorção significativa da estrutura de formação de compostos com a interação Nb-Ti-K-O. O difratograma resultante do composto sintetizado com a presença de 60.000 ppm de potássio é apresentado na figura 26.

Figura 26: Difratograma do composto formado, com contaminação de 60.000 ppm de potássio.



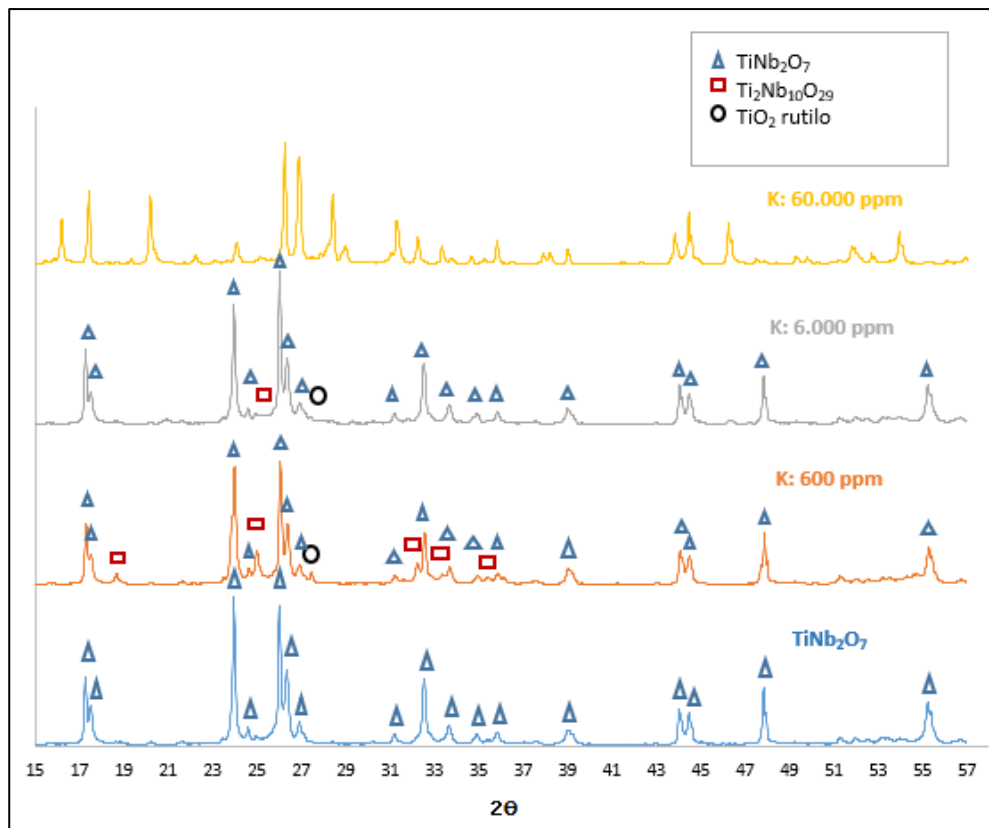
Fonte: Adaptada pelo Autor (2022), a partir do software da Difração de raios-X.

Inúmeras foram as tentativas de identificação da formação de compostos entre os elementos K, Nb e O, entre K, Ti e O, bem como entre K, Ti, Nb e O, mas sem sucesso, tanto na busca automática pelo algoritmo do software, bem como a inserção de busca manual, o que nos faz

entender que nas condições de síntese aplicada nesse trabalho, com a presença de altas dosagens de potássio, sintetizou um composto que não consta no banco de dados do PDF - 4 + do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Na figura 27, é mostrado o efeito evolutivo e comparativo do efeito da presença crescente do potássio, na qualidade do óxido misto sintetizado, até o difratograma da amostra contendo 60.000 ppm de potássio, na qual apresentou um resultado diferente de todos os difratogramas do banco de dados à disposição na versão de 2020, do software PDF.

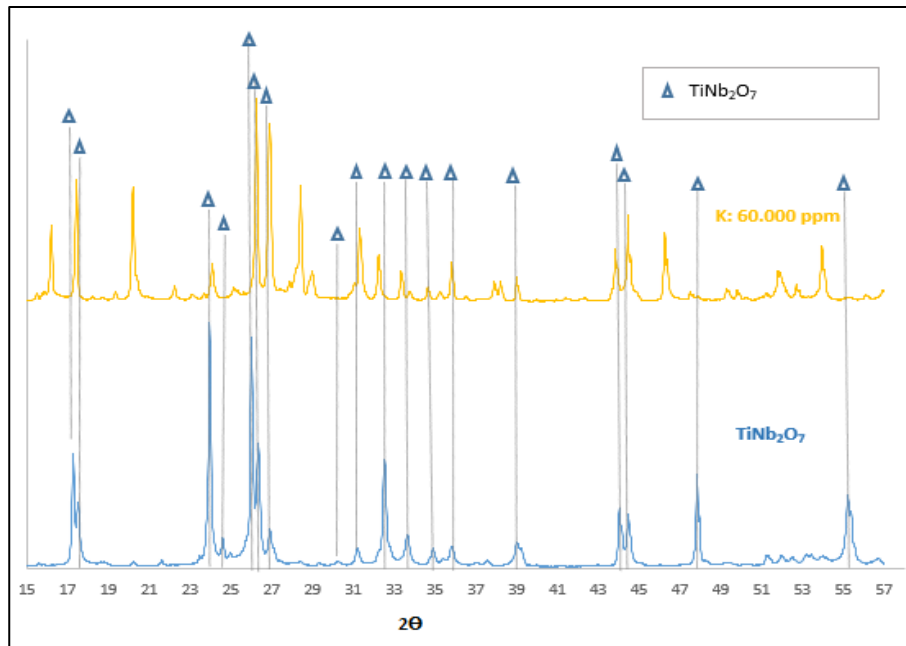
Figura 27: Resumo comparativo dos resultados obtidos nas análises pela técnica de Difração de raios-X, nos óxidos mistos de nióbio e titânio, com as contaminações de potássio.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

As distorções dos picos cristalográficos encontrados na análise de difração de raios-X da amostra com a contaminação de 60.000 ppm de potássio, em comparação ao difratograma do TiNb_2O_7 , são mostradas na figura 28. Notamos que os picos da amostra não coincidem, com os picos cristalográficos da amostra de TiNb_2O_7 , impossibilitando a caracterização do composto sintetizado como TiNb_2O_7 .

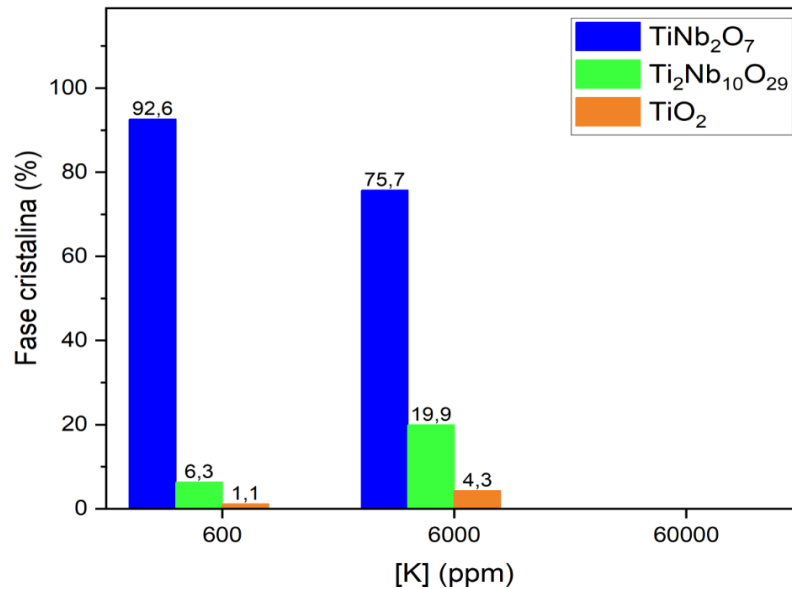
Figura 28: Distorção dos picos cristalográficos do composto formado com a adição de 60.000 ppm de potássio, comparados com os principais picos cristalográficos do TiNb_2O_7 .



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

Os resultados mostrados na figura 29, indicam o comportamento reacional de formação dos compostos com presença crescente do potássio no sistema de síntese. A formação do TiNb_2O_7 reduz com a presença crescente do potássio. O aumento da formação do $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e TiO_2 , com o aumento da presença do potássio, indica que o potássio interfere no balanço estequiométrico de formação do TiNb_2O_7 . Já em altas dosagens, na ordem de 60.000 ppm de potássio, é evidente os danos na formação do composto TiNb_2O_7 , ao ponto de não ser possível a identificação dos compostos formado.

Figura 29: Comportamento reacional de formação dos compostos, com presença crescente do potássio no sistema reacional da síntese do NTO. Não foi possível caracterizar o composto formado com a presença de 60.000 ppm de potássio, já que os picos cristalográficos não coincidem com os picos de referência do TiNb_2O_7 .

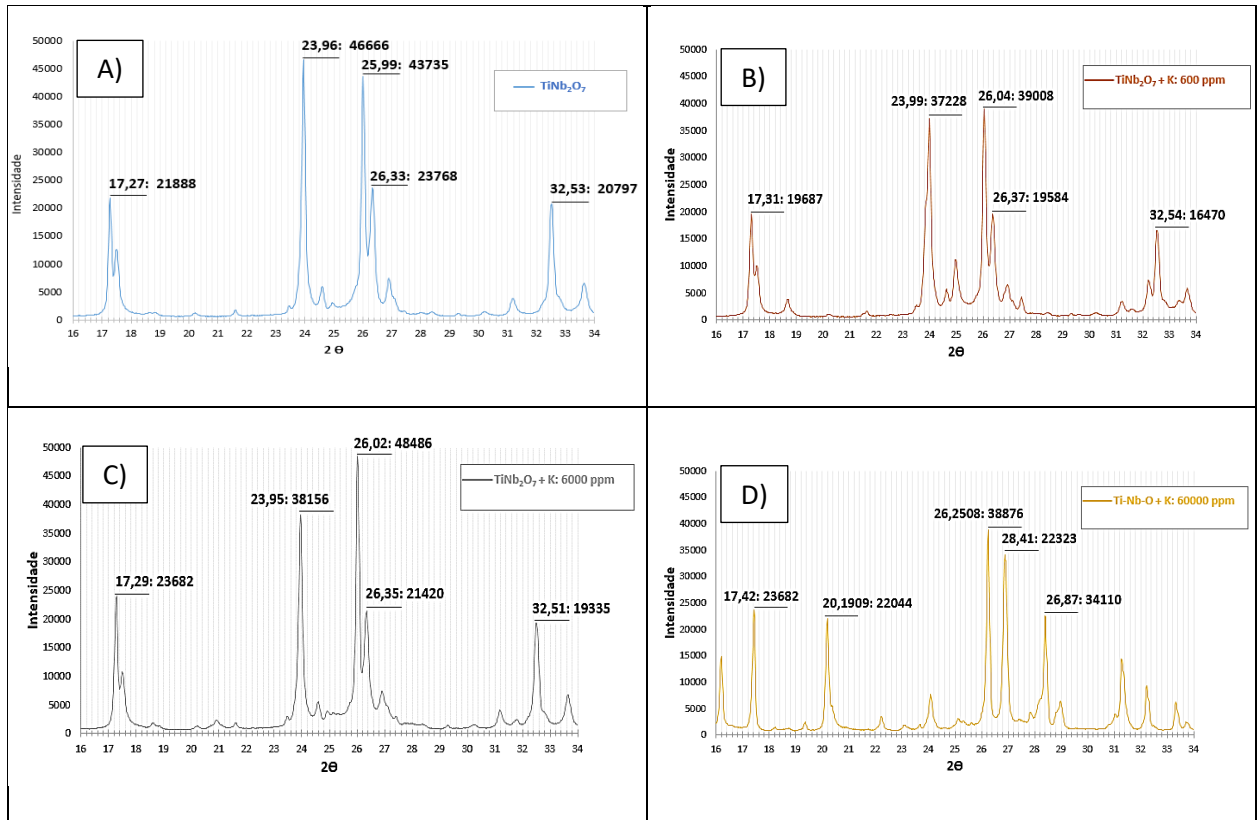


Fonte: Autor (2022), adaptado com o uso do software OriginPro, a partir dos resultados semiquantitativos obtidos pelas análises de difração de raios-X.

Nas figuras 30, é possível observar as oscilações das posições e intensidades dos cinco picos cristalográficos mais intenso, que caracteriza o TiNb_2O_7 e a completa distorção de ângulo 2θ , da estrutura formada com a presença de 60.000 ppm de potássio.

]

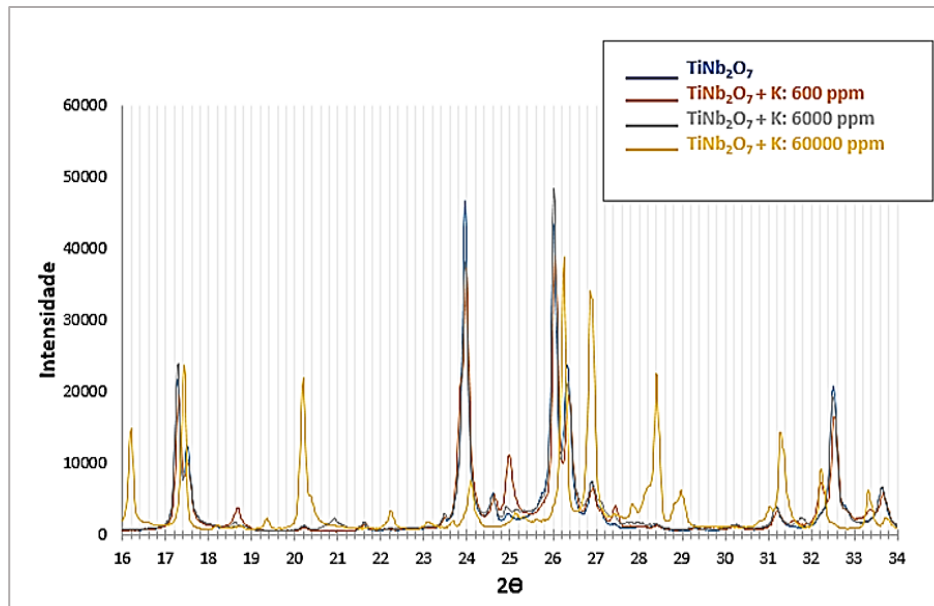
Figura 30: Posição e intensidade dos cinco picos cristalográficos mais intenso do TiNb_2O_7 com a presença do crescente do potássio. Figura A): TiNb_2O_7 ; figura B): TiNb_2O_7 , com a adição de 600 ppm de K; figura C): TiNb_2O_7 , com a adição de 6.000 ppm de K e figura D) TiNb_2O_7 , com a adição de 60.000 ppm de K.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

Já na figura 31, são mostrados os mesmos difratogramas obtidos, a partir da síntese do TiNb_2O_7 com a presença crescente do potássio, agora, de forma sobrepostos, com o objetivo do entendimento das distorções cristalográficas dos compostos formado na síntese.

Figura 31: Sobreposição dos cinco picos cristalográficos mais intenso dos compostos obtidos com a presença do potássio na síntese.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

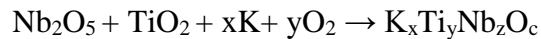
Na tabela 12, encontramos os resultados das medições dos tamanhos de cristalitos, conforme equação de Scherrer, medidos nos três picos cristalográficos de maiores intensidades, dos difratogramas dos óxidos mistos sintetizados com a presença do potássio no processo de síntese. O óxido misto obtido com a presença de 60.000 ppm do potássio não foi submetido a medição, devido a obtenção de um óxido misto não identificado, quanto a composição. Na tabela, podemos observar tamanho médio de cristalitos entre 83 a 96 nm. Para a estimar o intervalo de confiança das médias, o erro padrão das médias foi aplicado, conforme mencionado no item 4 Metodologia deste trabalho, não considerando o erro de medição contida nas análises realizadas pela técnica de difração de raios-X.

Tabela 12: Tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do potássio no processo de síntese.

	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média (\bar{x})
K: 600 ppm	88,9 nm	82,3 nm	78,2 nm	83,2 nm
K: 6.000 ppm	96,8 nm	96,8 nm	95,2 nm	96,3 nm
K: 60.000 ppm	97,6 nm	93,2 nm	89,9 nm	89,9 nm

Fonte: Autor (2022)

Os resultados obtidos na síntese do óxido misto, com a presença do potássio, na ordem de 60.000 ppm, nos permite a sugerir a reação simplificada a seguir.

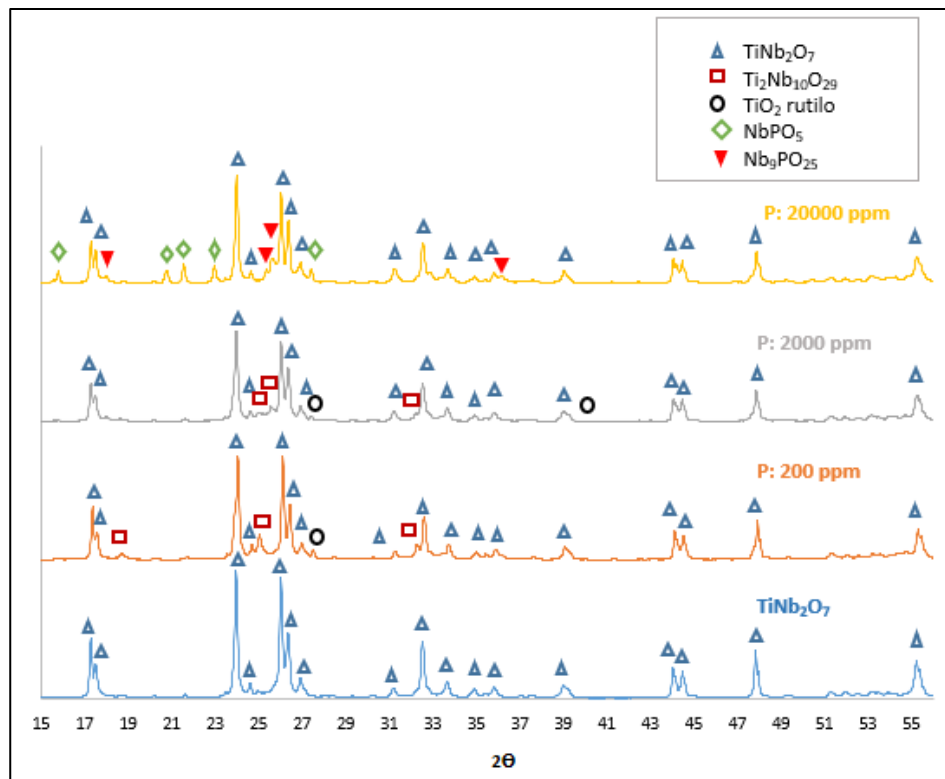


5.1.4. O EFEITO DA PRESENÇA DO FÓSFORO NA SÍNTESE DO TiNb_2O_7 , A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

A análise via difração de raios-X, nos mostra que, com a presença do fósforo, na ordem de 200 e 2.000 ppm, promove o desequilíbrio reacional da síntese, formando o composto $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, e TiO_2 , não consumido na síntese pelo Nb_2O_5 .

Diferentemente dos resultados obtidos a partir das menores dosagens de fósforo no meio reacional (200 e 2.000 ppm), os resultados obtidos, indicam que presença do fosforo na ordem de 20.000 ppm, resultou na formação de dois diferentes óxidos compostos de Nb-P-O. O $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e o TiO_2 , não foram sintetizados. Na figura 32, encontramos a evolução dos principais picos cristalográficos encontrados nos óxidos mistos de nióbio e titânio, quando inserido o fósforo nas dosagens de 200, 2.000 e 20.000 ppm.

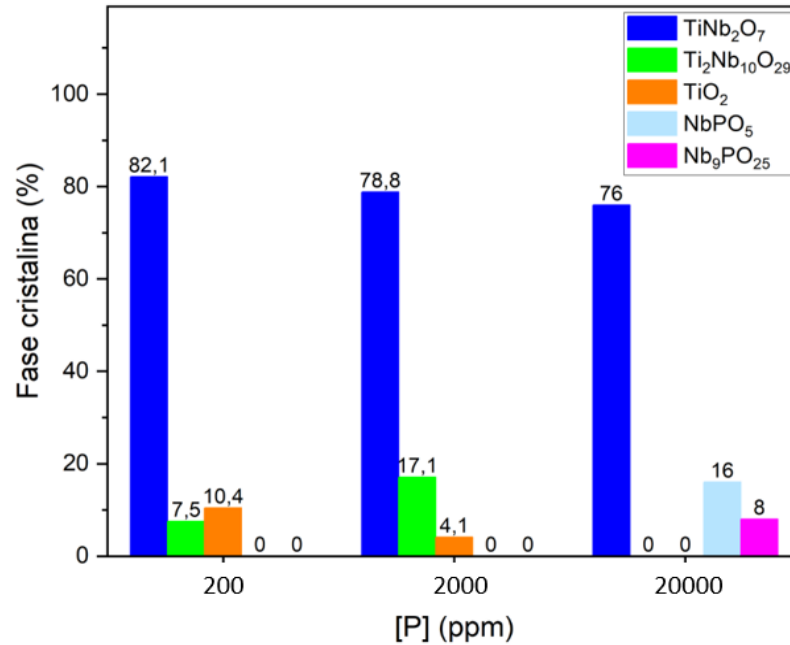
Figura 32: Evolução dos picos cristalográficos obtidos nas análises pela técnica de Difração de raios-X, nos óxidos mistos de nióbio e titânio, com as contaminações de fósforo.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

A estratificação e entre as intensidades dos picos cristalográficos, dos resultados de análises de Difração de raios-X, mostrados na figura 33, indica a redução significativa da formação do TiNb_2O_7 , com o aumento da presença do fósforo no meio reacional. Com o aumento da presença de fósforo na ordem de 20.000 ppm, ocorreu a redução da formação do $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e da sobra do TiO_2 , para a formação de compostos de interação do fósforo e nióbio, tais como NbPO_5 e $\text{Nb}_9\text{PO}_{25}$. Não foram detectados formação de composto entre Ti e P.

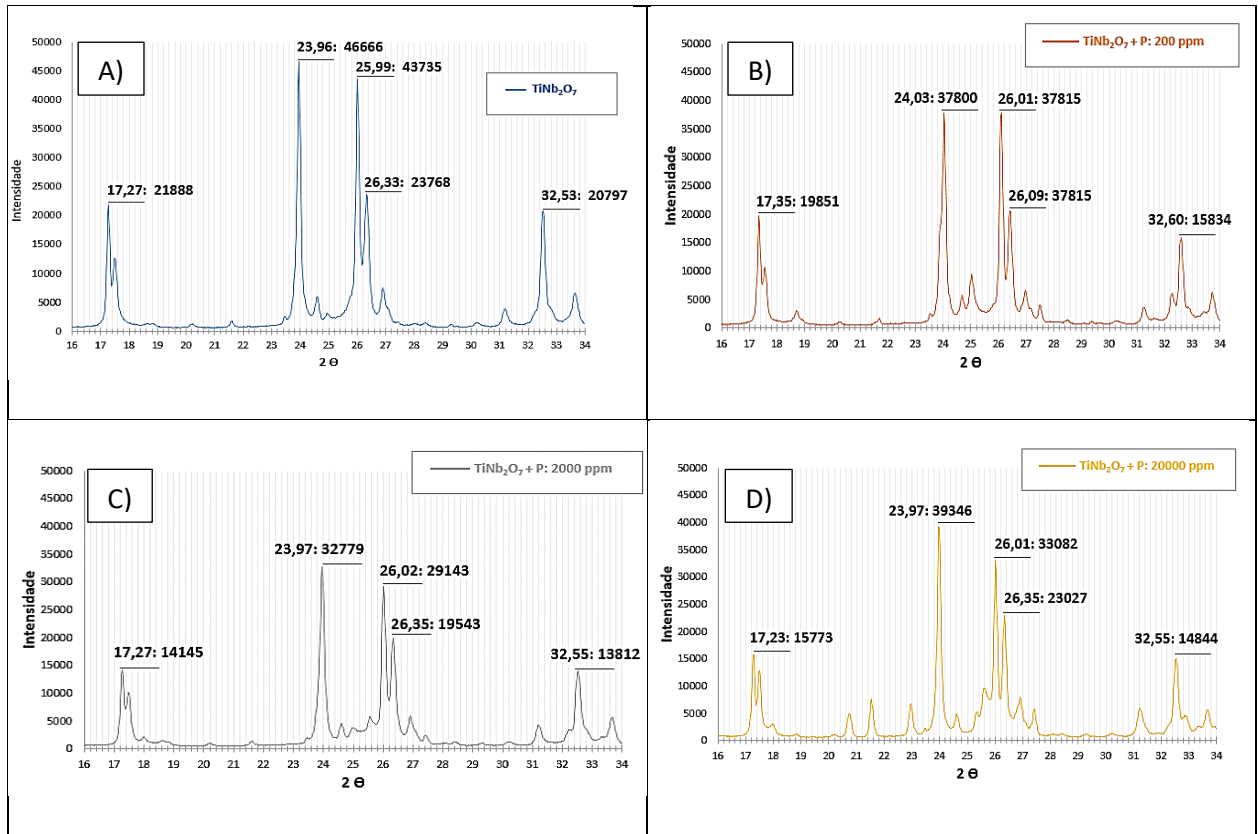
Figura 33: Comportamento dos compostos formados na síntese do NTO, com a presença crescente do fósforo.



Fonte: Autor (2022), adaptado com o uso do software OriginPro, a partir dos resultados semiquantitativos obtidos pelas análises de difração de raios-X.

Nas imagens da figura 34, é possível observar as reduções das intensidades dos cinco picos cristalográficos mais intenso, que caracteriza o TiNb₂O₇ e o surgimento de picos intensos em outras regiões do ângulo 2 θ , que caracteriza a formação dos compostos NbPO₅ e Nb₉PO₂₅, com a presença de 20.000 ppm de fósforo.

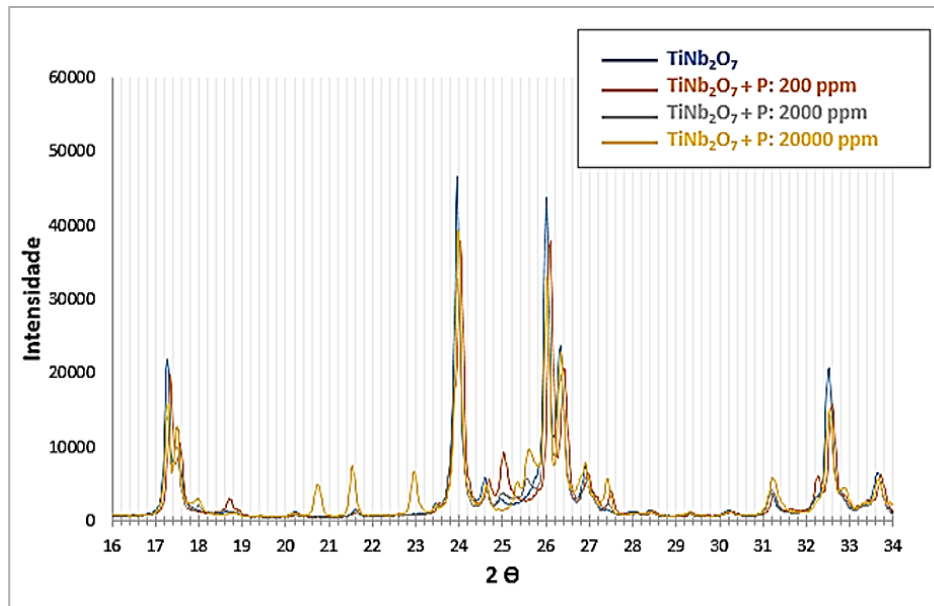
Figura 34: evolução dos cinco picos cristalográficos mais intenso do TiNb_2O_7 com a presença do crescente do fósforo. Figura A) TiNb_2O_7 com alta pureza de fase; Figura B) TiNb_2O_7 com adição de 200 ppm de P; Figura C) TiNb_2O_7 com adição de 2.000 ppm de P e Figura D) TiNb_2O_7 com adição de 20.000 ppm de P.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

Já na figura 35, são mostrados os mesmos difratogramas obtidos, a partir da síntese do TiNb_2O_7 com a presença crescente do Fósforo, agora, de forma sobrepostos, com o objetivo do entendimento das distorções cristalográficas dos compostos formado na síntese.

Figura 35: Sobreposição dos picos cristalográficos dos compostos formados com o aumento da contaminação do fósforo.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

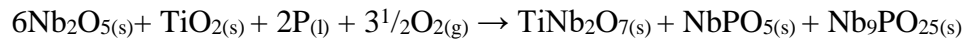
Na tabela 13, encontramos os resultados das medições dos tamanhos de cristalitos, medidos nos três picos cristalográficos de maiores intensidades, dos difratogramas dos óxidos mistos sintetizados com a presença do fósforo no processo de síntese. Na tabela, podemos observar tamanho médio de cristalitos entre 80 a 88 nm.

Tabela 13: tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do fósforo no processo de síntese.

	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média (\bar{x})
P: 200 ppm	94,3 nm	89,4 nm	78,8 nm	87,5 nm
P: 2.000 ppm	69,8 nm	87,9 nm	85,1 nm	80,9 nm
P: 20.000 ppm	76,1 nm	94,9 nm	83,9 nm	84,9 nm

Fonte: Autor (2022)

Os resultados obtidos na síntese do óxido misto, com a presença do fósforo, nas maiores dosagens estudada neste trabalho (20.000 ppm), nos permite a sugerir a reação simplificada a seguir.

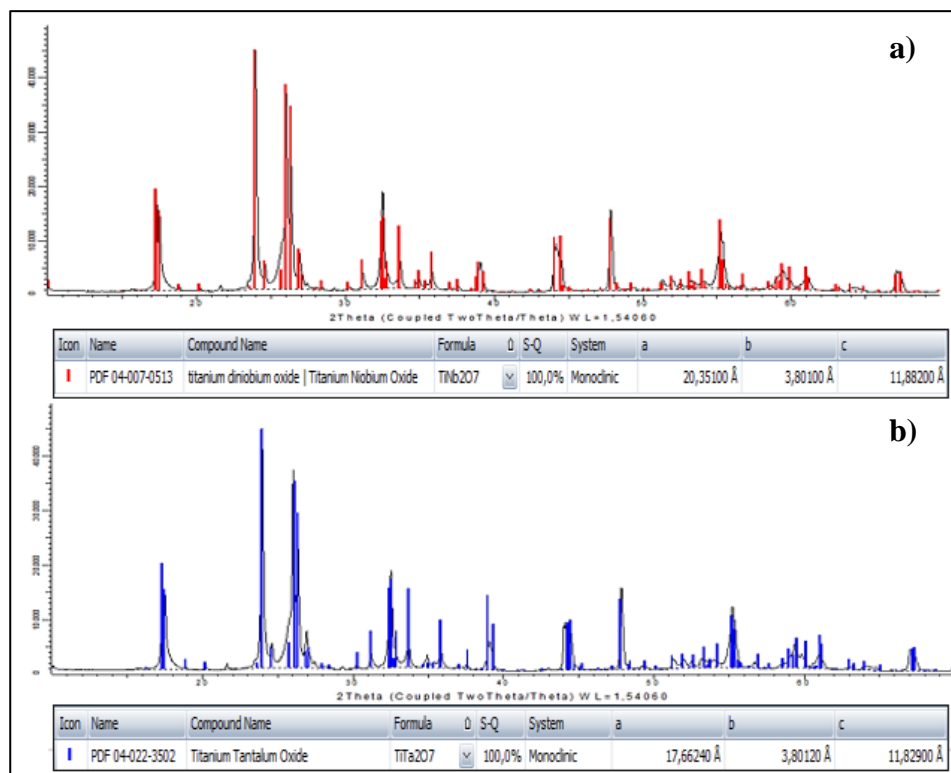


5.1.5. O EFEITO DA PRESENÇA DO TÂNTALO NA SÍNTESE DO TiNb_2O_7 , A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

Os estudos da influência do tântalo, em sínteses com o nióbio, são muito delicados, já que as características desses dois importantes elementos, são bastante semelhantes.

Na figura 36, podemos observar as similaridades entre as fichas cristalográficas do TiNb_2O_7 e a do TiTa_2O_7 , o que nos permite concluir que no óxido sintetizado, pode conter as duas fases.

Figura 36: Valores em ângulos similares das fichas cristalográficas do TiNb_2O_7 na figura a) e a do TiTa_2O_7 na figura b).

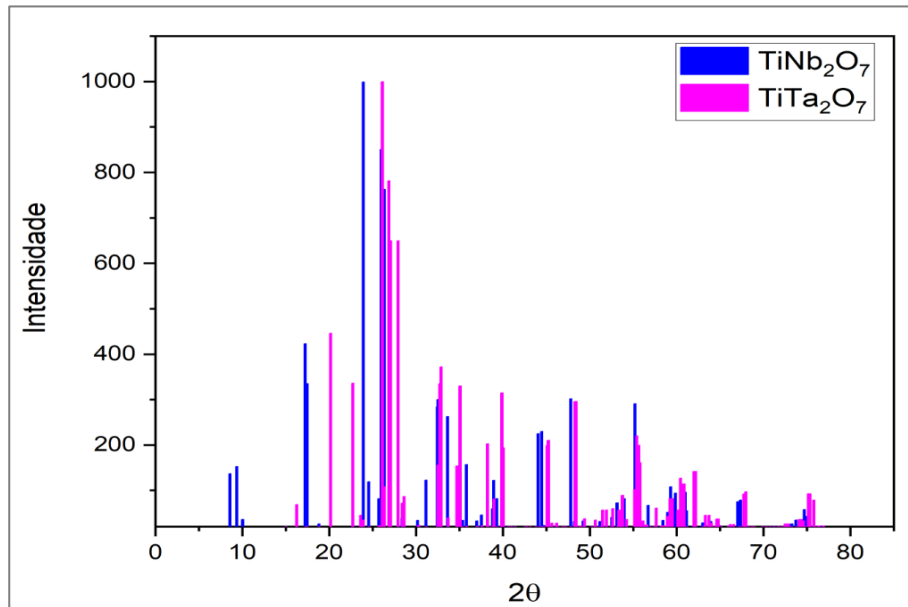


Fonte: Adaptada pelo Autor (2022), a partir do software da Difração de raios-X.

A partir da avaliação comparativa dos difratogramas padrões do TiNb_2O_7 e TiTa_2O_7 , na figura 37, podemos observar os picos cristalográficos sobrepostos. É possível notar que alguns

picos cristalográficos são bem definidos para cada composto, outros picos cristalográficos possuem grande similaridade em 2θ , e outros se sobrepõem.

Figura 37: Estratificação comparativa dos difratogramas padrão do TiNb_2O_7 e TiTa_2O_7 .



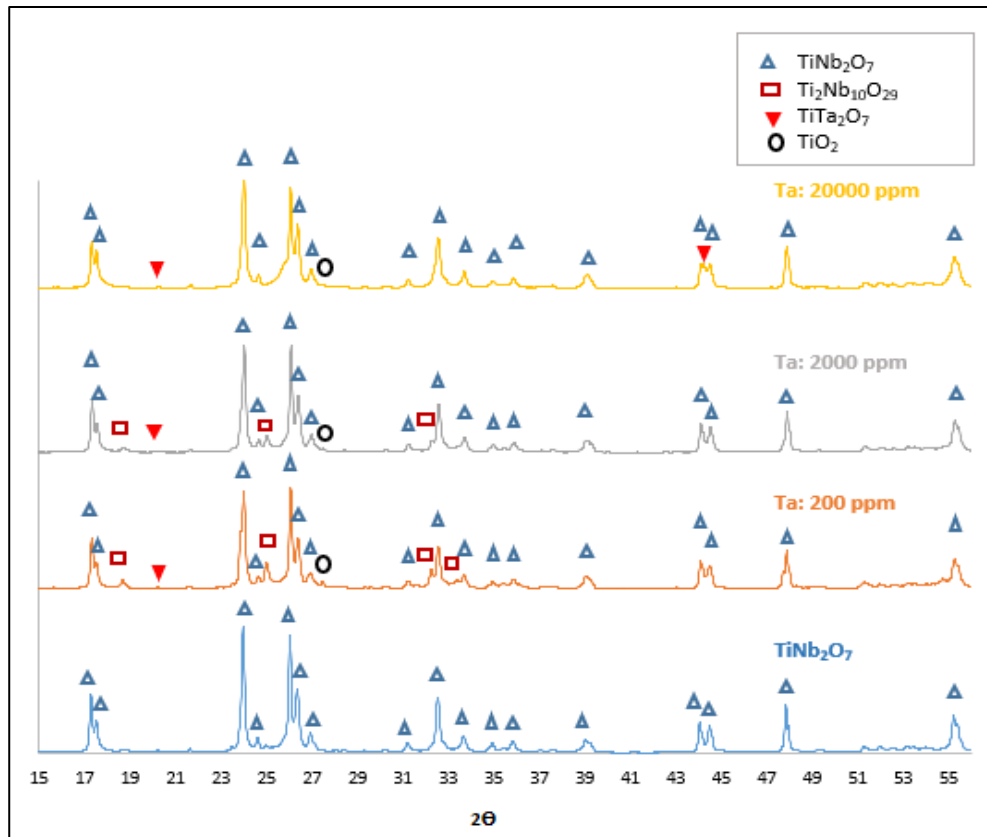
Fonte: Autor (2022).

Os resultados obtidos pela análise da difração de raios-X, nos mostram que a presença de 200 e 2.000 ppm de tântalo, já ocorre a interação de formação do óxido misto de titânio e tântalo, na estequiometria do TiTa_2O_7 , bem como a formação do $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ e TiO_2 . Já a presença de 20.000 ppm, potencializou ainda mais a formação dos óxidos mistos TiNb_2O_7 e TiTa_2O_7 .

Na figura 38, podemos observar, o efeito evolutivo do impacto da presença do tântalo na formação do TiNb_2O_7 .

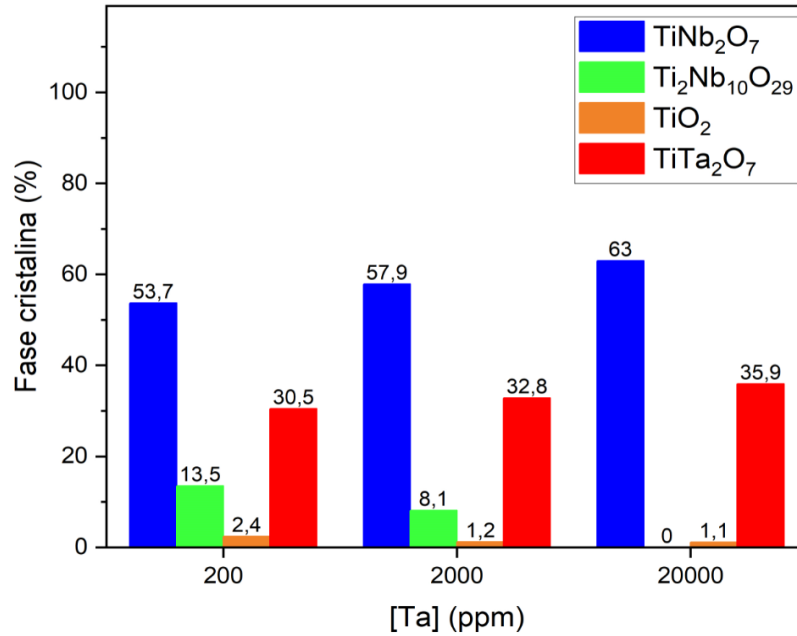
As intensidades dos picos cristalográficos, também foram usadas para as análises semiquantitativas dos óxidos formados. Os resultados mostrados na figura 39, indica que a presença do tântalo, promove a formação do $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, do TiO_2 e do TiTa_2O_7 . O aumento da presença do tântalo em 20.000 ppm, no sistema de síntese, resultou na formação do óxido misto de alta pureza em TiNb_2O_7 e TiTa_2O_7 .

Figura 38: Resumo comparativo dos resultados obtidos nas análises pela técnica de Difração de raios-X, nos óxidos mistos de nióbio e titânio, com as contaminações de tântalo.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

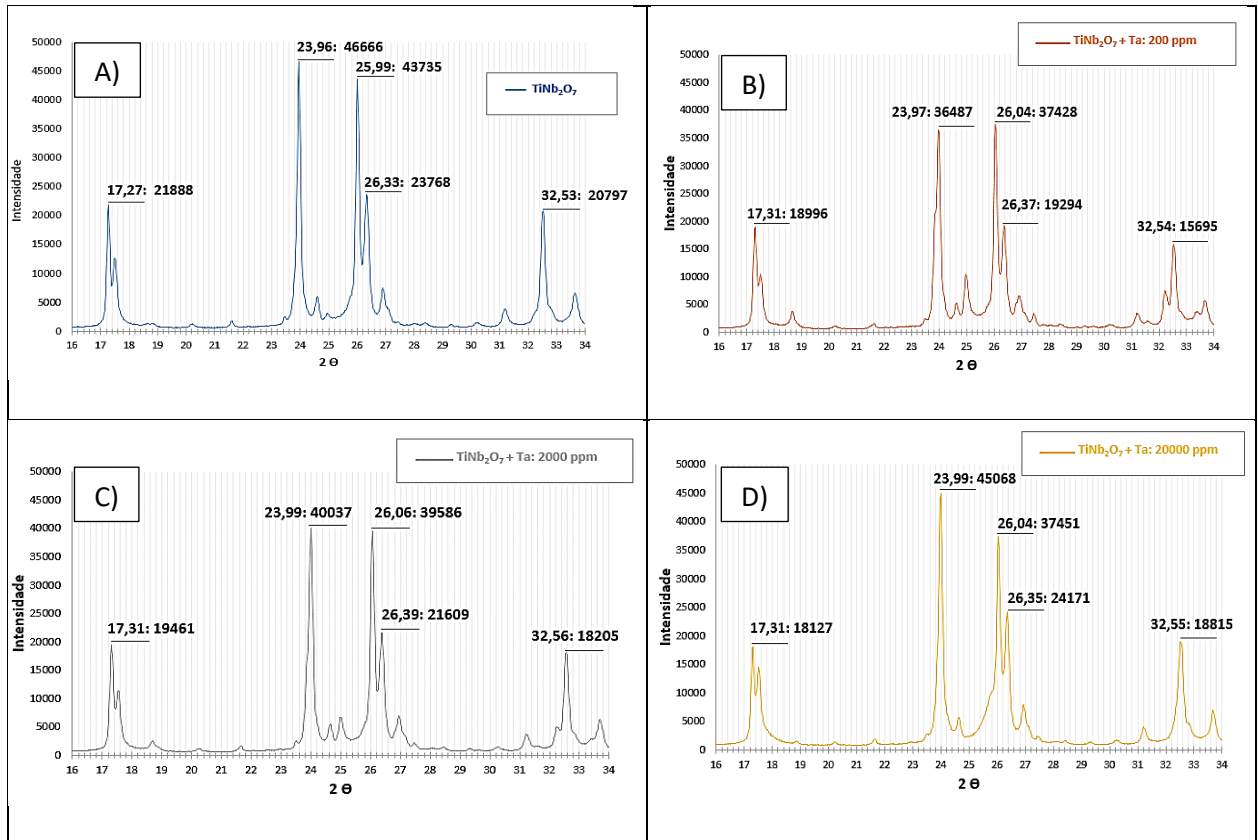
Figura 39: Comportamento dos compostos de Nb-Ta-Ti-O, formados na síntese, com o aumento da dosagem de Ta, na síntese do TiNb_2O_7 .



Fonte: Autor (2022), adaptado com o uso do software OriginPro, a partir dos resultados semiquantitativos obtidos pelas análises de difração de raios-X.

Nas figuras 40, é possível observar as reduções das intensidades dos cinco picos cristalográficos mais intenso que caracteriza o TiNb_2O_7 .

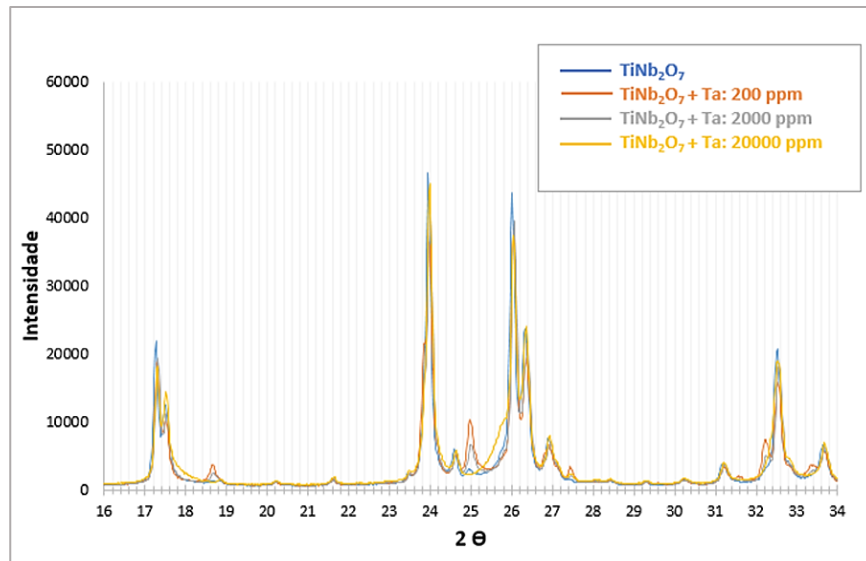
Figura 40: Evolução dos cinco picos cristalográficos mais intenso do TiNb_2O_7 com a presença do crescente do tântalo. Figura A): TiNb_2O_7 de alta pureza de fase; figura B): TiNb_2O_7 com a adição de 200 ppm de Ta; figura C): TiNb_2O_7 com a adição de 2.000 ppm de Ta e figura D): TiNb_2O_7 com a adição de 20.000 ppm de Ta.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

Já na figura 41, são mostrados os mesmos difratogramas obtidos, a partir da síntese do TiNb_2O_7 com a presença crescente do tântalo, agora, de forma sobrepostos, com o objetivo do entendimento das distorções cristalográficas dos compostos formado na síntese.

Figura 41: Sobreposição dos picos cristalográficos dos compostos formados com o aumento da contaminação do tântalo.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

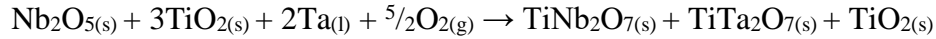
Na tabela 14, encontramos os resultados das medições dos tamanhos de cristalitos, medidos nos três picos cristalográficos de maiores intensidades, dos difratogramas dos óxidos mistos sintetizados com a presença do tântalo no processo de síntese. Na tabela, podemos observar tamanho médio de cristalitos entre 81 a 86 nm.

Tabela 14: Tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do tântalo no processo de síntese.

	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média (\bar{x})
Ta: 200 ppm	82,6 nm	76,6 nm	84,7 nm	81,3 nm
Ta: 2.000 ppm	73,6 nm	86,4 nm	80,5 nm	80,1 nm
Ta: 20.000 ppm	71,2 nm	98,3 nm	87,4 nm	85,6 nm

Fonte: Autor (2022).

Os resultados obtidos na síntese do óxido misto, com a presença do tântalo, nas maiores dosagens estudada neste trabalho (20.000 ppm), nos permite a sugerir a reação simplificada a seguir.



5.1.6. O EFEITO DA PRESENÇA DO FLÚOR NA SÍNTESE DO TiNb_2O_7 , A PARTIR DA CARACTERIZAÇÃO PELA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

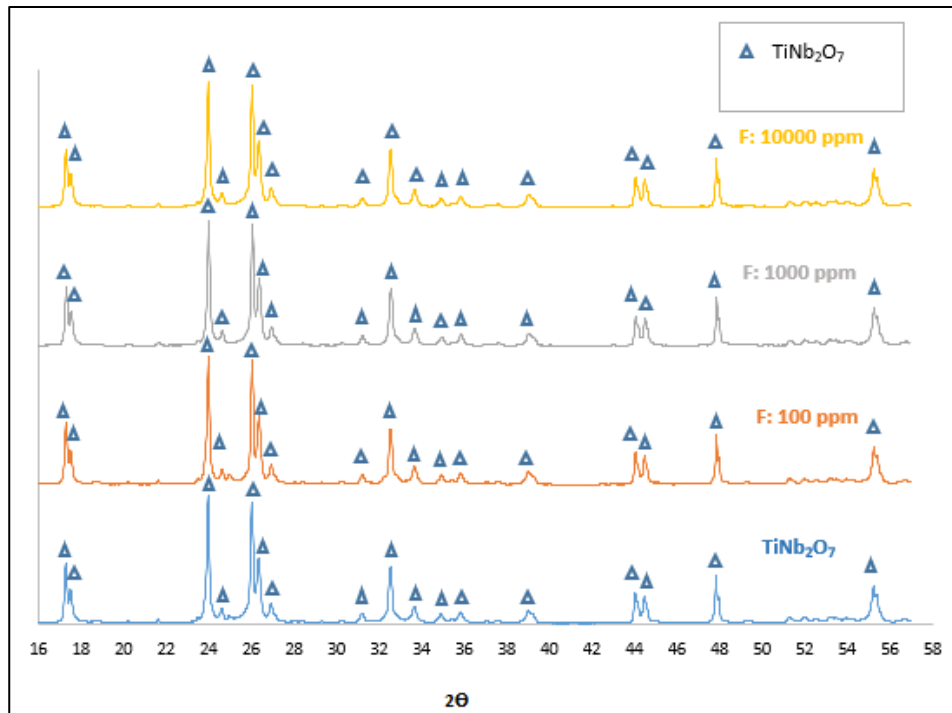
Os resultados obtidos pelos difratogramas de raios-X, indicam que a presença do Flúor no sistema de síntese do NTO, não promove o desequilíbrio reacional significativo, a ponto de prejudicar a formação da fase pura do TiNb_2O_7 .

A ausência do flúor nos difratogramas do TiNb_2O_7 , pode ser justificada pela etapa reacional da síntese ocorrer em temperatura de 120°C, na etapa de precipitação e a 1.000°C, na etapa de reação em estado sólido, já que o ácido fluorídrico inicia a vaporização em temperaturas na ordem de 19,5°C.

A obtenção do óxido misto de nióbio e titânio de alta pureza de fase, confirma que nas condições de síntese do TiNb_2O_7 , aplicadas neste trabalho, não ocorre a formação de complexos entre o nióbio e flúor, comumente sintetizados para o processamento do óxido de nióbio, a partir de rotas de processamento de minérios contendo altas concentrações de Ta, onde o ácido fluorídrico é usado como solvente e como agente complexante, em composto NbOF_5^{2-} , como parte do processo produtivo (Rodríguez, 2020).

Na figura 42, podemos observar o resumo comparativo dos principais picos cristalográficos do óxido misto de nióbio e titânio, obtidos nas sínteses estudadas com contaminações controladas com flúor.

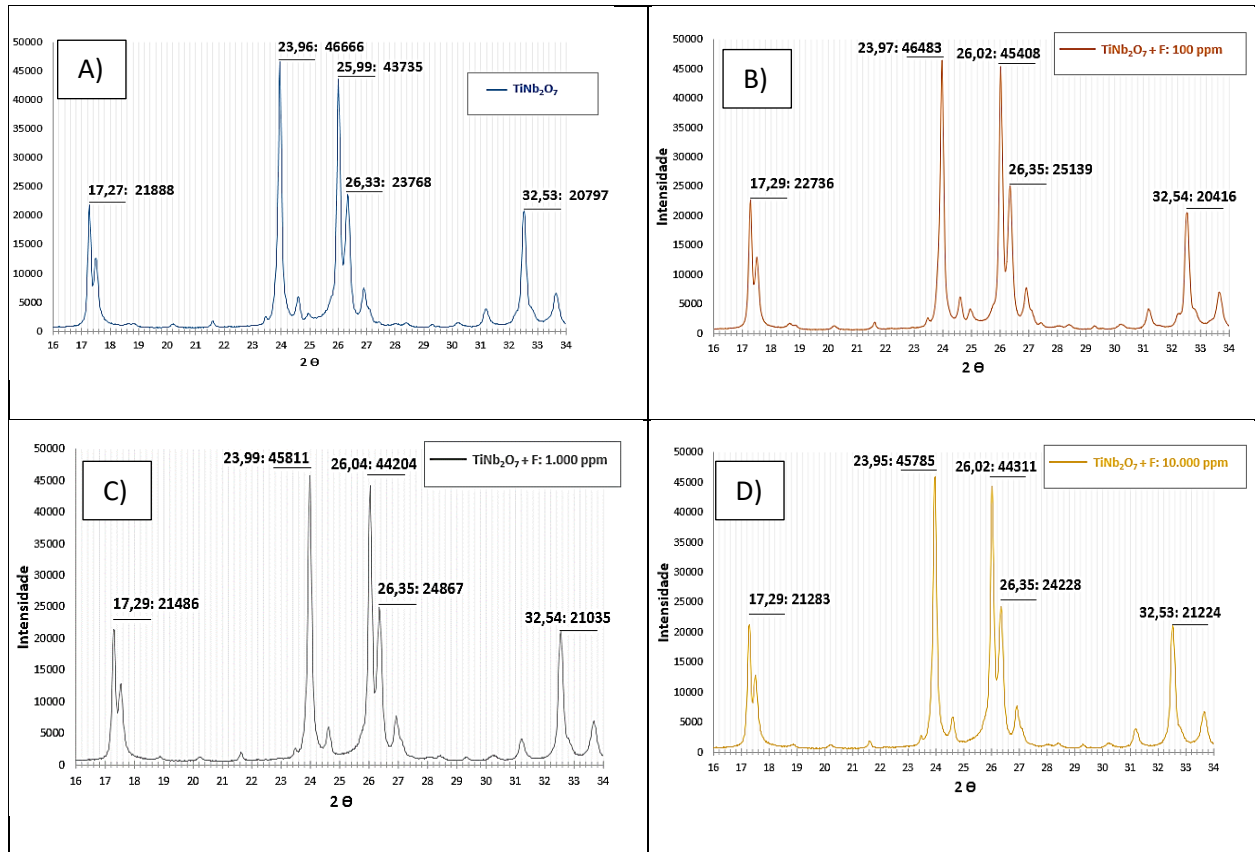
Figura 42: Resumo comparativo dos resultados obtidos nas análises pela técnica de Difração de raios-X, nos óxidos mistos de nióbio e titânio, com as contaminações de flúor.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

Nas imagens da figura 43, é possível observar as similaridades de intensidades dos cinco picos cristalográficos mais intenso que caracteriza o TiNb₂O₇.

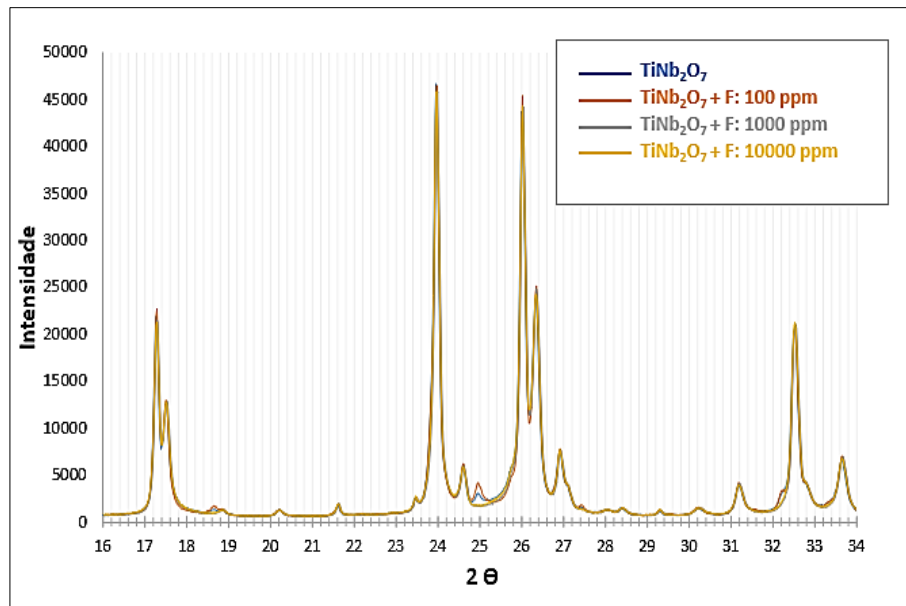
Figura 43: Evolução dos cinco picos mais intensos dos óxidos misto de Nióbio e Titânio obtido, no estudo com o Flúor. Figura A) TiNb_2O_7 com alta pureza de fase; figura B) TiNb_2O_7 com a adição de 100 ppm de F; figura C) TiNb_2O_7 com a adição de 1.000 ppm de F e figura D) TiNb_2O_7 com a adição de 10.000 ppm de F.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

Já na figura 44, são mostrados os mesmos difratogramas obtidos, a partir da síntese do TiNb_2O_7 com a adição crescente do flúor, agora, de forma sobrepostos, com o objetivo do entendimento das distorções cristalográficas dos compostos formado na síntese.

Figura 44: Sobreposição dos picos cristalográficos dos compostos formados com o aumento da adição de flúor no processo de síntese.



Fonte: Autor (2022), adaptado a partir da transferência das informações dos difratogramas de raios-X, para o software Excel.

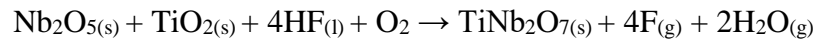
Na tabela 15, encontramos os resultados das medições dos tamanhos de cristalitos, medidos nos três picos cristalográficos de maiores intensidades, dos difratogramas dos óxidos mistos sintetizados com a presença do flúor no processo de síntese. Na tabela, podemos observar tamanho médio de cristalitos entre 79 a 89 nm.

Tabela 15: Tamanho de cristalitos dos óxidos mistos obtidos, com a adição do flúor no processo de síntese.

	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média(\bar{x})
F: 100 ppm	88,0 nm	101,3 nm	78,4 nm	89,2 nm
F: 1.000 ppm	78,1 nm	88,6 nm	70,6 nm	79,1 nm
F: 10.000 ppm	79,2 nm	91,2 nm	77,4 nm	82,6 nm

Fonte: Autor (2022).

Os resultados obtidos neste trabalho, nos permite sugerir a reação simplificada da síntese do TiNb_2O_7 com a presença do Flúor, conforme mostrada a seguir



5.2. CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Os óxidos mistos obtidos nas sínteses realizadas neste trabalho, foram submetidos a caracterização pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite a obtenção de imagens dos materiais sólidos com alta resolução. O sistema EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) acoplado ao MEV, permite análise química das microestruturas, como o mapeamento químico, visualizando a distribuição dos elementos no material.

5.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO DE NIÓBIO E TITÂNIO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

O óxido misto obtido na síntese, sem a adição de impurezas, apresentou, além de alta pureza em TiNb_2O_7 , conforme resultados obtidos na caracterização pela difração de raios-X, a coloração branca, com partículas de baixa dureza, facilmente desagregável, como é mostrada na figura 45, a seguir.

Figura 45: Amostra do TiNb_2O_7 , obtida na síntese realizada neste trabalho.

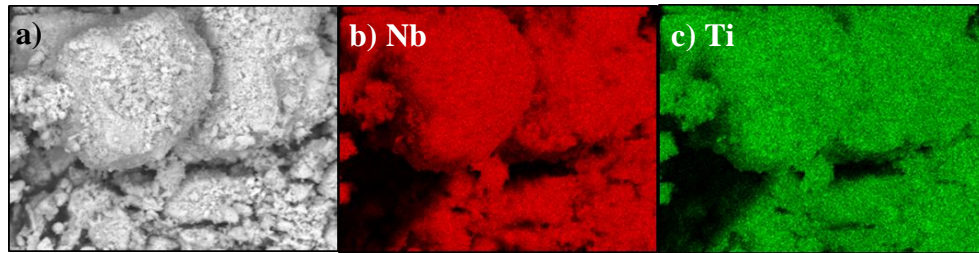


Fonte: Autor (2022).

A figura 46, a seguir, nos mostram as imagens das partículas sem o mapeamento dos elementos (a), a presença ou espalhamento do nióbio na coloração vermelha (b) e a presença do titânio na coloração verde (c). Portanto as imagens, nos mostram a presença do nióbio e titânio,

em todas as áreas da amostra, indicando que a durante a síntese não ocorreu segregação do nióbio ou titânio em regiões do óxido misto sintetizado em TiNb_2O_7 .

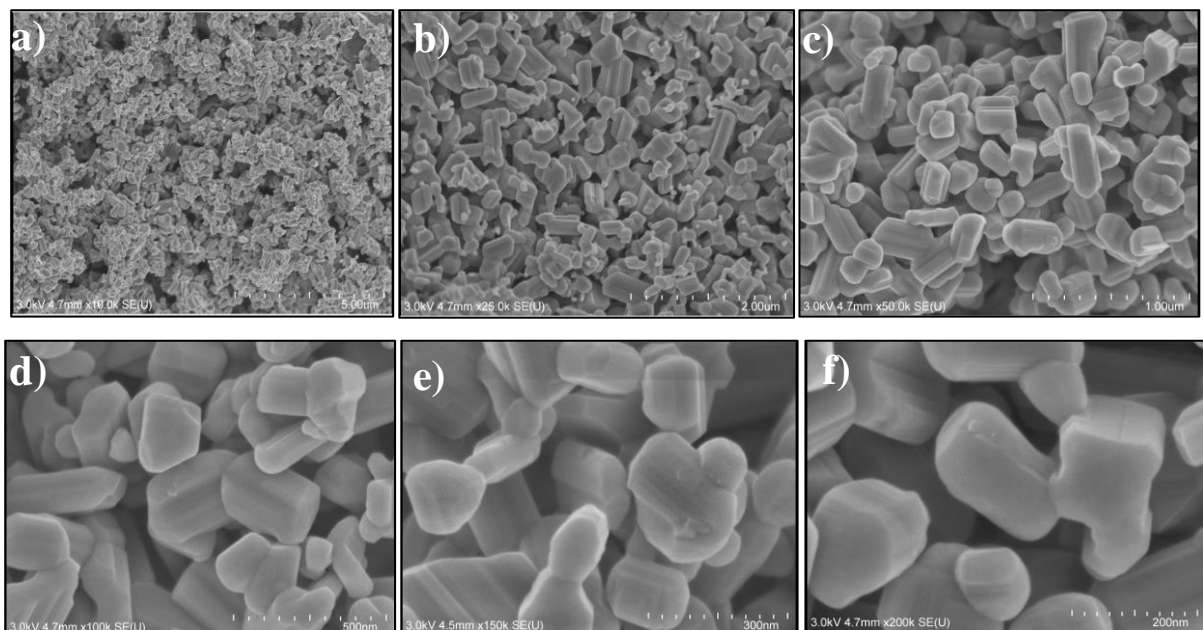
Figura 46: Imagens do mapeamento do nióbio e titânio realizadas na amostra do óxido misto TiNb_2O_7 , sintetizadas sem a adição de contaminantes.



Fonte: Autor (2022).

As imagens, das partículas do TiNb_2O_7 , coletadas pela análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV), mostram partículas de tamanho <500 nm e ótima homogeneidade de tamanho e geometria, com bordas das partículas bem definidas, como podemos observar nas figuras 47.

Figura 47: Partículas do TiNb_2O_7 , de alta pureza, imagem a) magnificação de 10.000 vezes; imagem b) magnificação de 25.000 vezes; imagem c) magnificação de 50.000 vezes; imagem d) magnificação de 100.000 vezes; e) magnificação de 150.000 vezes e f) magnificação de 200.000 vezes.



Fonte: Autor (2022).

5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO FERRO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

A seguir, nas imagens da figura 48, podemos identificar que a presença do ferro no óxido misto, promoveu a alteração de cor, de sólido branco para a cor amarelada, com o aumento da quantidade de ferro no sistema de síntese.

Figura 48: Imagens comparativas do óxido misto obtido com vários níveis de contaminação do ferro.



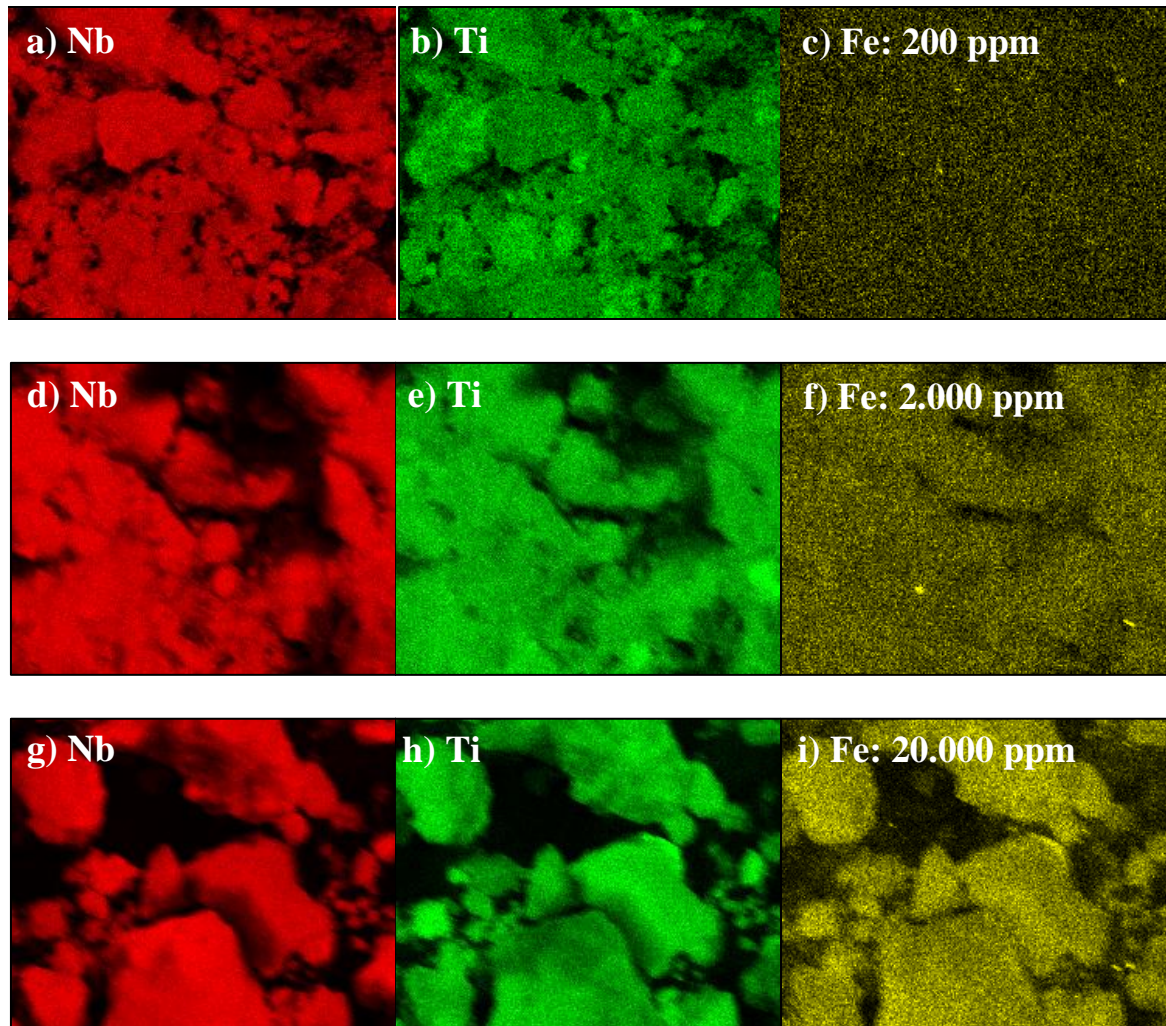
Fonte: Autor (2022).

As imagens obtidas através do mapeamento dos elementos Nb, Ti e Fe realizados por EDS são mostradas na figura 49 e indicam a presença ou espalhamento do nióbio na coloração vermelha, o titânio em verde e presença do ferro é mostrado na cor amarela.

As imagens identificadas com as letras a, b e c, referem-se ao material sintetizado com 200 ppm de ferro. As imagens identificadas como d, e e f, é resultante da síntese com a presença de 2.000 ppm de ferro. Já as imagens identificadas como g, h e i, são resultantes da síntese com 20.000 ppm de ferro.

As imagens nos mostram presença do Nb, Ti e Fe de forma homogênea em toda a área da amostra analisada.

Figura 49: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e Fe, realizados nas amostras sintetizadas com a presença crescente do Fe.



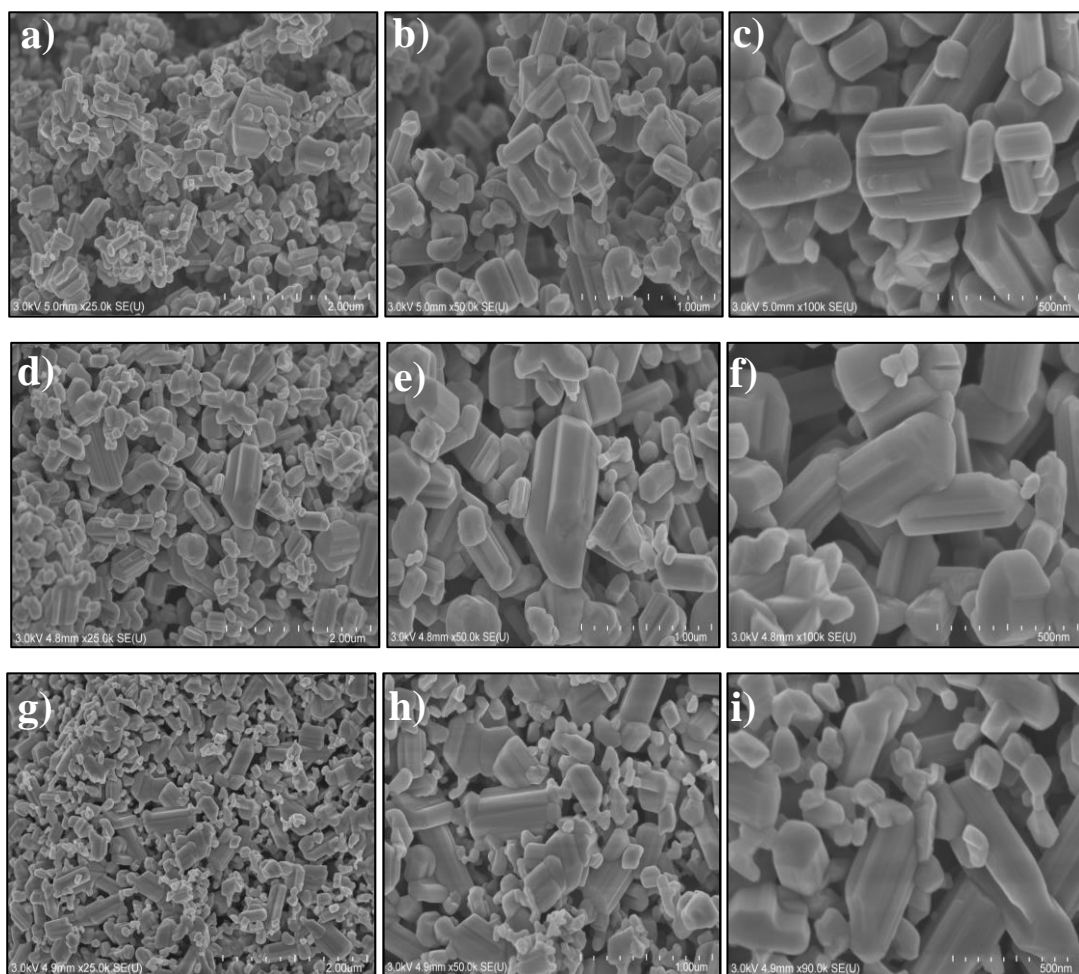
Fonte: Autor (2022).

As imagens da figura 50, a seguir, obtidas pelo Microscópio Ótico de Varredura (MEV), mostram que as partículas continuam com tamanho na ordem nanométrica, no entanto, o aumento crescente do ferro no sistema de síntese, promove a aglomeração das partículas, promovendo a formação de partículas secundárias maiores.

Os menores tamanhos de partículas podem melhorar significativamente o desempenho e a estabilidade dos ciclos de carga e descarga de uma bateria, alguns resultados eletroquímicos mostram que as amostras de nanopartículas desaglomeradas exibem uma resistência de transferência de carga significativamente menor, maior capacidade de taxas de carregamento e excelente reversibilidade (Vu Thi, 2014).

A formação das partículas secundárias, indicam a necessidade de desagregação ou moagem do óxido misto obtido, o que pode causar danos estruturais ao composto. O fenômeno de aglomeração, se agravou com a presença de maiores quantidades de ferro no sistema de síntese.

Figura 50: Imagens do óxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de ferro. Imagens a, b e c: com 200 ppm de Fe, d, e e f: com 2.000 ppm de Fe ; e g, h e i: com 20.000 ppm de Fe. As imagens a, d e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.



Fonte: Autor (2022).

5.2.3. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO POTÁSSIO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Nas imagens da figura 51, podemos observar que, os óxidos mistos obtidos, no estudo do efeito do potássio na síntese do TiNb_2O_7 , não apresentaram diferenças significativas na coloração, no entanto, foi notado maior dureza, na desagregação manual, com o aumento da quantidade de potássio no óxido misto sintetizado.

Figura 51: Imagens do NTO obtido com vários níveis de contaminação do potássio.



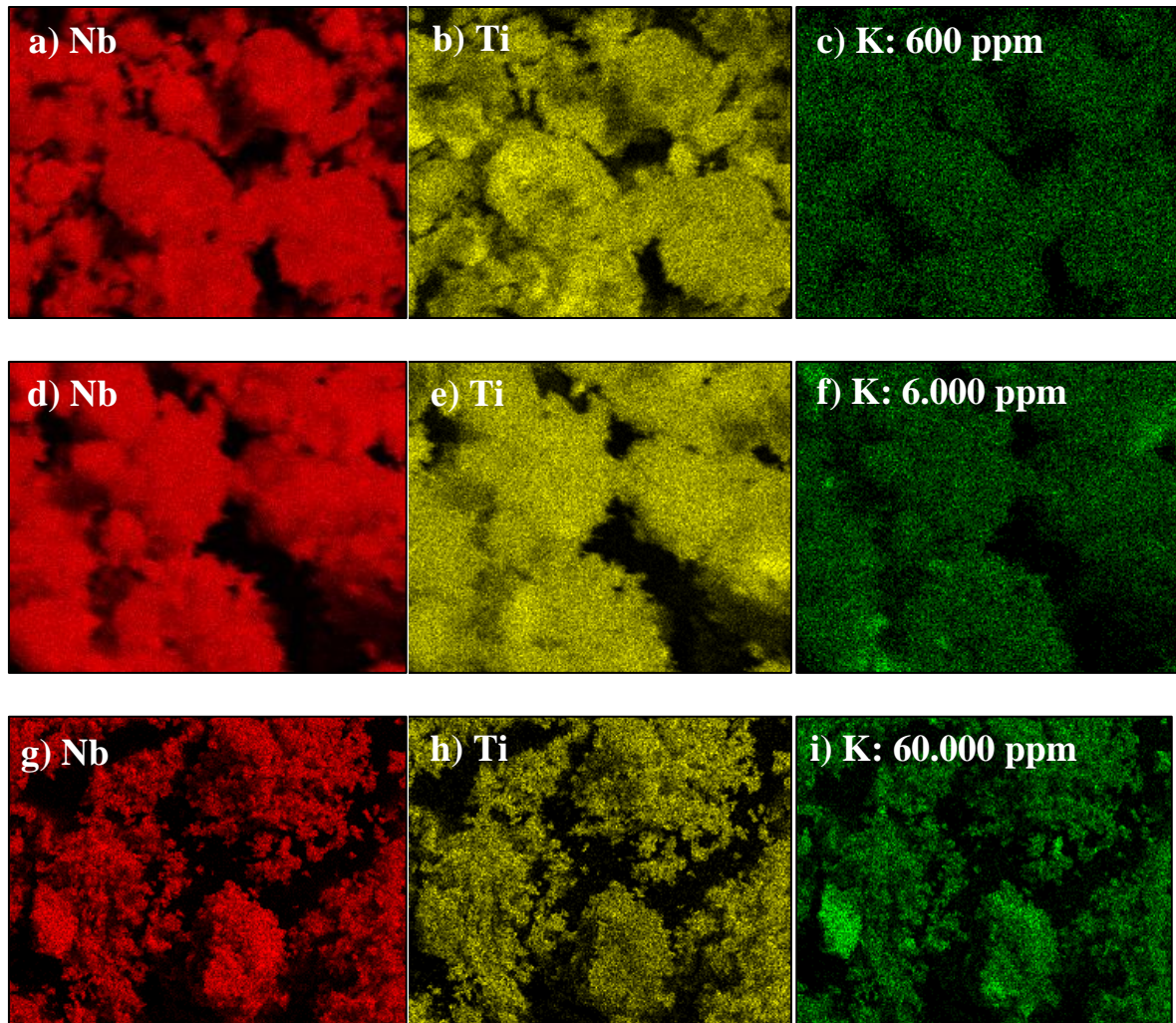
Fonte: Autor (2022).

As imagens obtidas através do mapeamento de elementos químicos realizados por EDS e mostrado nas imagens da figura 52, indicam a presença do nióbio na coloração vermelha, a presença do titânio na coloração amarela e presença do potássio é mostrado na cor verde.

As imagens identificadas com a numeração a, b e c, refere-se a material sintetizado com 600 ppm de potássio. As imagens identificadas como d, e e f, é resultante da síntese com a presença de 6.000 ppm de potássio. Já as imagens identificadas como g, h e i, é resultante da síntese com 60.000 ppm de potássio.

As imagens nos mostram presença homogênea do Nb e Ti em todas as áreas das amostras. Na imagem da amostra com maior presença do potássio (i), podemos observar alguma segregação do potássio, sinalizado na cor verde com mais brilho.

Figura 52: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e K, realizados nas amostras sintetizadas como a presença crescente do K.

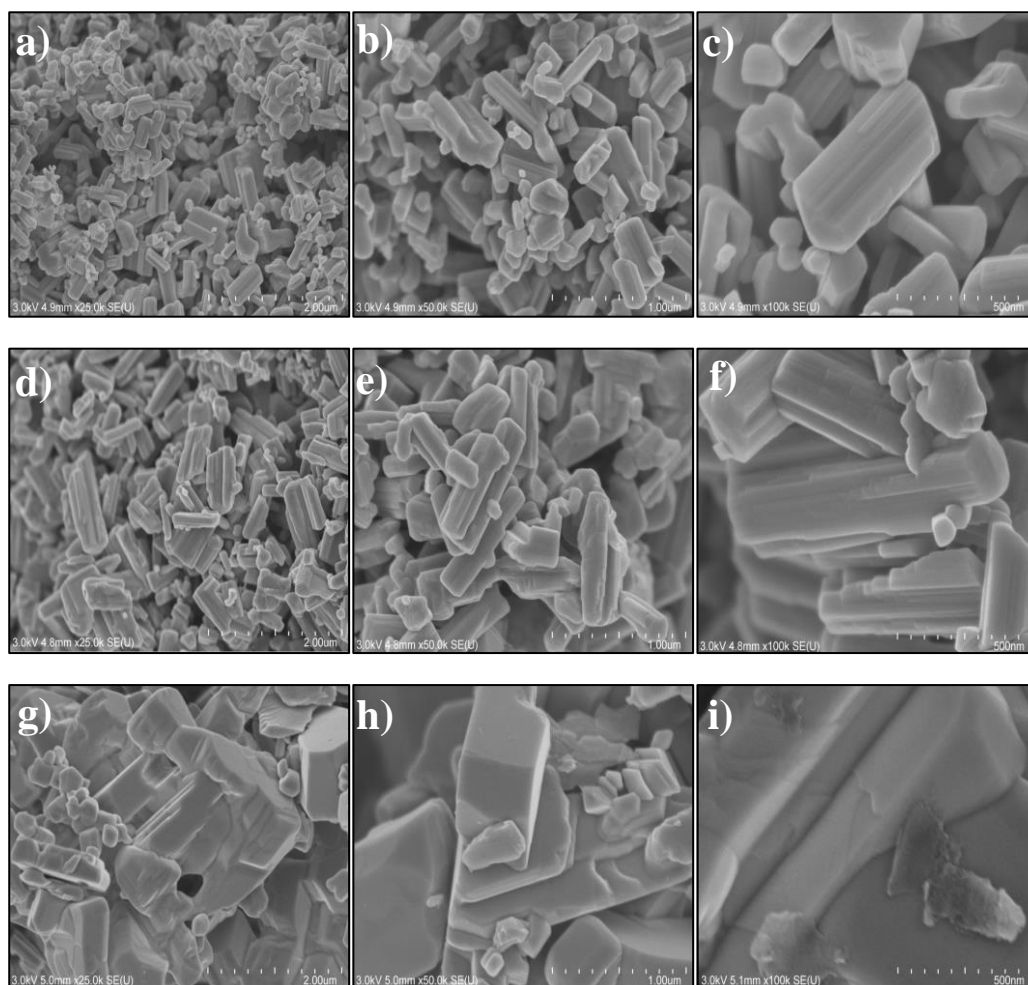


Fonte: Autor (2022)

As análises das partículas observadas pelo microscópico eletrônico de varredura (MEV) e apresentada na figura 53, nos mostram que a presença do potássio na síntese do TiNb_2O_7 , resulta em maiores tamanhos de partículas e de formato alongado, como bastões, o que pode resultar a necessidade de moagem severa, de alta energia, para a aplicação desse óxido com a presença do potássio como material anódico. As partículas em formas de bastões, podem resultar no recobrimento irregular da pasta ou tinta do eletrodo das baterias, bem como menor densidade do material ativo (TiNb_2O_7), no eletrodo das baterias. O desempenho do eletrodo depende diretamente do tamanho das partículas primárias, já que as capacidades reversíveis dos eletrodos aumentam com a diminuição no tamanho das partículas primárias. As capacidades iniciais de

descarga também aumentam com a redução do tamanho das partículas primárias (Yabuuchi, 2016).

Figura 53: Imagens do oxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de potássio. Imagens a, b e c: com 600 ppm de potássio, d e e f: com 6.000 ppm de potássio; g, h e i: com 60.000 ppm de potássio. As imagens a, b e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.



Fonte: Autor (2022).

5.2.4. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO FÓSFORO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Os óxidos mistos obtidos com contaminação crescente de fósforo, mostraram coloração similares, apenas o óxido misto com 20.000 ppm de fósforo, apresentou coloração ligeiramente amarelada, como podemos observar na figura 54.

Figura 54: Imagens do oxido misto obtido com vários níveis de contaminação do fósforo.



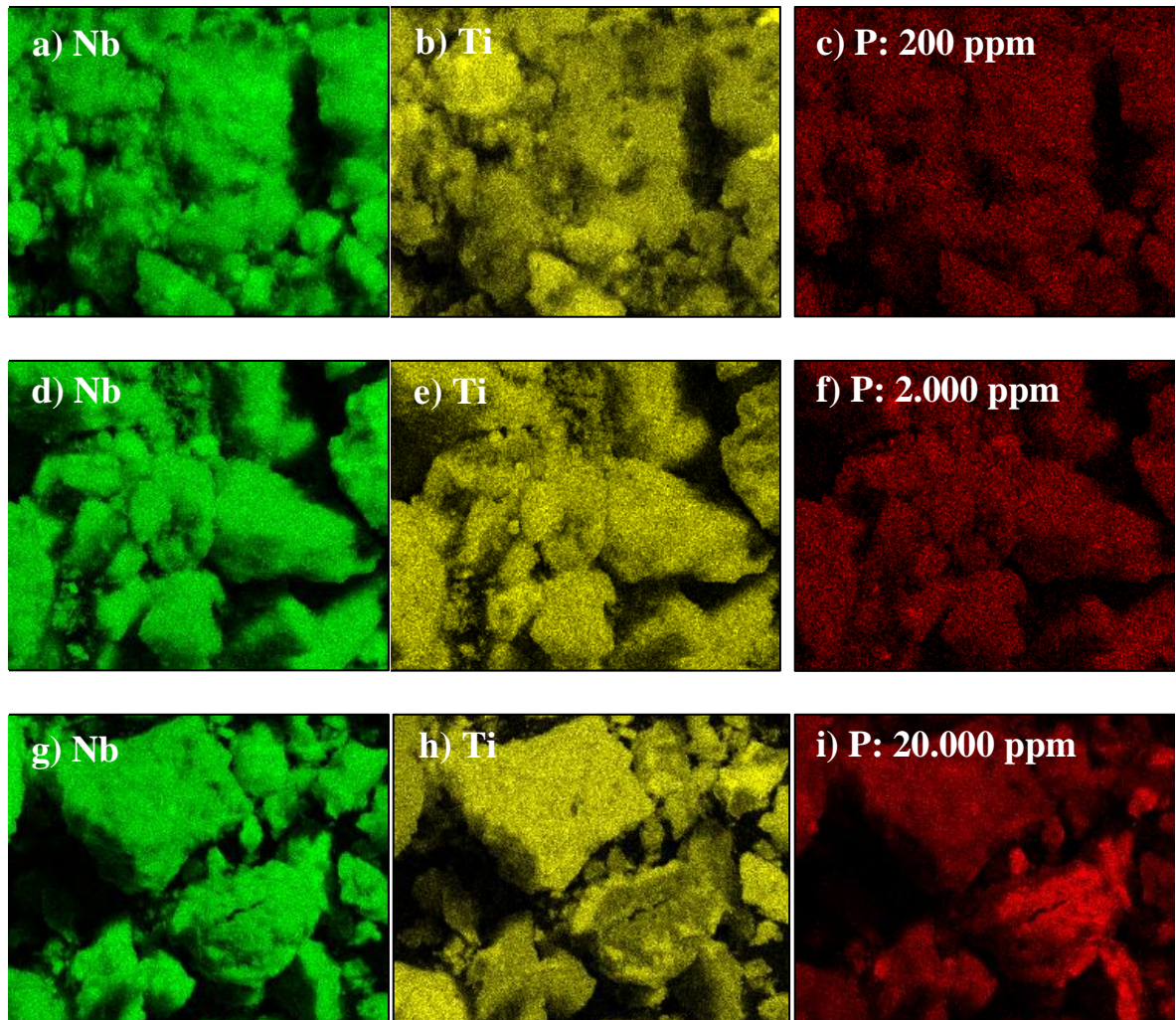
Fonte: Autor (2022).

As imagens obtidas através do mapeamento químico e mostrado nas imagens da figura 55, indicam o espalhamento do nióbio na coloração verde, a presença do titânio na coloração amarela e presença do fósforo é mostrado na cor vermelha.

As imagens identificadas com a numeração a, b e c, refere-se a material sintetizado com 200 ppm de fósforo. As imagens identificadas como d, e e f, é resultante da síntese com a presença de 2.000 ppm de fósforo. Já as imagens identificadas como g, h e i, é resultante da síntese com 20.000 ppm de fósforo.

As imagens coletadas, mostraram a presença homogênea do Nb e Ti em todas as amostras. No entanto, na imagem i, sintetizada com maior presença do fósforo, podemos observar um importante destaque de maior brilho, que pode indicar a segregação do fósforo na amostra.

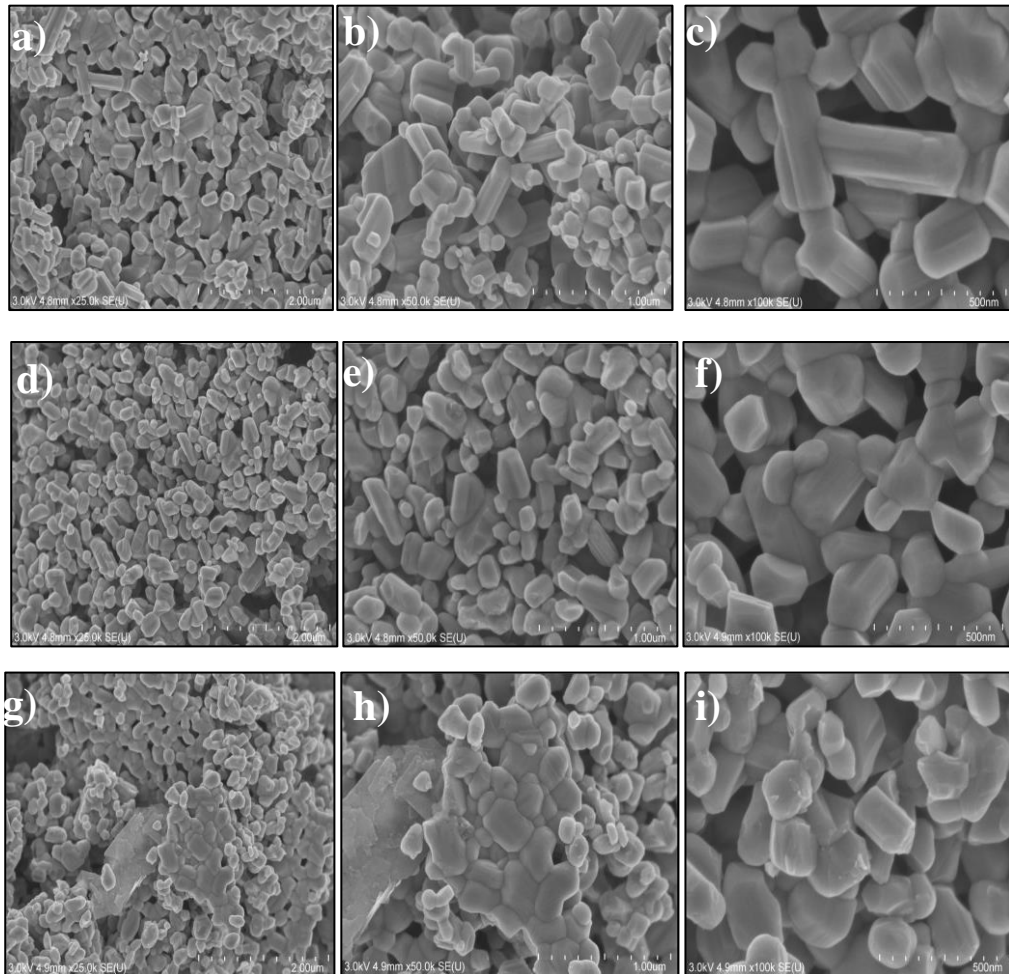
Figura 55: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e P, realizados nas amostras sintetizadas com a presença crescente do P.



Fonte: Autor (2022).

Os resultados das análises obtidas no microscópico eletrônico de varredura (MEV), mostradas nas imagens da figura 56, nos indicam que a presença do fósforo na síntese do TiNb_2O_7 , promove partículas heterogêneas e aglomerações severas das partículas primárias, resultando em aglomerações na forma de placas. Os resultados de formação de partículas secundárias ou placas de partículas primárias, nos indicam que a presença do fósforo, no sistema de síntese, promove danos significativos nas partículas, indicando a necessidade de moagem severa, para ser utilizados como material anódico em baterias de íon lítio. A moagem severa, pode promover sérios danos a estrutura cristalina do óxido misto sintetizado.

Figura 56: Imagens do óxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de fósforo. Imagens a, b e c: com 200 ppm de fósforo, d, e e f: com 2.000 ppm de fósforo; e g, h e i: com 20.000 ppm de fósforo. As imagens a, d e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.



Fonte: Autor (2022).

5.2.5. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO TÂNTALO PELA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Podemos observar nas imagens da figura 57, que a contaminação com tântalo até 20.000 ppm, não apresentou alterações visuais significativas, quando comparados com o TiNb_2O_7 de alta pureza.

Figura 57: Imagens do óxido misto obtido com vários níveis de contaminação do tântalo.

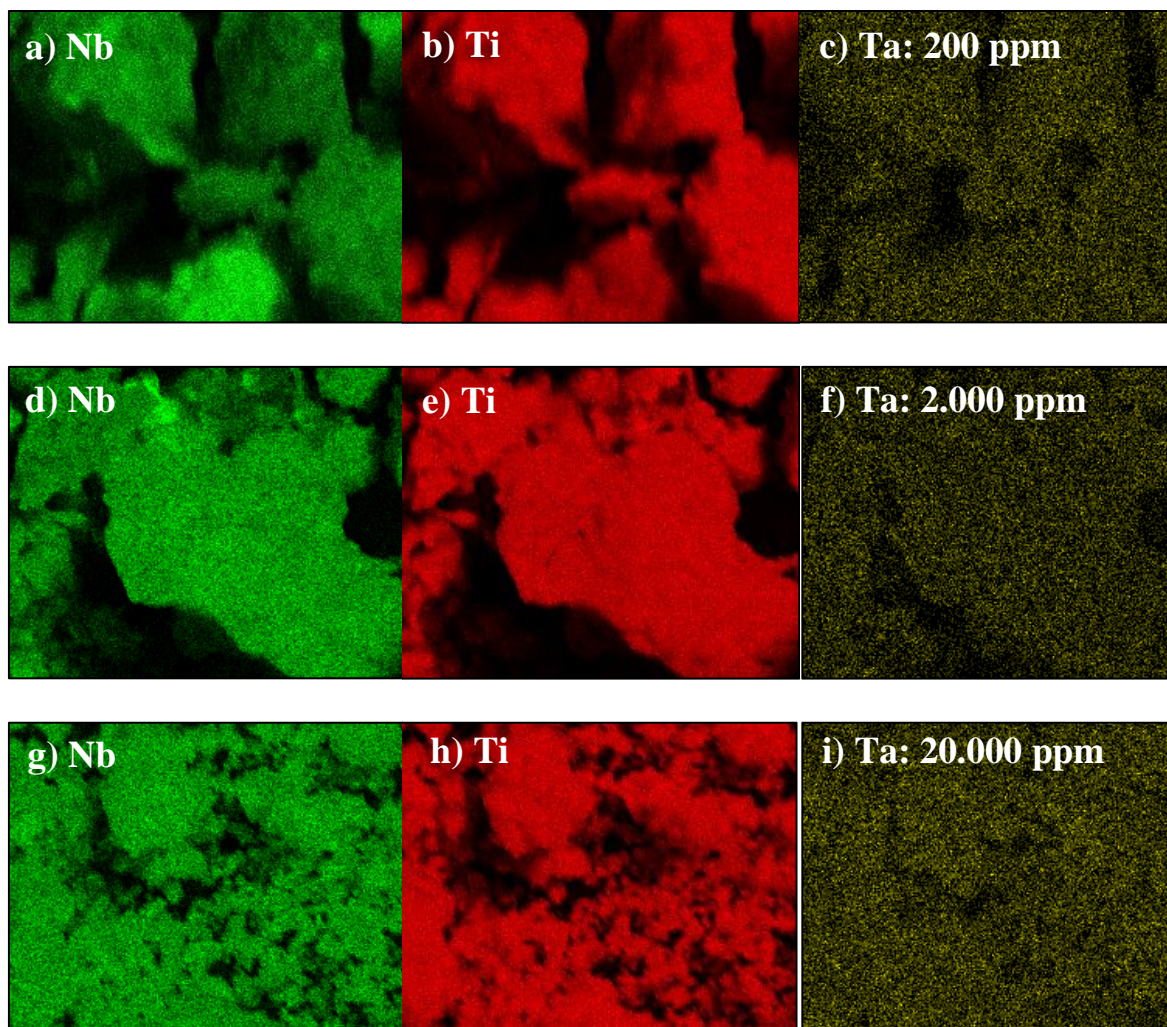


Fonte: Autor (2022).

As imagens obtidas através do mapeamento químico e mostrado nas imagens da figura 58, indicam o espalhamento do nióbio na coloração verde, a presença do titânio na coloração vermelha e presença do tântalo é mostrado na cor amarela.

As imagens identificadas com a numeração a, b e c, refere-se a material sintetizado com 200 ppm de tântalo. As imagens identificadas como d, e e f, é resultante da síntese com a presença de 2.000 ppm de tântalo. Já as imagens identificadas como g, h e i, é resultante da síntese com 20.000 ppm de tântalo. As imagens nos mostram presença homogênea do Nb, Ti e Ta em todas as áreas das amostras analisadas.

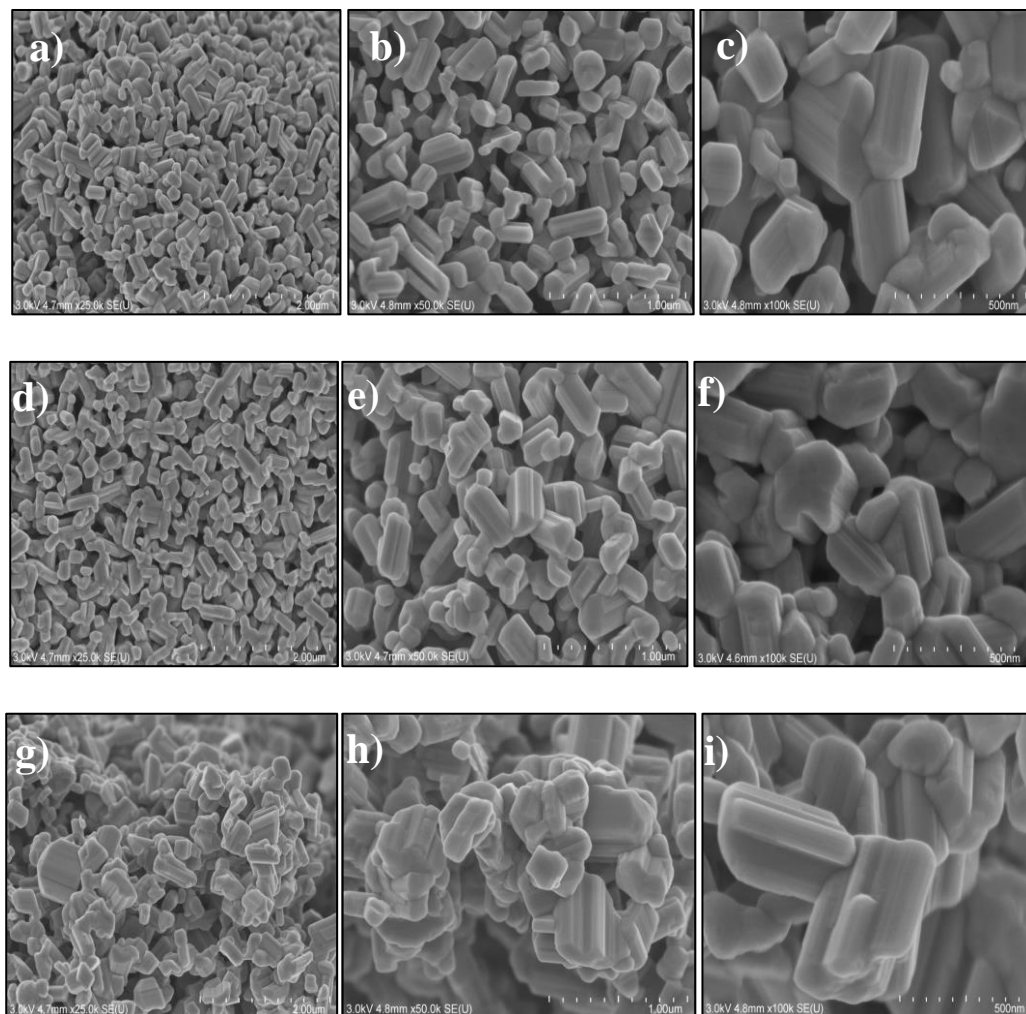
Figura 58: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e Ta, realizados nas amostras sintetizadas, com presença crescente do Ta.



Fonte: Autor (2022).

Os resultados das análises obtidas no microscópico eletrônico de varredura (MEV), mostradas nas figuras 59, indicam que a presença do tântalo na ordem de 200 e 2.000 ppm, no sistema de síntese do TiNb_2O_7 , não promoveu danos significativos nas partículas. Já as imagens do oxido misto contaminados com 20.000 ppm de tântalo apresentou aglomeração de partículas, o que pode resultar na necessidade de etapa adicional de processo, para a desagregação das partículas.

Figura 59: Imagens do oxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de tântalo. Imagens a, b e c: com 200 ppm de tântalo, d, e e f: com 2.000 ppm de tântalo; e g, h e i: com 20.000 ppm de tântalo. As imagens a, d e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.



Fonte: Autor (2022).

5.2.6. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO COM A PRESENÇA DO FLÚOR PELO MÉTODO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

A seguir, na figura 60, encontramos as imagens dos óxidos mistos obtidos nas sínteses com adição de flúor como agente contaminante na ordem de 100, 1.000 e 10.000 ppm. Nas imagens não foram percebidas diferenças visuais entre os óxidos mistos de nióbio e titânio.

Figura 60: Imagens do NTO obtido com vários níveis de contaminação do flúor.

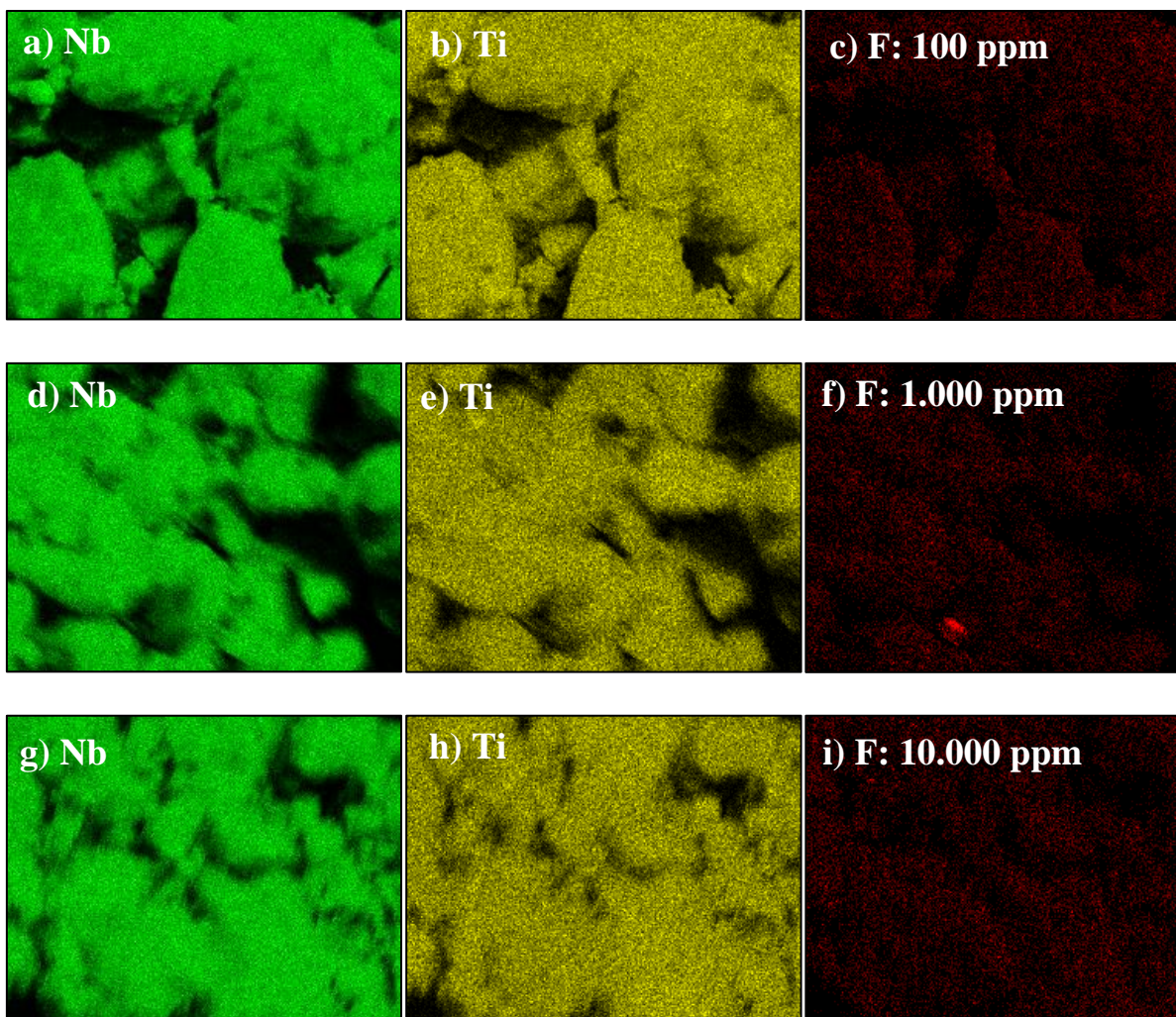


Fonte: Autor (2022).

As imagens obtidas através do mapeamento químico e mostrado nas imagens da figura 61, indicam o espalhamento do nióbio na coloração verde, o titânio na coloração amarela e a presença do flúor é indicado na cor vermelha em pequenas quantidades, quando comparados com as imagens das demais impurezas estudadas. A pequena presença do flúor, no óxido misto de nióbio e titânio, sem promover danos visíveis a estrutura do $TiNb_2O_7$, pode ser atribuída a pequenos complexos formados entre flúor, nióbio e tântalo, o qual evitou a saída do flúor na forma de gás, durante os tratamentos térmicos da síntese.

As imagens identificadas com a numeração a, b e c, refere-se a material sintetizado com 100 ppm de flúor. As imagens identificadas como d e e f, é resultante da síntese com a presença de 1.000 ppm de flúor. Já as imagens identificadas como g, h e i, é resultante da síntese com 10.000 ppm de flúor.

Figura 61: Imagens do mapeamento do Nb, Ti e F, realizados nas amostras sintetizadas com a presença crescente do F.

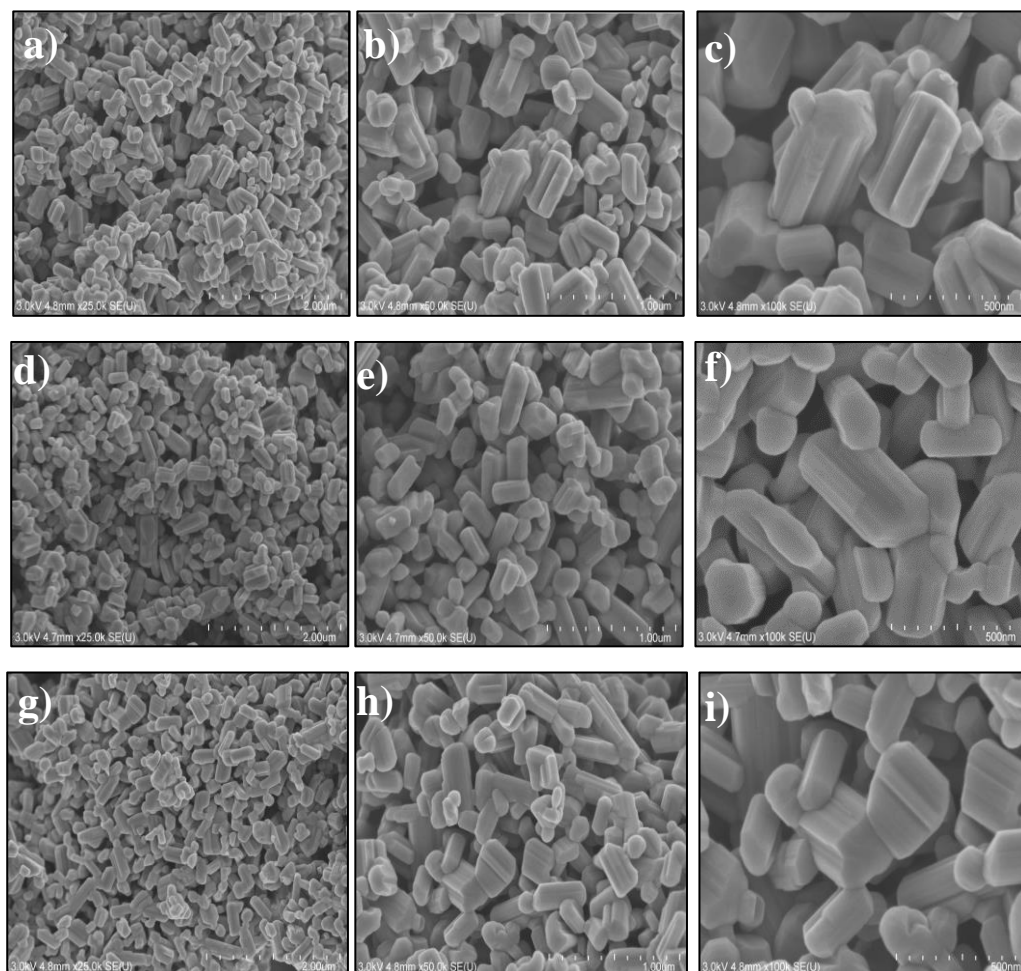


Fonte: Autor (2022).

Da mesma forma que os resultados obtidos nas caracterizações por difração de raios-X não mostraram impactos significativos na formação do TiNb_2O_7 , com a presença do flúor, as imagens coletadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e mostrada na figura 62, também não indica danos severos as partículas.

Os menores danos nas partículas, pode ser explicado pela remoção do flúor, na forma de gás, durante as etapas de tratamento térmico, do sistema de síntese do TiNb_2O_7 .

Figura 62: Imagens do óxido misto de nióbio e titânio, com adições crescentes de flúor. Imagens a, b e c: com 200 ppm de flúor, d e e f: com 2.000 ppm de flúor; e g, h e i: com 20.000 ppm de flúor. As imagens a, d e g: com magnificação de 25.000 vezes; as imagens b, e e h: com magnificação de 50.000 vezes e as imagens c, f e i: com magnificação de 100.000 vezes.



Fonte: Autor (2022).

Devido aos resultados obtidos de síntese do TiNb_2O_7 , com a presença do flúor no sistema reacional, nos mostrar que esse contaminante não interferiu na formação do óxido misto em TiNb_2O_7 , ou na morfologia das partículas, o TiNb_2O_7 sintetizado com a presença do flúor, não foi submetido a avaliação do potencial eletroquímico, já que se espera resultados similares ao TiNb_2O_7 de referência, sintetizado sem a presença de contaminantes.

5.3. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA BATERIA COM USO DOS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS, COMO MATERIAL ANÓDICO, QUANTO AO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO.

A avaliação eletroquímica de envelhecimento ou formação da bateria com o uso dos óxidos mistos como material anódico, foi realizada na estação de carga-descarga de baterias Toscat 3100. Durante a etapa de descarga da bateria, a corrente aplicada foi de 78 mA/g, com leituras do potencial a cada 10 segundos, até se atingir a potencial limite de 1,0 V. Em seguida, este mesmo potencial é aplicado, com leituras de corrente a cada 10 segundos, até se atingir a corrente limite. Na etapa de carga, foi aplicada uma corrente de 78 mA/g, sendo realizadas leituras do potencial a cada 10 segundos, até se atingir o potencial limite de 3,0 V.

Neste trabalho, tivemos o cuidado da padronização das etapas de montagens e medições das baterias, mesmo entendendo que os resultados podem mostrar performance inferiores aos resultados obtidos com tecnologia similares. Muitos são os fatores que interferem nas características e performance de uma bateria, cada empresa produtora ou cada pesquisador, possui suas particularidades. Essas particularidades afetam as características operacionais, capacidade, produção de energia e desempenho de uma bateria. Diferentes fabricantes têm abordagens diferentes para resolver esses problemas por diferentes sistemas químicos, aditivos, fatores de forma e dimensões, o que terá um efeito significativo para diferentes desempenhos e usos das baterias (Barcellona, 2015).

5.3.1. AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM O TiNb_2O_7 SEM ADIÇÃO DE IMPUREZA.

As medições realizadas nas baterias, como uso do TiNb_2O_7 sem a presença de impurezas, foram realizadas em 6 repetições conforme mostrada na tabela 16.

Os resultados das medições nos mostram que a descarga da bateria apresentou capacidade gravimétrica média de 285,8 mAh.g⁻¹ NTO em primeiro ciclo e 267,1 mAh.g⁻¹ NTO, no segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica do primeiro para o segundo ciclo foi de 6,5%. Já a capacidade gravimétrica no carregamento da bateria, foi de 266,8 mAh.g⁻¹ NTO em primeiro ciclo e 261,8 mAh.g⁻¹ NTO em segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,9%. A redução de capacidade gravimétrica, ou envelhecimento, entre o primeiro e o segundo ciclo, pode ser atribuída ao

fenômeno conhecido como interfase de eletrólito sólido, na língua inglesa *Solid Electrolyte Interphase (SEI)*, que é uma camada sólida de solvente orgânico decomposto que se forma na primeira carga da bateria (Bommier, 2018). A formação de um *SEI* na superfície do eletrodo é crucial para a estabilidade do ciclo e durabilidade das baterias de íons de lítio. Os *SEIs* evitam a decomposição do solvente orgânico, ao mesmo tempo que mantêm a condutividade iônica suficiente e são um fator importante na vida e durabilidade da bateria (Wang, 2020).

Tabela 16: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria, com o eletrodo de TiNb_2O_7 , para avaliação do envelhecimento ou formação. Unidade utilizada mAh.g^{-1} de NTO.

Medições		1	2	3	4	5	6	Média	Desvio Padrão	Erro padrão
Ciclo 1	Cd	286,1	286,6	284,3	285,9	285,9	286,3	285,8	0,72	$\pm 0,29$
	Cc	267,0	268,3	265,7	266,7	266,1	267,0	266,8	0,80	$\pm 0,33$
	EC	93,3%	93,6%	93,5%	93,3%	93,1%	93,3%	93,3%	0,17	$\pm 0,07\%$
Ciclo 2	Cd	268,0	267,4	267,5	265,7	266,0	268,2	267,1	0,93	$\pm 0,38$
	Cc	262,1	261,0	262,0	262,6	261,3	262,0	261,8	0,52	$\pm 0,21$
	EC	97,8%	97,6%	97,9%	98,8%	98,2%	97,7%	98,0%	0,40%	$\pm 0,16\%$

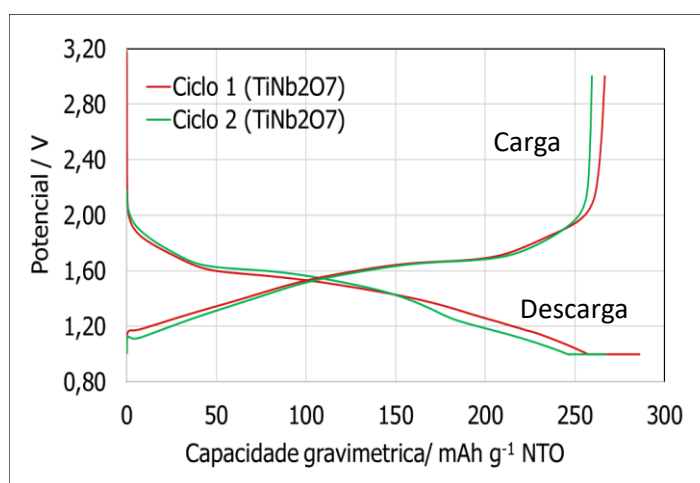
Fonte: Autor (2022).

A eficiência coulombica no primeiro ciclo foi de 93,3% contra 98,0% em segundo ciclo. A eficiência coulombica (EC), de forma prática, significa a quantidade de capacidade gravimétrica por massa de óxido misto, em percentual, que a bateria possui de descarregar, frente a capacidade gravimétrica que o mesmo ciclo conseguiu carregar. Notamos que a eficiência coulombica do segundo ciclo, foi 4,7 pontos percentuais melhor que em primeiro ciclo.

Os tamanhos das partículas do material ativo das baterias de íon-lítio, interferem basicamente em todos os parâmetros importantes de desempenho, como as características de carga e descarga, capacidade, eficiência Coulômbica e energética, estabilidade de ciclo e capacidade de taxa carga. Uma distribuição estreita com partículas menores resulta em melhor desempenho da célula do que distribuições mais amplas e grosseiras. No entanto, a redução do tamanho de partícula tem uma limitação, pois partículas extremamente pequenas apresentam efeito negativo no desempenho (Bläubaum, 2020).

Na figura 63, podemos encontrar os resultados das medições de formação ou envelhecimento. As medições mostraram curvas de descarga e carga uniformes, sem variações bruscas ou picos significativamente distorcidos.

Figura 63: Capacidade de carga e descarga em 1º e 2º ciclo, da célula utilizando o TiNb_2O_7 sem a presença de contaminantes.

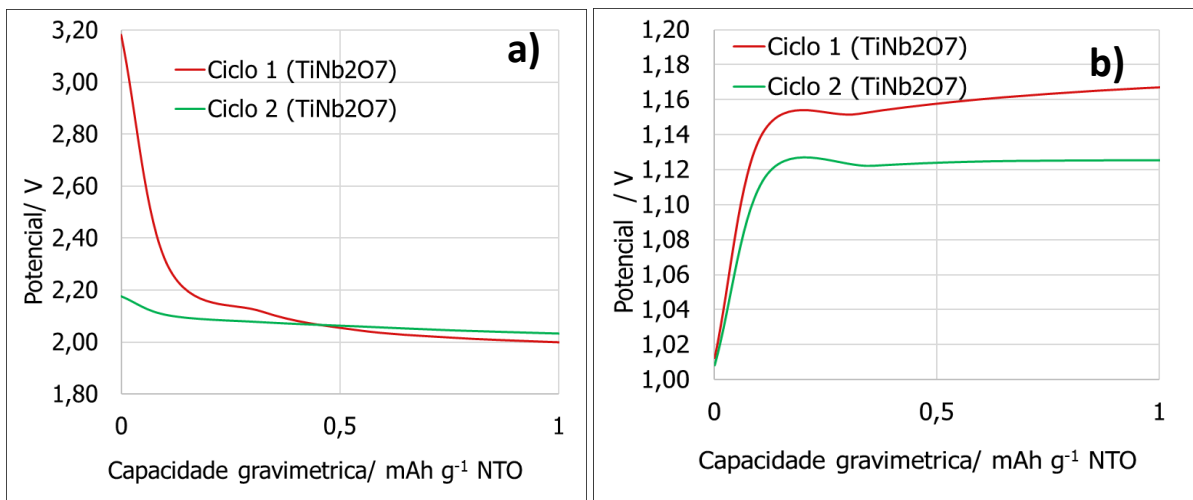


Fonte: Autor (2022).

Nas imagens da figura 64, podemos verificar que em segundo ciclo, a bateria com TiNb_2O_7 , inicia a descarga em 2,2V, contra 3,2 V no primeiro ciclo (figura a), o que nos indica que a bateria em segundo ciclo, entregou menor potencial quando comparado com o primeiro ciclo, ou seja, em segundo ciclo, a bateria mostra o impulsionamento dos elétrons com menor potencial, fator importante para as necessidades das baterias de íon Lítio. A razão desse fenômeno, pode ser explicado por vários fatores, como a degradação química, resultante da decomposição de eletrólito, formação de camada de interfase, decomposição de ligante e perda de lítio ou pela degradação mecânica, como a alteração de volume e tensões no material ativo da bateria, como trincas, perda de contato e isolamento dos coletores de corrente (Smith, 2021).

Já na etapa de carregamento, não foram observadas diferenças significativas de potencial para início de carregamento entre os ciclos (figura b).

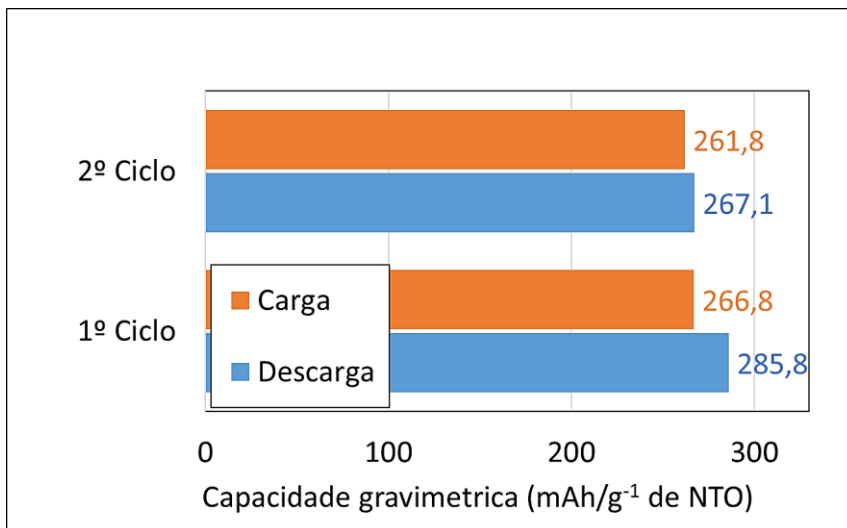
Figura 64: Variação do potencial no descarregamento (a) e carregamento (b).



Fonte: Autor (2022).

Na figura 65, podemos observar as diferenças de forma gráfica, das capacidades gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo, da bateria com o TiNb₂O₇, sintetizado neste trabalho.

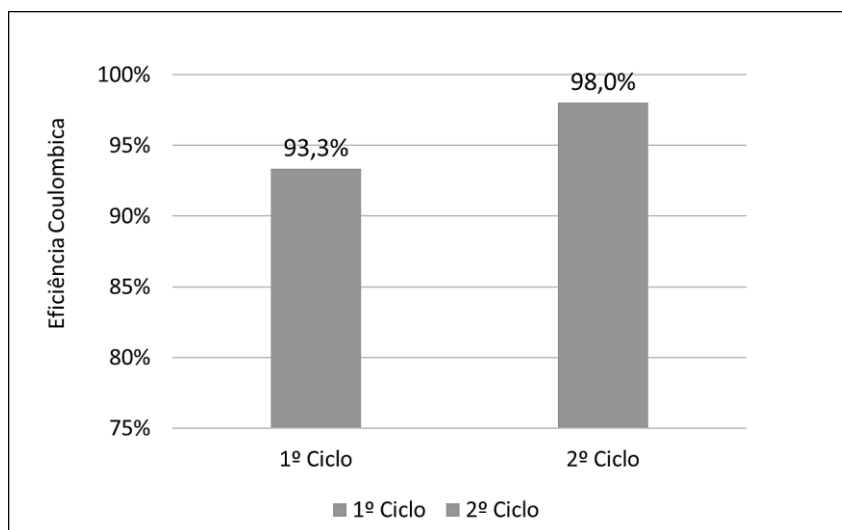
Figura 65: Medição da capacidade gravimétrica da bateria tipo moeda, com o uso do TiNb₂O₇, sintetizado sem a presença de contaminantes em primeiro e segundo ciclo de carga e descarga.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 66, podemos observar as diferenças de forma gráfica, eficiência Coulômbica, entre o primeiro e segundo ciclo, da bateria.

Figura 66: Eficiência Coulômbica da bateria tipo moeda, com o uso do TiNb_2O_7 .



Fonte: Autor (2022).

Os resultados de capacidades eletroquímicas do óxido misto de nióbio e titânio sintetizado em TiNb_2O_7 , sofre impacto, dependendo da morfologia das suas partículas. Partículas nanométricas, podem aumentar o contato eficiente entre o material do eletrodo e o eletrólito, bem como encurtar a distância de difusão de íons de lítio, levando a uma melhoria na capacidade da bateria. O TiNb_2O_7 sintetizado com tamanhos de partículas entre 50 a 300 nm, possuem área superficial 2,35 vezes maior, quando comparado com o TiNb_2O_7 , com tamanho de partículas entre 0,5 e 1 μm , o que resulta em capacidades de descarga em primeiro ciclo de 200 mAh/g^{-1} para as nanopartículas de TiNb_2O_7 (Aghamohammadi, 2022).

5.3.2. AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM OS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FERRO.

As medições realizadas nas baterias, como uso do TiNb_2O_7 com adições de ferro na ordem de 200, 2.000 e 20.000 ppm, foram realizadas em 6 repetições conforme mostrada na tabela 17.

Tabela 17: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria tipo moeda para avaliação do envelhecimento ou formação, com o uso do TiNb_2O_7 , com adição de Ferro. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} de NTO.

Medições		1	2	3	4	5	6	Média	Desvio Padrão	Erro padrão	
Fe 200 ppm	Ciclo 1	Cd	278,3	280,4	279,6	279,6	280,4	279,5	279,6	0,69	$\pm 0,28$
		Cc	265,9	267,5	266,4	267,6	267,0	266,8	266,9	0,58	$\pm 0,24$
		EC	95,5%	95,4%	95,3%	95,7%	95,2%	95,5%	95,4%	0,15%	$\pm 0,06\%$
	Ciclo 2	Cd	267,5	265,6	267,7	266,7	268,0	267,0	267,1	0,78	$\pm 0,32$
		Cc	263,8	263,3	264,0	262,6	264,0	263,0	263,5	0,52	$\pm 0,21$
		EC	98,6%	99,1%	98,6%	98,5%	98,5%	98,5%	98,6%	0,22%	$\pm 0,09\%$
Fe 2.000 ppm	Ciclo 1	Cd	285,3	285,4	284,6	285,6	285,2	285,5	285,3	0,32	$\pm 0,13$
		Cc	275,6	275,5	275,3	275,7	275,4	275,7	275,5	0,14	$\pm 0,06$
		EC	96,6%	96,5%	96,7%	96,5%	96,6%	96,5%	96,6%	0,07%	$\pm 0,03\%$
	Ciclo 2	Cd	275,6	275,6	275,4	275,6	275,1	275,8	275,5	0,22	$\pm 0,09$
		Cc	271,6	271,4	271,2	271,5	271,0	271,7	271,4	0,24	$\pm 0,10$
		EC	98,5%	98,5%	98,5%	98,5%	98,5%	98,5%	98,5%	0,03%	$\pm 0,01\%$
Fe 20.000 ppm	Ciclo 1	Cd	278,6	279,8	279,4	279,8	279,0	280,0	279,4	0,49	$\pm 0,20$
		Cc	247,7	248,9	247,6	249,1	248,9	249,2	248,6	0,65	$\pm 0,27$
		EC	88,9%	89,0%	88,6%	89,0%	89,2%	89,0%	89,0%	0,17%	$\pm 0,07\%$
	Ciclo 2	Cd	248,9	249,4	248,7	250,3	251,3	250,5	249,9	0,95	$\pm 0,39$
		Cc	244,0	244,0	243,6	245,4	245,8	245,4	244,7	0,84	$\pm 0,34$
		EC	98,0%	97,8%	98,0%	98,0%	97,8%	97,9%	97,9%	0,1%	$\pm 0,04\%$

Fonte: Autor (2022).

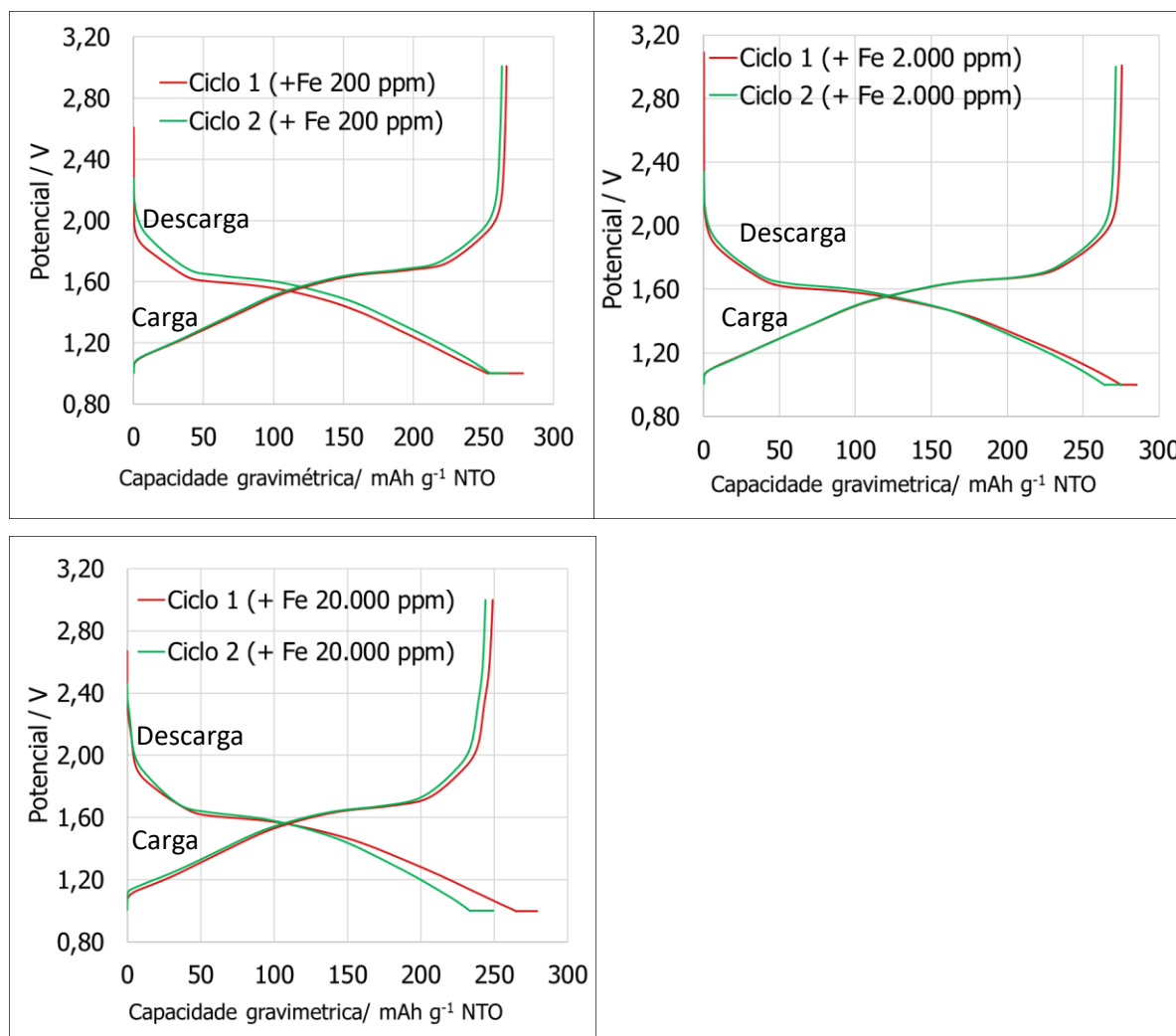
Os resultados obtidos para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 200 ppm de ferro, apresentaram, na etapa de descarga a capacidade gravimétrica média de $279,6 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $267,1 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO para o segundo ciclo. Os resultados obtidos em segunda descarga, mostraram redução de capacidade gravimétrica média de 4,5%. Já a capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, foi de $266,9 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $263,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,3%, com e eficiência coulombica de 95,4% e 98,6% respectivamente para o primeiro e segundo ciclo de descarga e carga da bateria.

Para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 2.000 ppm de ferro, a descarga apresentou capacidade gravimétrica média de $285,3 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $275,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO para o segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica foi de 3,4% do primeiro para o segundo ciclo de descarga. Já a capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, foi de $275,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $271,4 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em segundo ciclo, a redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,5%, com e eficiência coulombica no primeiro ciclo foi de 96,6% contra 98,5% em segundo ciclo.

Finalmente, para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 20.000 ppm de ferro, a descarga apresentou capacidade gravimétrica média de $279,4 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $249,9 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO para o segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica entre o primeiro e o segundo ciclo, foi de 10,6%. A capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, com a presença de 20.000 ppm de ferro foi de $248,6 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $244,7 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO, no segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,6%. A Eficiência Coulombica no primeiro ciclo foi de 89,4% contra 97,9% em segundo ciclo.

Nas imagens da figura 67, podemos encontrar os resultados das medições de formação ou envelhecimento em forma gráfica. As medições obtidas, mostraram curvas de descarga e carga uniformes, com perfis médios de resultados uniformes, sem variações ou picos significativos, para o primeiro e segundo ciclo de descarga e carga.

Figura 67: Capacidade de carga e descarga em 1º e 2º ciclo, da célula utilizando o TiNb_2O_7 com a presença de ferro.



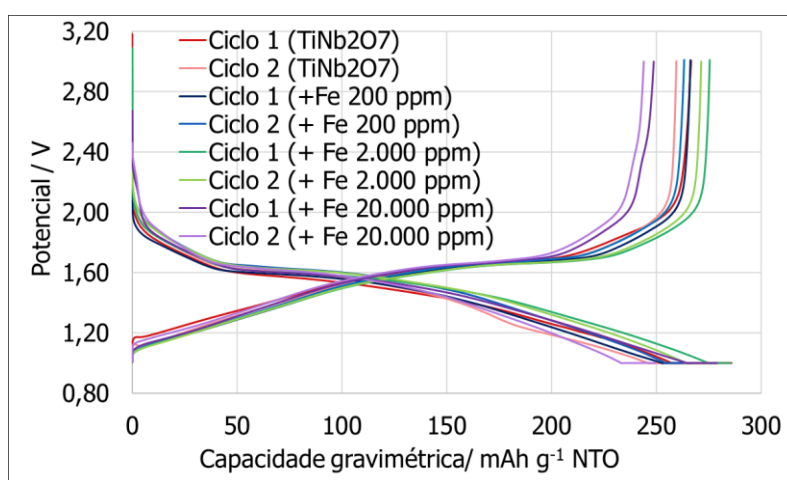
Fonte: Autor (2022).

Já na figura 68, podemos observar a evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo na bateria com o TiNb_2O_7 e o TiNb_2O_7 com diferentes adições de Fe. A partir dos resultados, podemos afirmar que a presença do Fe até 2.000 ppm promove o aumento da capacidade gravimétrica da bateria em primeira e segunda descarga e carregamento.

A presença de ferro, no material anódico, auxilia no aumento da condutividade, e age como um elemento moderador as mudanças de volume de alguns óxidos de metal. Adições de ferro pode ser utilizada como substrato para fabricar outros materiais ativos, que têm maior capacidade teórica e baixas de condutividade e que estão sujeitos a grandes alterações de volume durante a carga e descarga (Liu, 2019).

Alguns sistemas utiliza o ferro na bateria, que tem como princípio o ferro eletro depositado no eletrodo negativo a partir de soluções de cloreto de ferro (II). Durante o carregamento desta bateria, o ferro (II) é convertido em ferro (III) no eletrodo positivo. Durante a descarga, o ferro elementar do eletrodo negativo é devolvido à solução como cloreto de ferro (II), enquanto o cloreto de ferro (III) é reduzido ao cloreto de ferro (II) no eletrodo positivo (Jthilaayake, 2018).

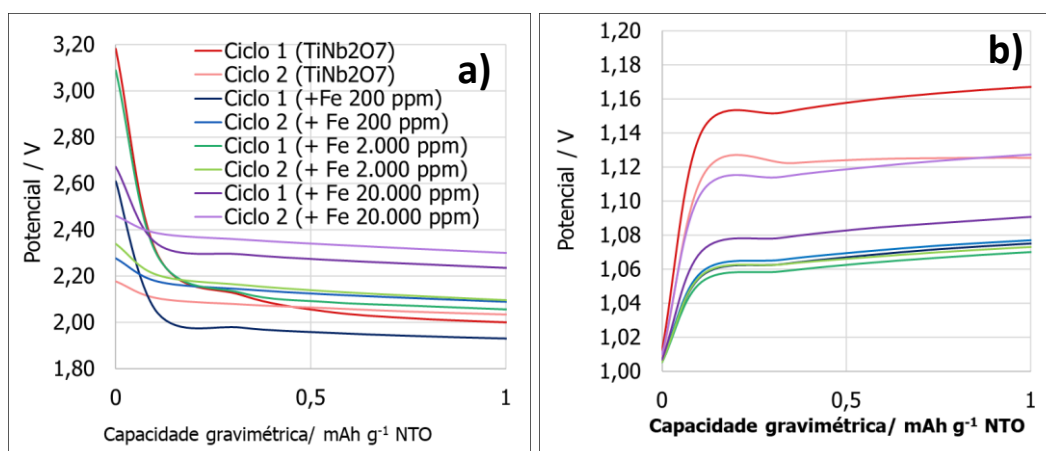
Figura 68: Evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 com diferentes adições de Fe.



Fonte: Autor (2022).

Nas imagens da figura 69, podemos verificar o efeito da degradação, em segundo ciclo. As baterias com o TiNb_2O_7 , possui diferentes valores de potencial para início da descarga (figura a). Em segundo ciclo, a presença do ferro, promove oscilações significativas no potencial de início de descargas das baterias. Esse fenômeno, mostrou variações com a quantidade de ferro inserido no material ativo. A figura b, também nos mostra que o TiNb_2O_7 em fase pura, atinge potenciais superiores em capacidade até $1,0 \text{ mAh.g}^{-1} \text{ NTO}$.

Figura 69: Potencial no início de descarregamento (figura a) e carregamento da célula (figura b).

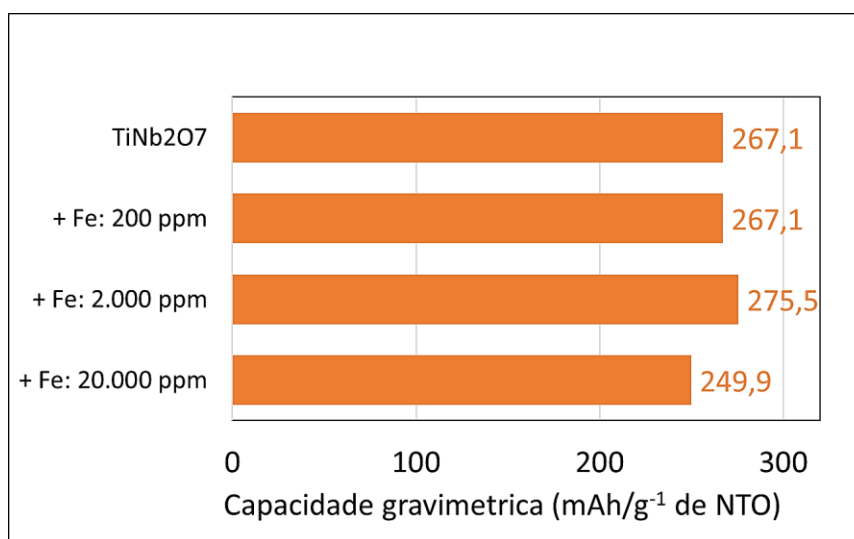


Fonte: Autor (2022).

A figura 70, nos mostra as capacidades gravimétricas comparativas das baterias com o uso do TiNb₂O₇, em segundo ciclo de descarga e carga. Os resultados, nos permitem concluir que com a exceção da presença de 20.000 ppm de ferro, que diminui significativamente a capacidade gravimétrica de descarga e carga da bateria, a presença do ferro na ordem de 2.000 ppm, promove o aumento a capacidade gravimétrica na descarga em 8,4 mAh.g⁻¹ NTO, 3,1% superior, quando comparado com a capacidade gravimétrica do TiN₂O₇ de alta pureza.

A redução da capacidade gravimétrica da bateria, com a presença de 20.000 ppm de ferro, foi atribuída a heterogeneidade da morfologia das partículas obtidas. No eletrodo, a distribuição do tamanho da partícula ativa, a tortuosidade e porosidade das partículas são características relevantes. A distribuição dos tamanhos de partículas do material ativo afeta o arranjo geral das partículas na microestrutura do eletrodo. Em condições de carregamento rápido, o grau de litiação local é maior nas superfícies das partículas em comparação com o núcleo. Esses gradientes de litiação levam à evolução do estresse, como por exemplo, à expansão do volume das partículas que pode ocasionar sua quebra. Partículas maiores são mais propensas a rachar devido aos comprimentos de difusão mais longos. Além disso, partículas maiores normalmente atingem capacidades de carga mais baixas em maiores velocidades de cargas, sugerindo uma limitação pela difusão lenta de Li⁺. No entanto, partículas extremamente pequenas, resultam em áreas superficiais mais altas e, portanto, a maiores perdas de capacidades durante a “formação”, bem como taxas de reação mais altas com o eletrólito. Contudo o desafio científico é determinar a distribuição ótima dos tamanhos de partículas para cada tecnologia de baterias de íon lítio (Weiss, 2022).

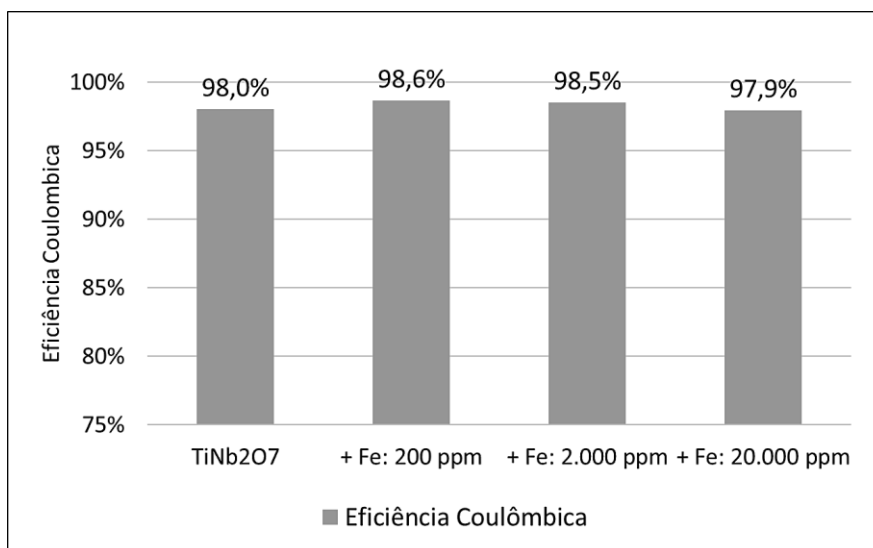
Figura 70: Medição da capacidade gravimétrica da descarga da bateria, em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 contaminado diferentes concentrações de Ferro.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 71, podemos observar os resultados comparativos das eficiências coulombica obtidas nas medições das baterias com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, bem como com TiNb_2O_7 com a presença do ferro. Os valores da figura nos permitem concluir que a presença do ferro na ordem de 200 e 2.000 ppm de ferro, promoveu um ligeiro o aumento da eficiência coulombica, quando comparado com a eficiência coulombica obtida na bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza. Os resultados obtidos com a presença do ferro de 200 ppm foi 0,63 ponto percentual superior ao do TiNb_2O_7 de alta pureza e os resultados obtidos com a presença de 2.000 ppm de ferro também foi 0,49 ponto percentual superior. Já a presença do ferro em 20.000 ppm, apresentou eficiência coulombica similar ao resultado apresentado pelo TiNb_2O_7 de alta pureza.

Figura 71: Eficiência Coulômbica da carga da bateria, em segundo ciclo, do TiNb_2O_7 e com a adição de diferentes concentrações de Ferro.



Fonte: Autor (2022).

5.3.3. AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM OS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO POTÁSSIO.

As medições realizadas nas baterias, como uso do TiNb_2O_7 com adições de potássio, na ordem de 600, 6.000 e 60.000 ppm, foram realizadas em 6 repetições conforme mostrada na tabela 18.

Tabela 18: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria tipo moeda para avaliação do envelhecimento ou formação, com o uso do TiNb_2O_7 , com adição de potássio. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} de NTO.

Medições		1	2	3	4	5	6	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	
K 600 ppm	Ciclo 1	Cd	277,9	279,0	278,5	278,3	278,7	278,1	278,4	0,36	$\pm 0,15$
		Cc	266,4	267,0	266,2	266,8	267,5	266,5	266,7	0,43	$\pm 0,18$
		EC	95,9%	95,7%	95,6%	95,9%	96,0%	95,8%	95,8%	0,13%	$\pm 0,05\%$
	Ciclo 2	Cd	266,2	266,4	264,5	267,1	267,7	265,8	266,3	0,98	$\pm 0,40$
		Cc	262,5	263,0	262,0	263,5	264,3	263,3	263,1	0,73	$\pm 0,30$
		EC	98,6%	98,7%	99,0%	98,7%	98,7%	99,1%	98,8%	0,18%	$\pm 0,07\%$
K 6.000 ppm	Ciclo 1	Cd	244,6	269,3	267,7	268,6	261,7	269,6	263,6	8,90	$\pm 3,63$
		Cc	231,9	260,6	259,3	259,4	253,5	259,0	253,9	10,13	$\pm 4,14$
		EC	94,8%	96,8%	96,9%	96,6%	96,8%	96,1%	96,3%	0,73%	$\pm 0,30\%$
	Ciclo 2	Cd	244,4	260,9	259,6	259,6	253,9	259,7	256,4	5,79	$\pm 2,36$
		Cc	241,1	257,0	255,9	255,3	250,1	256,0	252,6	5,59	$\pm 2,28$
		EC	98,6%	98,5%	98,6%	98,4%	98,5%	98,6%	98,5%	0,09%	$\pm 0,04\%$
K 60.000 ppm	Ciclo 1	Cd	46,7	46,9	46,4	47,3	46,6	47,5	46,9	0,37	$\pm 0,15$
		Cc	17,4	17,5	17,3	17,6	17,4	17,5	17,4	0,11	$\pm 0,05$
		EC	37,2%	37,3%	37,2%	37,2%	37,3%	37,0%	37,2%	0,12%	$\pm 0,05\%$
	Ciclo 2	Cd	22,6	22,6	22,3	22,8	22,4	22,8	22,6	0,21	$\pm 0,08$
		Cc	17,1	17,3	17,1	17,3	17,2	17,3	17,2	0,10	$\pm 0,04$
		EC	75,7%	76,4%	76,7%	75,9%	76,7%	76,0%	76,2%	0,37%	$\pm 0,15\%$

Fonte: Autor (2022).

Os resultados obtidos para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 600 ppm de potássio, apresentaram, na etapa de descarga a capacidade gravimétrica média de $279,4 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $266,3 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO para o segundo ciclo. Os resultados obtidos em segunda descarga, mostrou redução de capacidade gravimétrica de 4,7%. Já a capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, foi de $266,7 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $263,1 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o

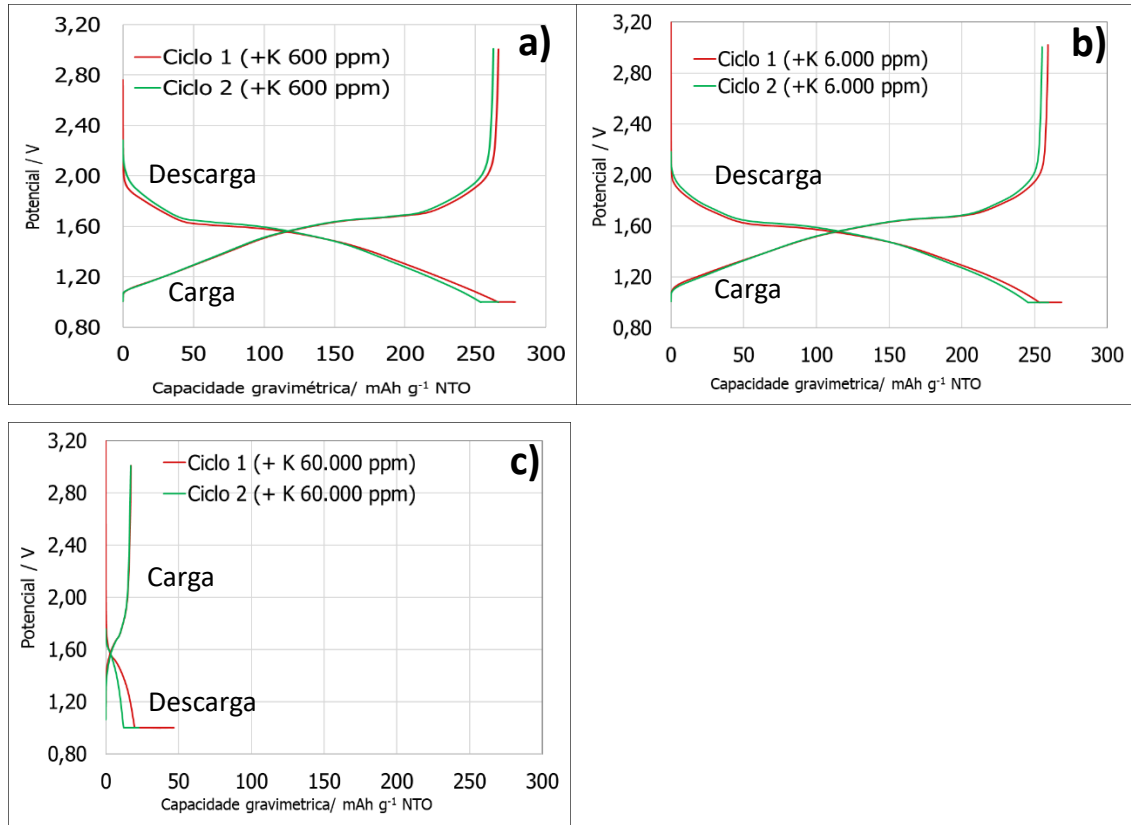
primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,3%, com e eficiência coulombica de 95,8% e 98,8% respectivamente para o primeiro e segundo ciclo de descarga e carga da bateria.

Para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 6.000 ppm de potássio, a descarga apresentou capacidade gravimétrica média de 263,6 mAh.g^{-1} NTO em primeiro ciclo e 256,4 mAh.g^{-1} NTO para o segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica foi de 2,7% do primeiro para o segundo ciclo de descarga. Já a capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, foi de 253,9 mAh.g^{-1} NTO em primeiro ciclo e 252,6 mAh.g^{-1} NTO em segundo ciclo, a redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 0,5%, com e eficiência coulombica no primeiro ciclo foi de 96,3% contra 98,5% em segundo ciclo.

Finalmente, para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 60.000 ppm de potássio, a descarga apresentou capacidade gravimétrica média de apenas 46,9 mAh.g^{-1} NTO em primeiro ciclo e 22,6 mAh.g^{-1} NTO para o segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica entre o primeiro e o segundo ciclo, foi de 49,0%. A capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, com a presença de 60.000 ppm de potássio foi de 17,4 mAh.g^{-1} NTO em primeiro ciclo e 17,2 mAh.g^{-1} NTO, no segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,1%. A Eficiência Coulombica no primeiro ciclo foi de 37,2% contra 76,2% em segundo ciclo.

Na figura 72, podemos encontrar os resultados das medições de formação ou envelhecimento em forma gráfica. As medições obtidas, mostraram curvas de descarga e carga uniformes, com perfis médios de resultados uniformes, sem variações ou picos significativos, para o primeiro e segundo ciclo de descarga e carga para as baterias com a presença de 600 e 6.000 ppm de potássio no material anódico. Já a redução da capacidade gravimétrica é notória com a presença de 60.000 ppm de potássio no material anódico.

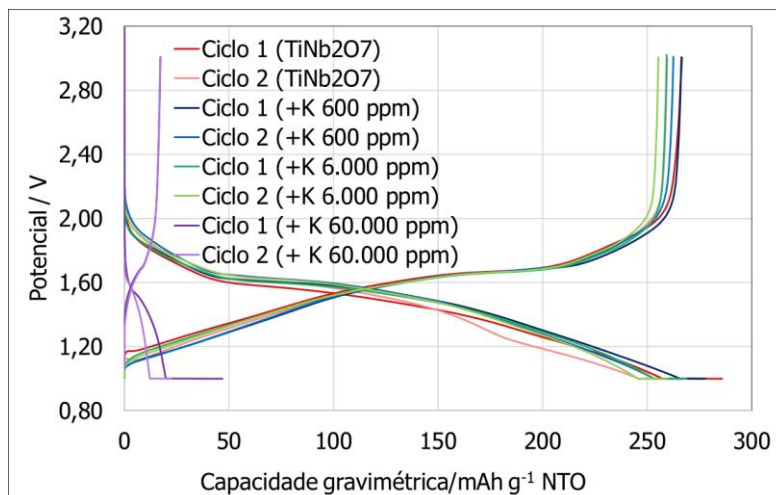
Figura 72: Capacidade de carga e descarga em 1º e 2º ciclo, da célula utilizando o TiNb_2O_7 com a presença de potássio de 600 ppm (figura a), 6.000 ppm (figura b) e 60.000 ppm (figura c) em taxa de 1C.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 73, podemos observar a evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo na bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 com diferentes adições de potássio. A partir dos resultados, podemos concluir que a presença do potássio até 600 ppm promove da capacidade gravimétrica similar aos da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza, já a presença do potássio, na ordem de 6.000 ppm, reduz a capacidade gravimétrica da bateria. A presença do potássio de 60.000 ppm, desclassifica o material para uso como material anódico em baterias, principalmente por resultar em material com aglomeração severa e difícil manuseio durante a preparação da pasta que recobre o eletrodo da bateria.

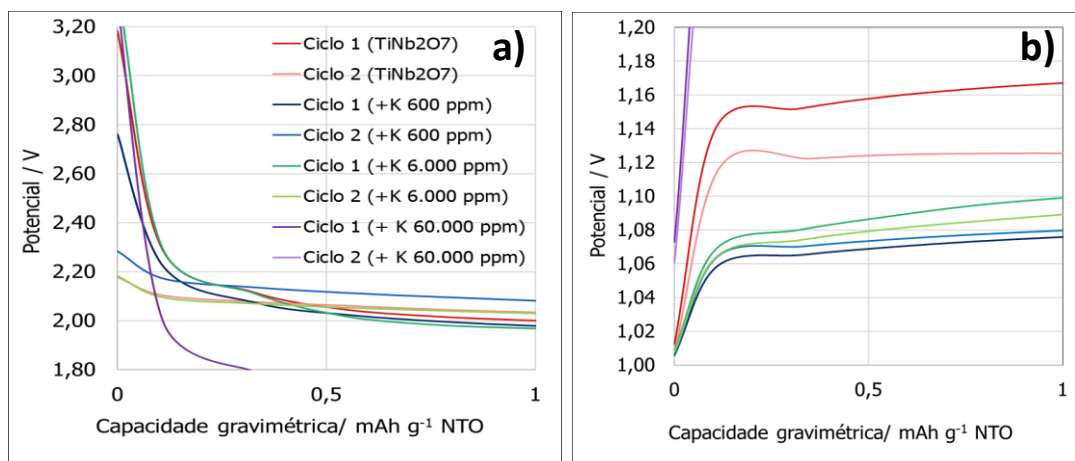
Figura 73: Evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 contendo diferentes adições de potássio.



Fonte: Autor (2022).

Nas imagens da figura 74, podemos verificar a degradação da bateria em segundo ciclo, as baterias com o TiNb_2O_7 , possui diferentes valores de potencial para início da descarga (figura a), em segundo ciclo, ocorre a tendência de redução do potencial para início de descarga, com o aumento da presença de potássio no TiNb_2O_7 . A figura b, também nos mostra que o TiNb_2O_7 em fase pura, atinge maiores potenciais em capacidade até $1,0 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO.

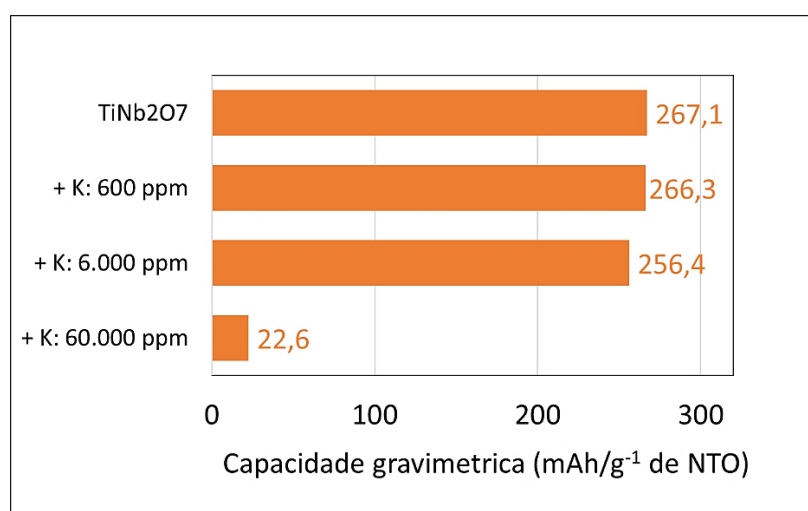
Figura 74: Potencial no início de descarregamento (figura a) e carregamento da célula (figura b).



Fonte: Autor (2022).

Na figura 75, podemos observar que a presença do potássio na ordem de 600 ppm apresentou resultados similares aos resultados obtidos com o uso do TiNb_2O_7 sem impurezas. A presença de 6.000 ppm de potássio, mostrou a redução de 4,00% ($10,7 \text{ mAh.g}^{-1}$ de NTO) da capacidade gravimétrica de descarga da bateria, quando comparado com o TiNb_2O_7 de alta pureza. Já as baixas capacidades gravimétricas obtidas em segunda descarga e carga da bateria com a presença de 60.000 ppm de Potássio, desclassifica o oxido misto como potencial material anódico.

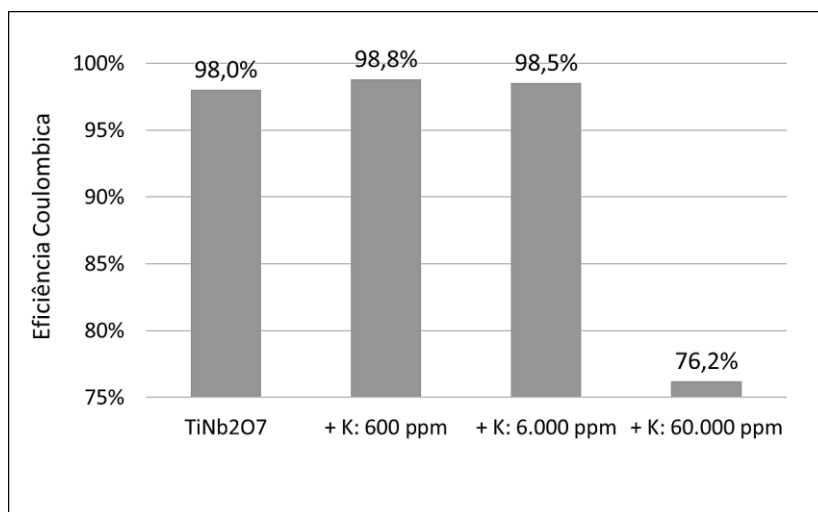
Figura 75: Medição da capacidade gravimétrica da descarga da bateria, com o uso do TiNb_2O_7 contaminado diferentes concentrações de potássio.



Fonte: Autor (2022).

Os resultados de eficiência coulombica, mostrado na figura 76, indica que a presença do potássio até 6.000 ppm, não promove redução das eficiências, os resultados nos mostram até um ligeiro aumento com a presença do Potássio. Já quando a dosagem foi aumentada significativamente, para 60.000 ppm, o oxido misto não apresentou boa eficiência coulombica.

Figura 76: Medição da eficiência Coulômbica da descarga da bateria, em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase e com a adição de diferentes quantidades de Potássio.



Fonte: Autor (2022).

5.3.4. AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM OS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FÓSFORO.

As medições realizadas nas baterias, como uso do TiNb_2O_7 com adições de fósforo de 200, 2.000 e 20.000 ppm, foram realizadas em 6 repetições conforme mostrada na tabela 19.

Tabela 19: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria tipo moeda para avaliação do envelhecimento ou formação, com o uso do TiNb_2O_7 , com adição de fósforo. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} de NTO.

Medições		1	2	3	4	5	6	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	
P 200 ppm	Ciclo 1	Cd	280,4	278,7	280,9	279,5	280,4	278,8	279,8	0,84	$\pm 0,34$
		Cc	269,0	267,2	269,3	267,9	269,6	267,6	268,5	0,90	$\pm 0,37$
		EC	95,9%	95,9%	95,9%	95,9%	96,2%	96,0%	96,0%	0,10%	$\pm 0,04\%$
	Ciclo 2	Cd	269,3	267,4	269,8	269,2	269,7	267,9	268,9	0,90	$\pm 0,37$
		Cc	264,9	263,3	265,0	264,8	264,9	263,8	264,4	0,64	$\pm 0,26$
		EC	98,4%	98,5%	98,2%	98,4%	98,2%	98,5%	98,4%	0,11%	$\pm 0,04\%$
P 2.000 ppm	Ciclo 1	Cd	279,7	280,1	280,4	279,9	279,6	280,3	280,0	0,29	$\pm 0,12$
		Cc	269,1	269,6	269,7	269,0	269,5	269,6	269,4	0,27	$\pm 0,11$
		EC	96,2%	96,2%	96,2%	96,1%	96,4%	96,2%	96,2%	0,08%	$\pm 0,03\%$
	Ciclo 2	Cd	269,4	270,2	270,0	269,4	269,9	270,2	269,9	0,31	$\pm 0,13$
		Cc	263,7	264,5	264,4	263,4	264,1	264,8	264,2	0,48	$\pm 0,19$
		Rc	98,0%	98,1%	98,0%	97,9%	98,0%	98,2%	98,0%	0,07%	$\pm 0,03\%$
P 20.000 ppm	Ciclo 1	Cd	283,4	282,0	284,4	282,1	283,3	282,8	283,0	0,83	$\pm 0,34$
		Cc	258,8	257,6	260,7	258,2	259,1	258,7	258,8	0,96	$\pm 0,39$
		EC	91,3%	91,4%	91,7%	91,5%	91,5%	91,5%	91,5%	0,12%	$\pm 0,05\%$
	Ciclo 2	Cd	261,2	260,2	262,9	260,3	261,4	260,8	261,1	0,91	$\pm 0,37$
		Cc	252,5	251,7	254,6	251,9	252,9	252,4	252,7	0,94	$\pm 0,38$
		EC	96,7%	96,7%	96,8%	96,8%	96,8%	96,8%	96,8%	0,05%	$\pm 0,02\%$

Fonte: Autor (2022).

Os resultados obtidos para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 200 ppm de fósforo, apresentaram, na etapa de descarga a capacidade gravimétrica média de $279,8 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $268,9 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO para o segundo ciclo. Os resultados obtidos em segunda descarga, mostrou redução de capacidade gravimétrica de 3,9%. Já a capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, foi de $268,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $264,4 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o

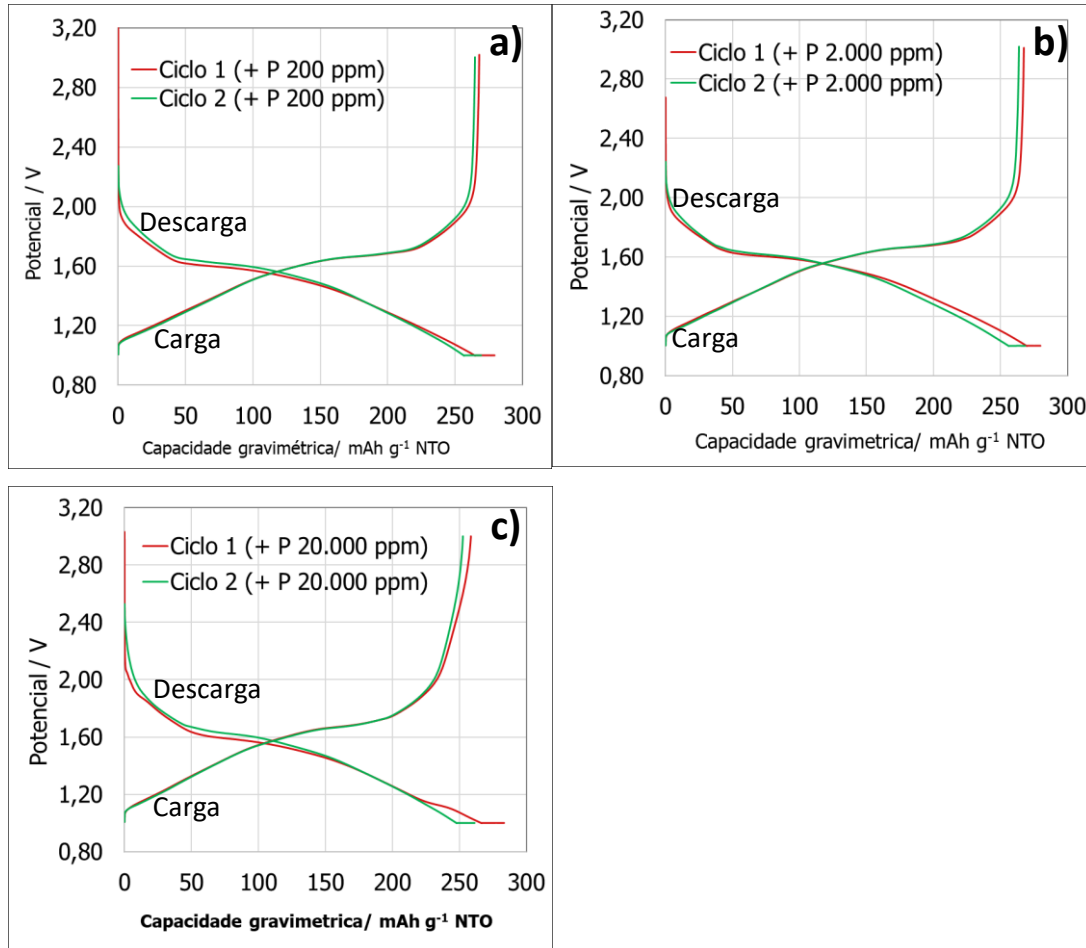
primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,5%, com e eficiência coulombica de 96,0% e 98,4% respectivamente para o primeiro e segundo ciclo da bateria.

Para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 2.000 ppm de fósforo, a descarga apresentou capacidade gravimétrica média de $280,0 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $269,9 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO para o segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica foi de 3,6% do primeiro para o segundo ciclo de descarga. Já a capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, foi de $269,4 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $264,2 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em segundo ciclo, a redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,9%, com eficiência coulombica no primeiro ciclo de 96,2% contra 98,0% em segundo ciclo.

Finalmente, para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 20.000 ppm de fósforo, a descarga apresentou capacidade gravimétrica média de $283,0 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $261,1 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO para o segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica entre o primeiro e o segundo ciclo, foi de 7,7%. A capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, com a presença de 20.000 ppm de fósforo foi de $258,8 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $252,7 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO, no segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 2,4%. A Eficiência Coulombica no primeiro ciclo foi de 91,5% contra 96,8% em segundo ciclo.

Nas imagens da figura 77, podemos encontrar os resultados das medições de formação ou envelhecimento em forma gráfica. As medições obtidas, mostraram curvas de descarga e carga uniformes, sem variações ou picos significativos, para o primeiro e segundo ciclo de descarga e carga.

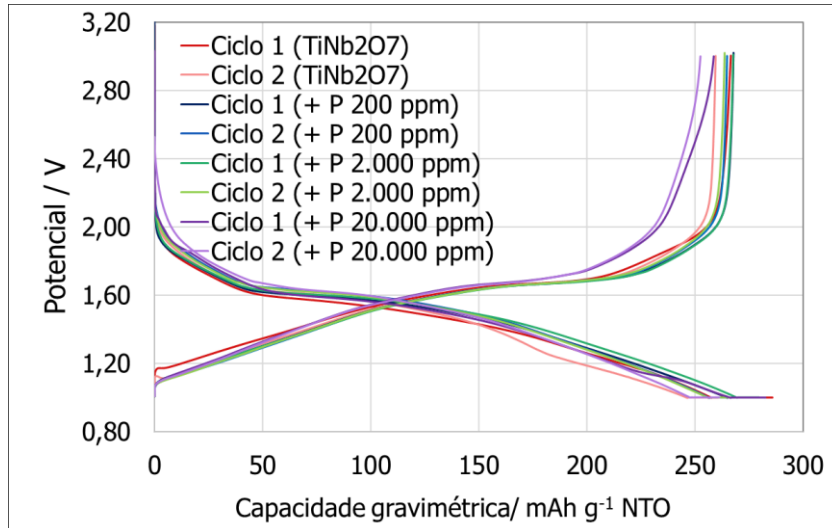
Figura 77: Capacidade de carga e descarga em 1º e 2º ciclo, da célula utilizando o TiNb_2O_7 com a presença de fósforo de: a) 200 ppm e b) 2.000 ppm e c) 20.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 78, podemos observar a evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo na bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 com diferentes adições de fósforo. A partir dos resultados, podemos concluir que a presença do fósforo até 2.000 ppm resultou em capacidade gravimétrica similar aos da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza, já a presença do fósforo, na ordem de 20.000 ppm, reduz a capacidade gravimétrica da bateria, principalmente na etapa de carga.

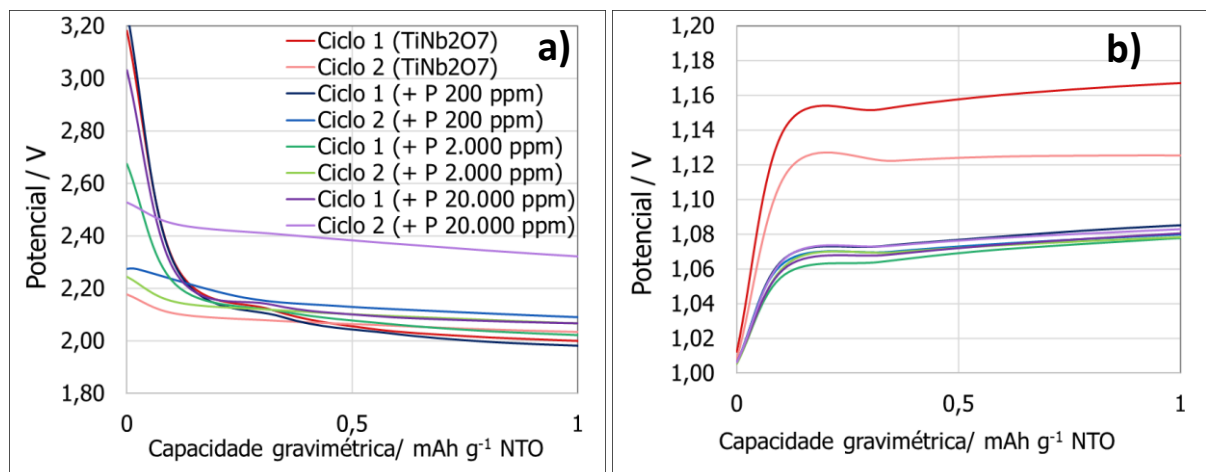
Figura 78: Evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 contendo diferentes adições de fósforo.



Fonte: Autor (2022).

Nas figuras 79, podemos observar o resultado da degradação em segundo ciclo, as baterias com o TiNb_2O_7 , possui diferentes valores de potencial para início da descarga (figura a), em segundo ciclo, ocorre a tendência de redução do potencial para início de descarga, com o aumento da presença de fósforo no TiNb_2O_7 . A figura b, também nos mostra que o TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, atinge maiores voltagens em capacidade até $1,0 \text{ mAh.g}^{-1} \text{ NTO}$.

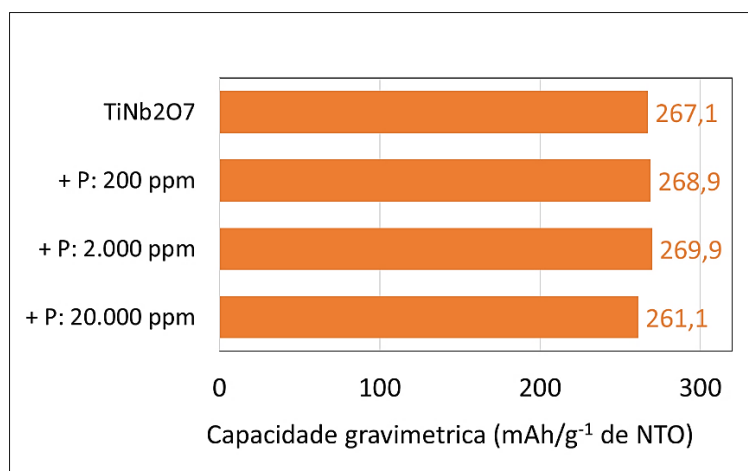
Figura 79: Potencial no início de descarregamento (figura a) e carregamento da célula (figura b), com a presença do fósforo.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 80, podemos observar o ligeiro aumento da capacidade gravimétrica da bateria, com o aumento da presença do fósforo até 2.000 ppm. A bateria com a presença de 2.000 ppm de fósforo, apresentou o aumento de 1,0% na capacidade gravimétrica da bateria (+2,8 mAh.g⁻¹ de NTO.), quando comparado com os resultados obtidos com a bateria de TiNb₂O₇.

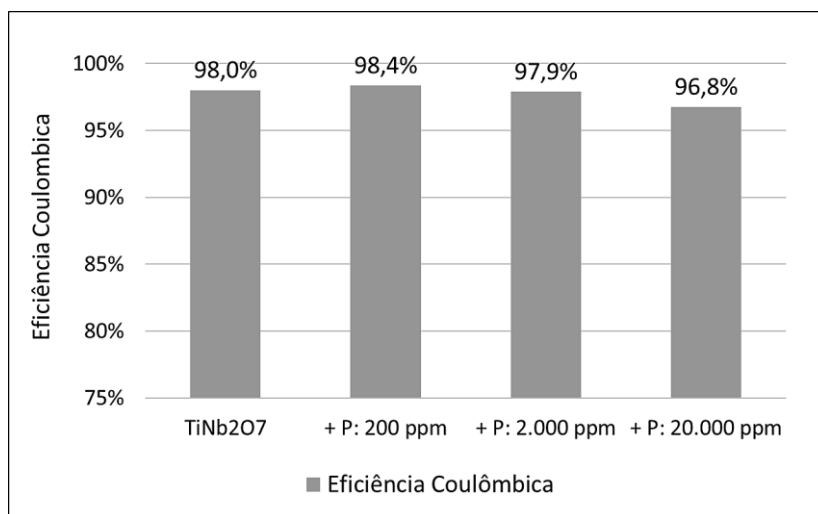
Figura 80: Medição da capacidade gravimétrica da descarga e carga da bateria, em segundo ciclo, com o uso do TiNb₂O₇, com diferentes presenças de Fósforo.



Fonte: Autor (2022).

Os resultados da figura 81, nos mostram eficiência coulombica similares com e sem a presença do fósforo, com exceção da bateria com a maior dosagem do fósforo (20.000 ppm), onde os resultados mostram a redução de eficiência coulombica de 1,2 pontos percentuais, quando comparado como o TiNb₂O₇ de alta pureza.

Figura 81: Medição da eficiência coulombica da bateria em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase e com a presença de diferentes concentrações de Fósforo.



Fonte: Autor (2022).

5.3.5. AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO OU FORMAÇÃO DA BATERIA COM OS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO TÂNTALO.

As medições realizadas nas baterias, como uso do TiNb_2O_7 com adições de tântalo na ordem de 200, 2.000 e 20.000 ppm, foram realizadas em 6 repetições conforme mostrada na tabela 20.

Tabela 20: Medidas eletroquímicas realizadas na bateria tipo moeda para avaliação do envelhecimento ou formação, com o uso do TiNb_2O_7 , com adição de tântalo. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} de NTO.

Medições		1	2	3	4	5	6	Média	Desvio padrão	Erro Padrão	
Ta 200 ppm	Ciclo 1	Cd	277,7	277,7	279,0	279,2	279,3	278,6	278,6	0,66	$\pm 0,27$
		Cc	265,6	266,0	267,7	268,0	267,8	267,0	267,0	0,94	$\pm 0,38$
		EC	95,6%	95,8%	95,9%	96,0%	95,9%	95,8%	95,8%	0,12%	$\pm 0,05\%$
	Ciclo 2	Cd	266,5	267,6	268,3	268,5	268,2	267,8	267,8	0,68	$\pm 0,28$
		Cc	263,0	262,8	264,4	264,1	263,8	263,6	263,6	0,57	$\pm 0,23$
		EC	98,7%	98,2%	98,5%	98,4%	98,4%	98,4%	98,4%	0,15%	$\pm 0,06\%$
Ta 2.000 ppm	Ciclo 1	Cd	283,1	282,5	283,1	282,5	282,8	282,6	282,8	0,25	$\pm 0,10$
		Cc	274,7	274,0	274,7	274,0	274,4	274,0	274,3	0,33	$\pm 0,13$
		EC	97,0%	97,0%	97,1%	97,0%	97,1%	97,0%	97,0%	0,04%	$\pm 0,01\%$
	Ciclo 2	Cd	274,8	274,0	274,8	274,1	273,6	274,2	274,3	0,42	$\pm 0,17$
		Cc	270,9	270,0	271,0	270,2	269,7	270,3	270,4	0,47	$\pm 0,19$
		EC	98,6%	98,5%	98,6%	98,6%	98,6%	98,6%	98,6%	0,03%	$\pm 0,01\%$
Ta 20.000 ppm	Ciclo 1	Cd	278,4	276,5	276,6	276,0	276,4	276,6	276,7	0,76	$\pm 0,31$
		Cc	271,8	270,2	270,4	269,7	270,0	270,3	270,4	0,65	$\pm 0,27$
		EC	97,6%	97,7%	97,7%	97,7%	97,7%	97,7%	97,7%	0,04%	$\pm 0,02\%$
	Ciclo 2	Cd	272,3	270,9	270,6	270,5	270,5	270,8	270,9	0,61	$\pm 0,25$
		Cc	269,5	268,3	268,2	267,9	267,8	268,4	268,4	0,56	$\pm 0,23$
		EC	99,0%	99,0%	99,1%	99,0%	99,0%	99,1%	99,0%	0,03%	$\pm 0,01\%$

Fonte: Autor (2022).

Os resultados obtidos para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 200 ppm de tântalo, apresentaram, na etapa de descarga a capacidade gravimétrica média de $278,6 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $267,8 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO para o segundo ciclo. Os resultados obtidos em segunda descarga, mostrou redução de capacidade gravimétrica de 3,9%. Já a capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, foi de $267,0 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em primeiro ciclo e $263,6 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO em segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o

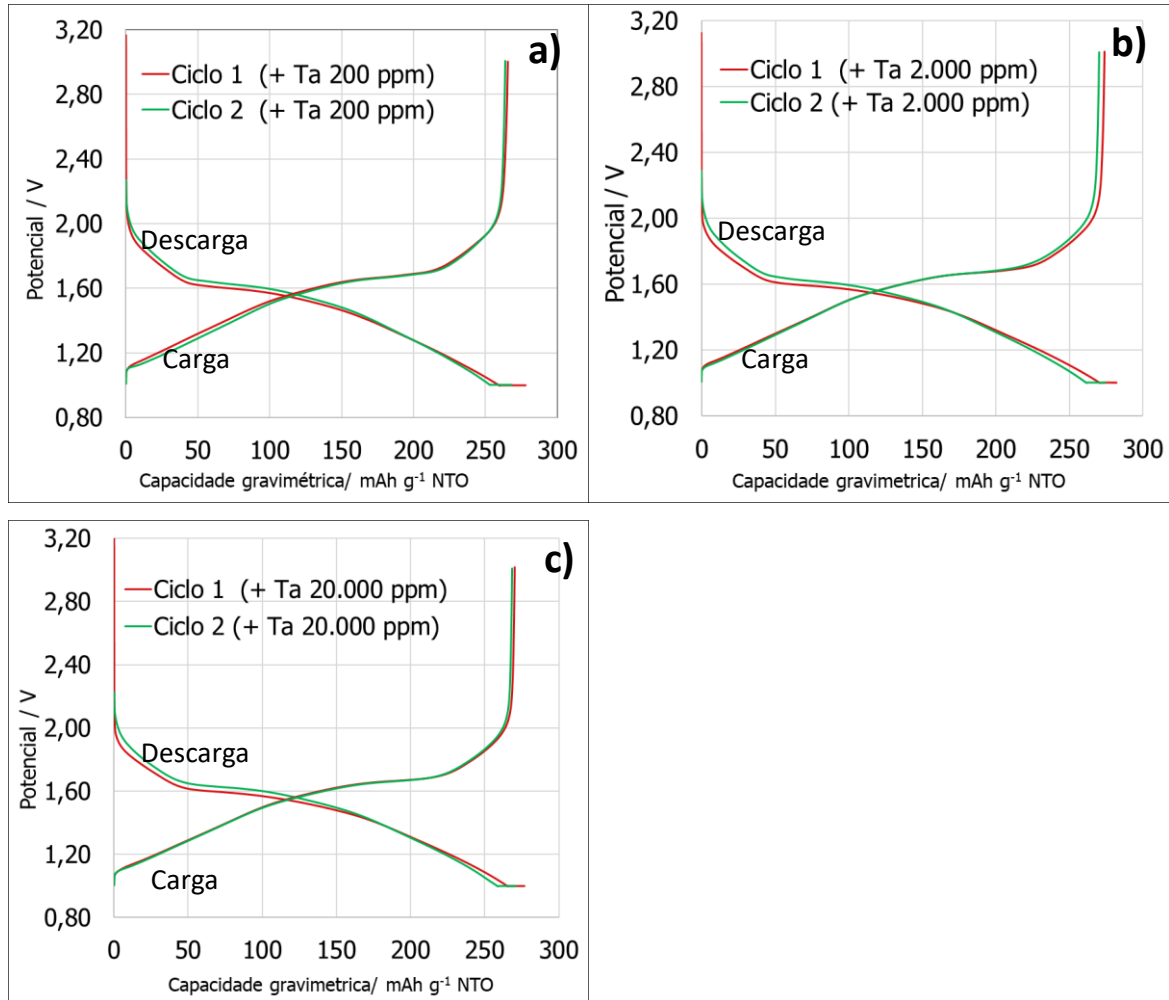
primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,3%, com e eficiência coulombica de 95,8% e 98,4% respectivamente para o primeiro e segundo ciclo de descarga e carga da bateria.

Para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 2.000 ppm de tântalo, a descarga apresentou capacidade gravimétrica média de 282,8 mAh.g^{-1} NTO em primeiro ciclo e 274,3 mAh.g^{-1} NTO para o segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica foi de 3,0% do primeiro para o segundo ciclo de descarga. Já a capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, foi de 274,3 mAh.g^{-1} NTO em primeiro ciclo e 270,4 mAh.g^{-1} NTO em segundo ciclo, a redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 1,4%, com e eficiência coulombica no primeiro ciclo foi de 97,0% contra 98,6% em segundo ciclo.

Finalmente, para a bateria com o TiNb_2O_7 contaminado com 20.000 ppm de tântalo, a descarga apresentou capacidade gravimétrica média de 276,7 mAh.g^{-1} NTO em primeiro ciclo e 270,9 mAh.g^{-1} NTO para o segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica entre o primeiro e o segundo ciclo, foi de 2,1%. A capacidade gravimétrica média no carregamento da bateria, com a presença de 20.000 ppm de ferro foi de 270,4 mAh.g^{-1} NTO em primeiro ciclo e 268,4 mAh.g^{-1} NTO, no segundo ciclo. A redução de capacidade gravimétrica no carregamento entre o primeiro e segundo ciclo foi de apenas 0,7%. A Eficiência Coulombica no primeiro ciclo foi de 97,7% contra 99,0% em segundo ciclo.

Nas imagens da figura 82, podemos encontrar os resultados das medições de formação ou envelhecimento em forma gráfica. As medições obtidas, mostraram curvas de descarga e carga uniformes, sem variações ou picos significativos, para o primeiro e segundo ciclo de descarga e carga.

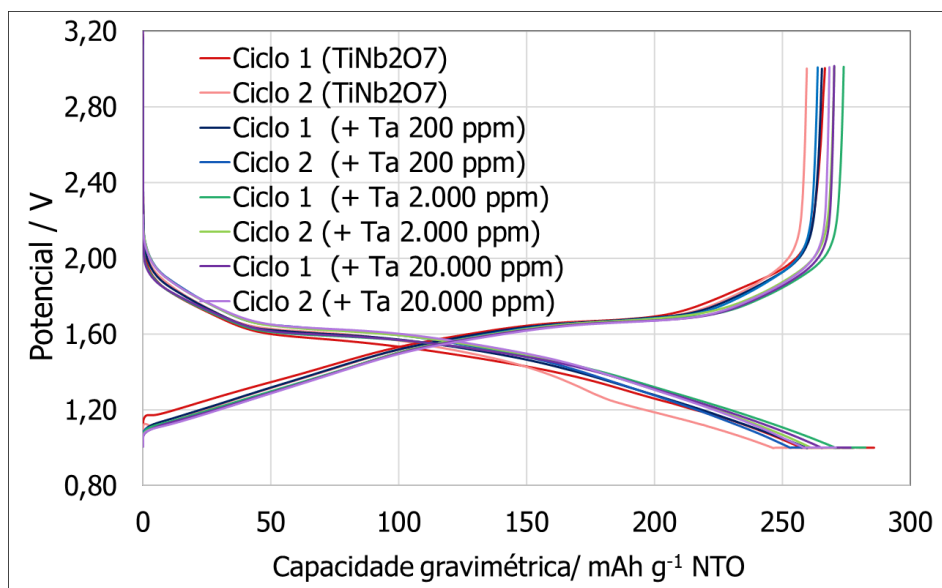
Figura 82: Capacidade de carga e descarga em 1° e 2° ciclo, da célula utilizando o TiNb_2O_7 com a presença de tântalo de: figura a) 200 ppm, figura b) 2.000 ppm e figura c) 20.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 83, podemos observar a evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo na bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 com diferentes adições de tântalo. A partir dos resultados obtidos, podemos concluir que a presença do tântalo, em todas as dosagens estudadas neste trabalho, não prejudicou a capacidade gravimétrica da bateria. Em todos os casos, as baterias de TiNb_2O_7 com a presença do tântalo, apresentou capacidades gravimétrica ligeiramente superiores, em ambos os ciclos testados, quando comparado com a bateria de TiNb_2O_7 de alta pureza de fase.

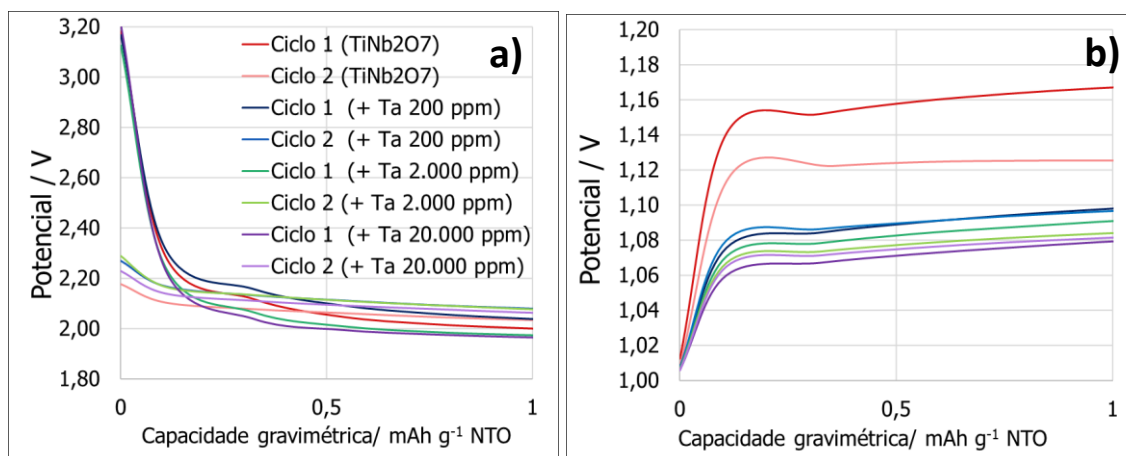
Figura 83: Evolução comparativa da capacidade gravimétrica entre o primeiro e segundo ciclo da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza e o TiNb_2O_7 contendo diferentes adições de tântalo.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 84a, podemos observar que as baterias com o TiNb_2O_7 de alta pureza, bem como as baterias que receberam dosagens de tântalo, acima de 2.000 ppm, apresentaram início de descargas em potenciais na ordem de 2,3V, frente a 3,2V nas demais baterias testadas. Enquanto na etapa de carga, os resultados obtidos com o TiNb_2O_7 em fase pura, atinge maiores potenciais em capacidade até 1,0 mAh.g^{-1} NTO, como pode ser observado na figura 84b.

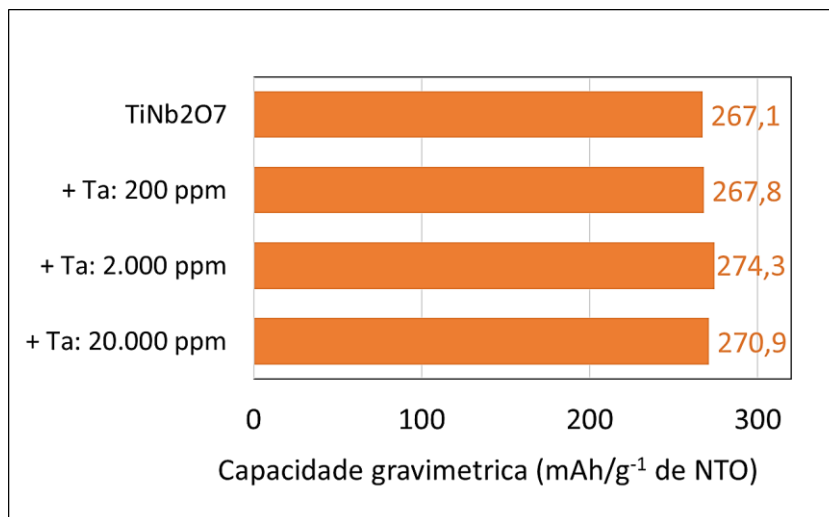
Figura 84: Potencial no início de descarregamento (figura a) e carregamento da bateria (figura b), com a presença do tântalo.



Fonte: Autor (2022).

Os resultados das medições de capacidade gravimétrica obtido em segundo ciclo na etapa de descarga da bateria, com o uso do TiNb_2O_7 , com a presença do tântalo, mostrado na figura 85, indica que o tântalo não prejudica a capacidade gravimétrica de descarga das baterias. Em todas as medições realizadas, os resultados mostraram capacidades gravimétricas superiores, quando comparado com o TiNb_2O_7 , de alta pureza. Segundo os resultados obtidos, a dosagem de 2.000 ppm de tântalo, foi a medição que apresentou melhor o resultado, 2,7% superior (+7,2 mAh.g⁻¹ de NTO), ao TiNb_2O_7 de alta pureza.

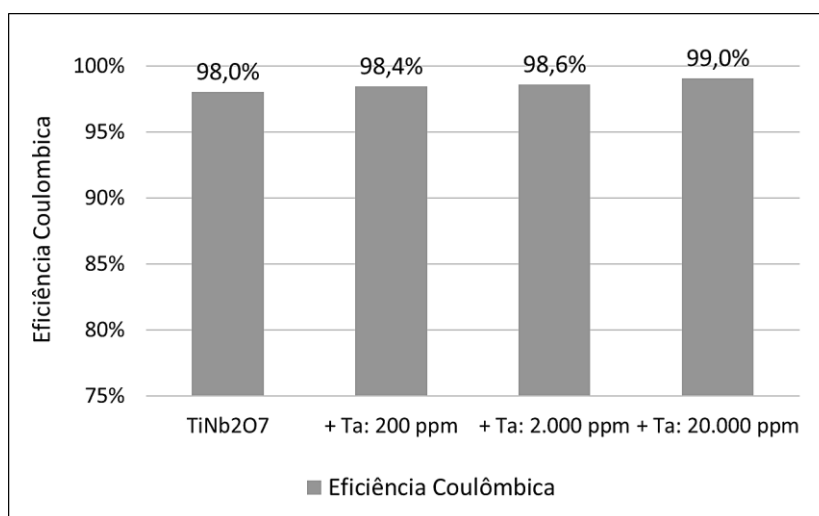
Figura 85: Medição da capacidade gravimétrica de descarga da bateria, em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 , com diferentes concentrações de tântalo.



Fonte: Autor (2022).

Da mesma forma que a presença do tântalo, no TiNb_2O_7 , apresentou capacidades gravimétrica superiores em segundo ciclo, os resultados, também mostraram o aumento da eficiência coulombica, com o aumento da presença do tântalo no TiNb_2O_7 , como podemos observar na figura 86. A maior presença do tântalo, mostrou aumento de até 1,0 ponto percentual na Eficiência Coulombica, quando comparado com os resultados obtidos com a bateria contendo o TiNb_2O_7 de alta pureza de fase.

Figura 86: Medição Eficiência Coulombica da descarga e carga da bateria em segundo ciclo, com o uso do TiNb_2O_7 contaminado diferentes concentrações de tântalo.



Fonte: Autor (2022).

5.4. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA BATERIA COM USO DOS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS, COMO MATERIAL ANÓDICO, QUANTO A CICLAGEM OU ESTABILIDADE.

A avaliação eletroquímica de ciclagem ou estabilidade da bateria com o uso dos óxidos mistos como material anódico, foi realizada na estação de carga-descarga de baterias Toscat 3100. Durante a etapa de descarga da bateria, a corrente aplicada foi de 250 mA/g, com leituras do potencial a cada 10 segundos, até se atingir a potencial limite de 1,0 V. Em seguida, este mesmo potencial é aplicado, com leituras de corrente a cada 10 segundos, até se atingir a corrente limite. Na etapa de carga, foi aplicada uma corrente de 275 mA/g, sendo realizadas leituras do potencial a cada 10 segundos, até se atingir o potencial limite de 3,0 V. As correntes aplicadas são referentes a dados experimentais, para taxa de carga de 1C (1 hora).

As medições denominadas ciclagem ou estabilidade da célula ou baterias, tem como objetivo a avaliar o comportamento da capacidade gravimétrica da bateria em diversos números de ciclos de descargas e cargas. A avaliação da ciclagem ou estabilidade, foi realizada com 60 ciclos e em taxas de cargas e descargas, 1C, ou seja, de em apenas 60 minutos por ciclo.

A medição da estabilidade da bateria, é muito importante, já que a busca de novas tecnologia para as baterias, não contempla apenas altas densidade energética, segurança e o

carregamento rápido, mas sim a estabilidade da bateria, por longos períodos de vida útil. Durante a primeira carga das baterias, rachaduras do material ativo se formam e são preenchidas pelo eletrólito líquido que se distribui dentro das partículas secundárias. Isso melhora a difusão química do lítio e a cinética de transferência de carga, aumentando a área de superfície eletroquimicamente ativa, reduzindo o tamanho efetivo das partículas. Contudo, se efeito for muito expressivo, devido à presença de altas quantidades de partículas secundárias, a rachadura ou quebra das partículas secundárias podem melhorar a carga inicial, no entanto expõe a face das partículas quebradas, sem o devido recobrimento com os materiais ativos, resultando na degradação precoce das baterias, ou seja, menor estabilidade da bateria (Ruess, 2020).

5.4.1. AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O TiNb_2O_7 SEM ADIÇÃO DE IMPUREZA.

Na tabela 21, podemos observar as capacidades gravimétricas de cargas e descarga da bateria, nas medidas realizadas na velocidade de 1C.

Os resultados obtidos quanto a descarga da bateria, indicam a redução de capacidade gravimétrica de $52,1 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO (22,0%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de $77,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO (32,7%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de $110,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO (42,5%), no 43º ciclo a redução foi de $121,5 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO (51,3%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu $137,1 \text{ mAh.g}^{-1}$ NTO (57,9%).

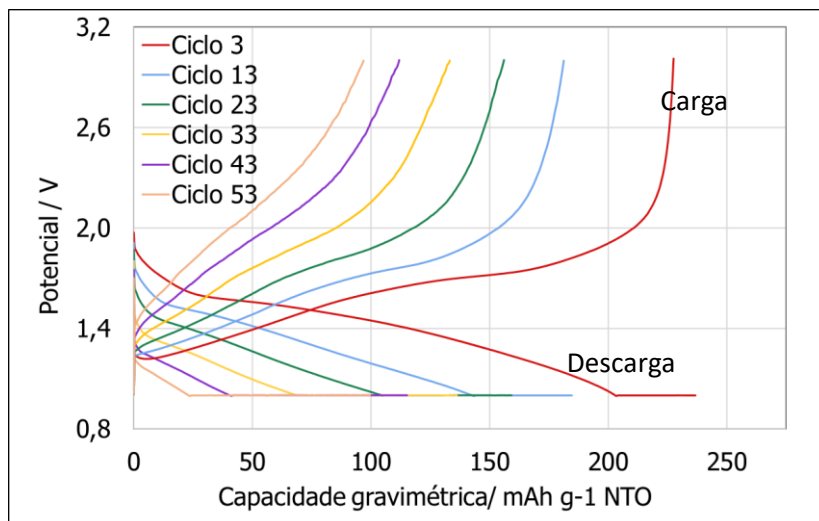
Tabela 21: Leituras das capacidades gravimétricas (1C), nos ciclos 3, 13, 23, 33, 43 e 53.

	Ciclo (Nº)	3	13	23	33	43	53
TiNb ₂ O ₇	Descarga (mAh.g ⁻¹ NTO)	236,7	184,6	159,2	136,2	115,2	99,6
	Carga (mAh.g ⁻¹ NTO)	227,5	181,2	156,0	133,2	111,8	96,8
	Eficiência Coulômbica	96,1%	98,2%	98,0%	97,8%	97,0%	97,2%

Fonte: Autor (2022).

Na figura 87, podemos observar a evolução de forma gráfica, da capacidade gravimétrica da bateria, em 53 ciclos, com a aplicação do TiNb_2O_7 como material anódico, com taxa de carga e descarga em 1C.

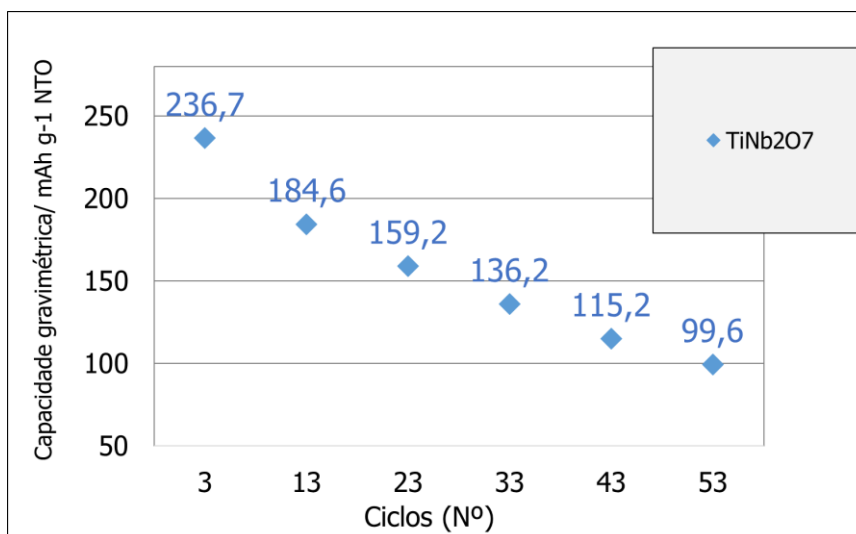
Figura 87: Evolução, da capacidade gravimétrica das baterias com o TiNb_2O_7 como material anódico, com taxa de carga e descarga em 1C.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 88, podemos observar de forma gráfica a redução da capacidade gravimétrica da bateria com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, onde a redução de capacidade gravimétrica na descarga da bateria foi de $137 \text{ mAh.g}^{-1} \text{ NTO}$, 57,9% inferior a capacidade de descarga medida no 3º ciclo ($236,7 \text{ mAh.g}^{-1} \text{ NTO}$).

Figura 88: Redução da capacidade gravimétrica de descarga da bateria com TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, com taxa de carga e descarga em 1C.



Fonte: Autor (2022).

5.4.2. AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FERRO.

Na tabela 22, podemos observar as capacidades gravimétricas médias de descargas e cargas da bateria, nas medidas realizadas na velocidade de 1C, com a presença das variadas quantidades de ferro.

Tabela 22: Resultados obtidos nas medições de ciclagem nas baterias de TiNb_2O_7 , com a presença do ferro, em velocidade de 1C.

	Ciclo (Nº)	3	13	23	33	43	53
+Fe: 200 ppm	Descarga (mAh.g ⁻¹ NTO)	261,3	225,5	206,0	190,4	178,4	168,5
	Carga (mAh.g ⁻¹ NTO)	252,6	210,3	186,4	163,2	144,7	128,7
	Eficiência Coulômbica	96,7%	93,3%	90,5%	85,7%	81,1%	76,4%
+Fe: 2.000 ppm	Descarga (mAh.g ⁻¹ NTO)	267,6	218,4	197,2	182,8	171,5	159,4
	Carga (mAh.g ⁻¹ NTO)	255,4	200,7	176,6	156,8	138,1	122,3
	Eficiência Coulômbica	95,4%	91,9%	89,6%	85,8%	80,5%	76,7%
+Fe: 20.000 ppm	Descarga (mAh.g ⁻¹ NTO)	251,9	182,2	152,5	133,1	120,2	111,1
	Carga (mAh.g ⁻¹ NTO)	230,9	148,2	116,5	95,0	80,5	69,2
	Eficiência Coulômbica	91,7%	81,3%	76,4%	71,4%	67,0%	62,3%

Fonte: Autor (2022).

Os resultados de descarga da bateria, com presença de 200 ppm de ferro, indicam a redução de capacidade gravimétrica de 35,8 mAh.g⁻¹ NTO (13,7%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 55,3 mAh.g⁻¹ NTO (21,2%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 70,9 mAh.g⁻¹ NTO (27,1%), no 43º ciclo a redução foi de 82,9 mAh.g⁻¹ NTO (31,7%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 92,8 mAh.g⁻¹ NTO (35,5%).

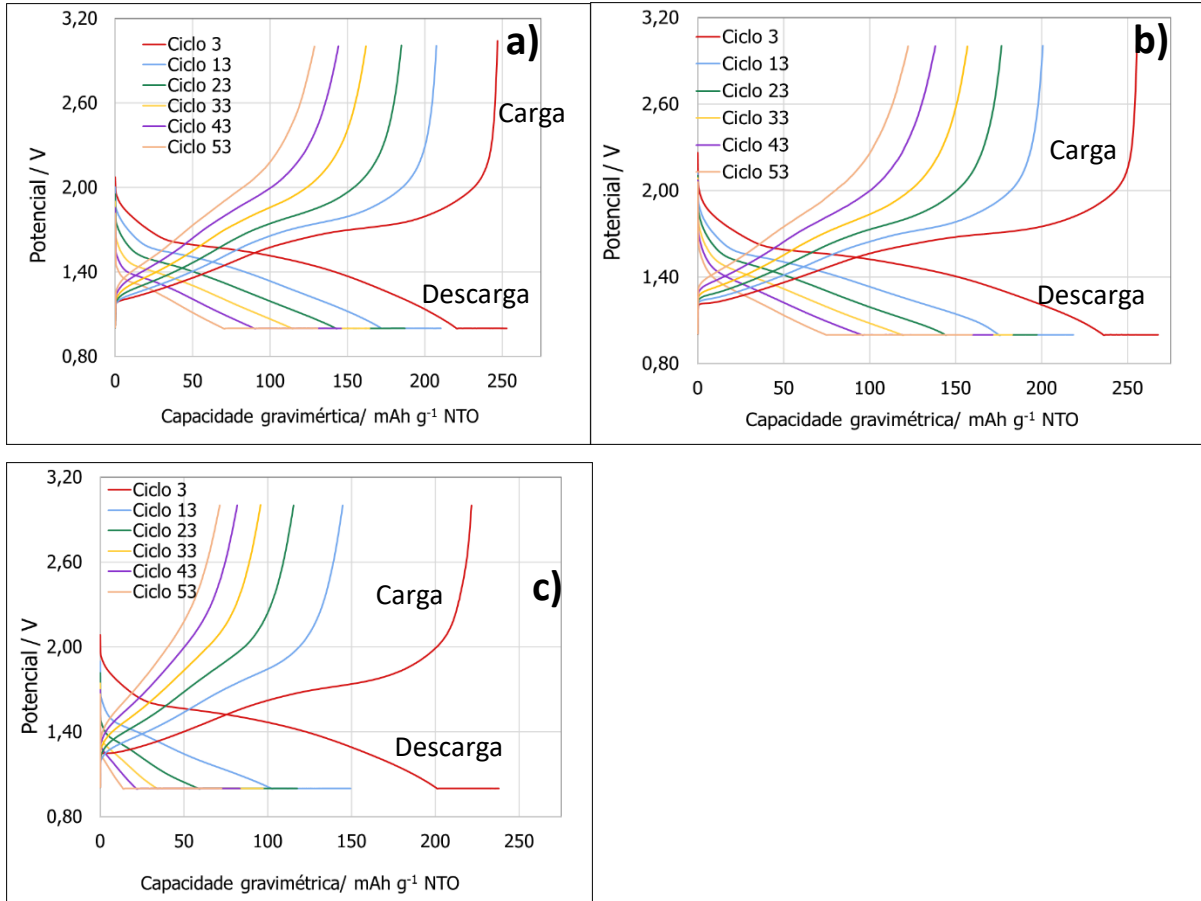
Para os resultados de descarga da bateria, com presença de 2.000 ppm de ferro, a redução de capacidade gravimétrica foi de 49,2 mAh.g⁻¹ NTO (18,4%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 70,4 mAh.g⁻¹ NTO (26,3%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 84,8 mAh.g⁻¹ NTO (31,7%), no 43º ciclo a redução foi de 96,1 mAh.g⁻¹ NTO (35,9%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 108,2 mAh.g⁻¹ NTO (40,4%).

Os resultados com a presença de 20.000 ppm de ferro no TiNb₂O₇, nos mostram que a redução de capacidade gravimétrica foi de 69,7 mAh.g⁻¹ NTO (27,7%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 99,4 mAh.g⁻¹ NTO (39,5%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 118,8 mAh.g⁻¹ NTO (47,2%), no 43º ciclo a redução foi de 131,7 mAh.g⁻¹ NTO (52,3%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 140,8 mAh.g⁻¹ NTO (55,9%).

A presença do ferro resultou na redução significativa da eficiência Coulômbica da bateria. A eficiência reduziu com o aumento do número de ciclos, combinado com o aumento da presença do ferro no material anódico, mostrando que o Fe interfere na estabilidade da bateria. Para o entendimento desse fenômeno, estudos adicionais, principalmente nas etapas de preparação do eletrodos são recomendados, já que podem estar relacionados ao efeito de aglomeração das partículas do óxido misto sintetizados.

Nas imagens da figura 89, podemos observar a evolução de forma gráfica, da capacidade gravimétrica das cargas e descargas das baterias com a aplicação do TiNb₂O₇ com a presença do ferro, nas ordens de: a) 200 ppm, b) 2.000 ppm e c) 20.000 ppm, no material anódico, em baterias tipo moeda, em taxa de carregamento em 1C.

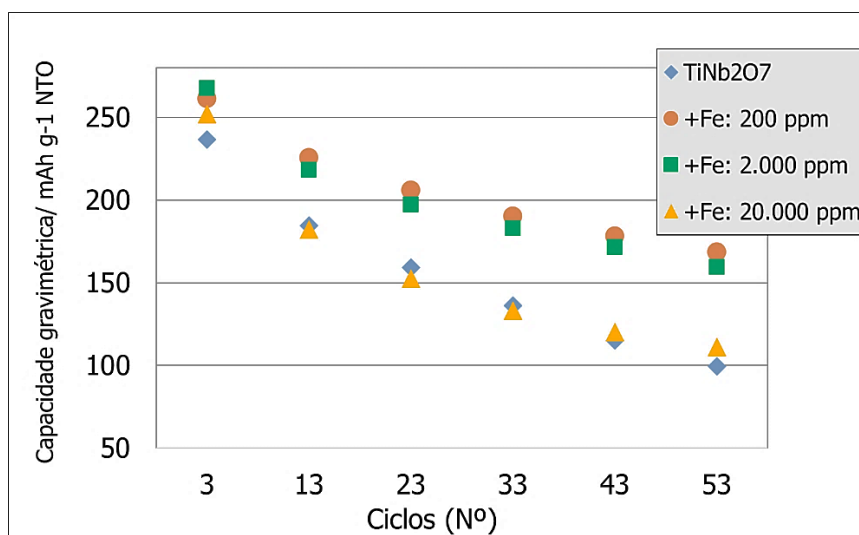
Figura 89: Evolução de forma gráfica, da capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do ferro de 200 ppm (a), 2.000 ppm (b) e 20.000 ppm (c) em taxa de 1C.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 90, podemos observar de forma gráfica a redução gradativa da capacidade gravimétrica da bateria com o uso do TiNb_2O_7 com a presença do ferro. Podemos notar também que a presença do ferro até 2.000 ppm, promoveu melhora da capacidade gravimétrica de descarga da bateria em todos os 53 ciclos medidos com a taxa de carga de 1C, quando comparados com os resultados obtidos do uso do TiNb_2O_7 de alta pureza. Os resultados com a presença de 20.000 ppm de ferro no material anódico apresentou resultados similares os obtidos com o TiNb_2O_7 sem a presença do ferro.

Figura 90: Redução da capacidade gravimétrica da bateria com o uso do TiNb_2O_7 com a presença do ferro.



Fonte: Autor (2022).

5.4.3. AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O ÓXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO POTÁSSIO.

Na tabela 23, podemos observar as capacidades gravimétricas médias de descargas e cargas da bateria, nas medidas realizadas na velocidade de 1C, com a presença das variadas quantidades de potássio.

Tabela 23: Resultados obtidos nas medições de ciclagem nas baterias de TiNb_2O_7 , com a presença do potássio, em velocidade de 1C.

	Ciclo (Nº)	3	13	23	33	43	53
+K: 600 ppm	Descarga (mAh.g ⁻¹ NTO)	259,3	222,9	201,2	183,4	167,1	149,5
	Carga (mAh.g ⁻¹ NTO)	245,0	197,1	169,3	145,3	124,1	106,9
	Eficiência Coulômbica	94,5%	88,4%	84,1%	79,2%	74,3%	71,5%
+K: 6.000 ppm	Descarga (mAh.g ⁻¹ NTO)	237,4	212,1	197,4	182,7	167,5	151,2
	Carga (mAh.g ⁻¹ NTO)	232,4	209,8	195,6	181,0	165,5	149,6
	Eficiência Coulômbica	97,9%	98,9%	99,1%	99,1%	98,8%	98,9%

Fonte: Autor (2022).

Os resultados de descarga da bateria, com presença de 600 ppm de potássio, indicam a redução de capacidade gravimétrica de 36,4 mAh.g⁻¹ NTO (14,0%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 58,1 mAh.g⁻¹ NTO (22,4%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 75,9 mAh.g⁻¹ NTO (29,3%), no 43º ciclo a redução foi de 92,2 mAh.g⁻¹ NTO (35,6%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 109,8 mAh.g⁻¹ NTO (42,3%).

Para os resultados de descarga da bateria, com presença de 6.000 ppm de potássio, a redução de capacidade gravimétrica foi de 25,3 mAh.g⁻¹ NTO (10,7%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 41,8 mAh.g⁻¹ NTO (17,6%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 54,7 mAh.g⁻¹ NTO (23,0%), no 43º ciclo a redução foi de 69,9 mAh.g⁻¹ NTO (29,4%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 86,2 mAh.g⁻¹ NTO (36,3%).

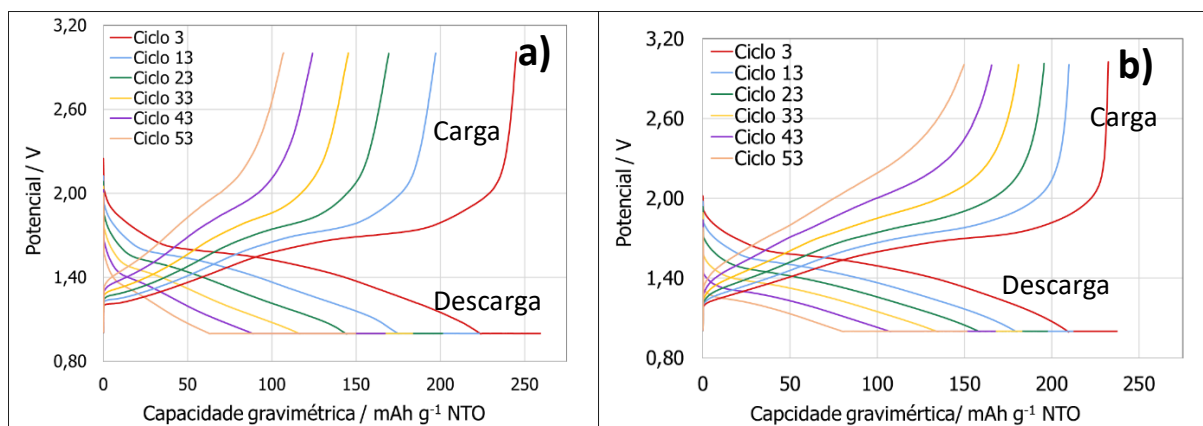
A presença do potássio em 600 ppm, resultou na redução da eficiência Coulômbica da bateria, atingindo valores de 71,5% no 53º ciclo. Para o entendimento desse fenômeno, estudos

adicionais nas etapas de preparação dos eletrodos são recomendados, já que podem estar relacionados ao efeito de aglomeração severa das partículas do óxido misto sintetizados. A eficiência Coulômbica da bateria com o uso do oxido misto com 6.000 ppm de potássio, mostrou eficiência coulombica na ordem de 99%, a melhoria da eficiência, foi atribuída a necessidade desaglomeração severa do material ativo, durante a montagem do eletrodo, resultado do oxido misto aglomerado e de maior dureza, obtido com as maiores quantidades de potássio.

O material obtido, com adição de 60.000 ppm de potássio, não foi submetido a medições eletroquímicas, já que foi considerado desclassificado como material anódico.

Na figura 91, podemos observar a evolução de forma gráfica, da capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do potássio, nas ordens de: a) 600 ppm e b) 6.000 ppm, como material anódico, em baterias tipo moeda, em taxa de carga e descarga em 1C.

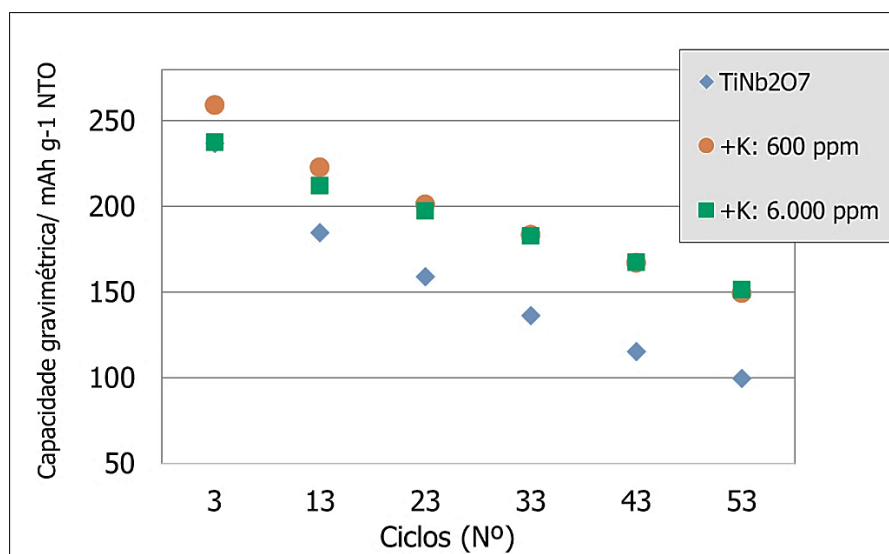
Figura 91: Evolução da capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do potássio, nas ordens de: a) 600 ppm e b) 6.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 92, podemos observar de forma gráfica a redução gradativa da capacidade gravimétrica da bateria com o uso do TiNb_2O_7 com a presença do potássio. Podemos notar também que a presença do potássio até 6.000 ppm, mostrou capacidades gravimétricas de descarga da bateria superiores aos resultados obtidos como o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, quando submetida a taxa de carregamento de 1C.

Figura 92: Evolução da capacidade gravimétrica da bateria com a presença do potássio em diversos ciclos de descarga, a partir do carregamento em 1C.



Fonte: Autor (2022).

5.4.4. AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FÓSFORO.

Na tabela 24, podemos observar as capacidades gravimétricas médias de descargas e cargas da bateria, nas medidas realizadas na velocidade de 1C, com a presença das variadas quantidades de fósforo.

Os resultados de descarga da bateria, com presença de 200 ppm de fósforo, indicam a redução de capacidade gravimétrica de 49,8 mAh.g⁻¹ NTO (19,8%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 74,6 mAh.g⁻¹ NTO (29,7%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 96,0 mAh.g⁻¹ NTO (38,2%), no 43º ciclo a redução foi de 116,2 mAh.g⁻¹ NTO (46,3%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 135,3 mAh.g⁻¹ NTO (53,9%).

Para os resultados de descarga da bateria, com presença de 2.000 ppm de fósforo, a redução de capacidade gravimétrica foi de 48,4 mAh.g⁻¹ NTO (19,6%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 73,9 mAh.g⁻¹ NTO (30,0%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 91,1 mAh.g⁻¹ NTO (37,0%), no 43º ciclo a redução foi de 108,1 mAh.g⁻¹ NTO (43,9%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 123,6 mAh.g⁻¹ NTO (50,2%).

Os resultados com a presença de 20.000 ppm de fósforo no TiNb_2O_7 , nos mostram que a redução de capacidade gravimétrica foi de 37,0 mAh.g^{-1} NTO (15,6%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 61,0 mAh.g^{-1} NTO (25,7%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 78,6 mAh.g^{-1} NTO (33,1%), no 43º ciclo a redução foi de 92,5 mAh.g^{-1} NTO (39,0%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 104,5 mAh.g^{-1} NTO (44,1%).

Tabela 24: Resultados obtidos nas medições de ciclagem nas baterias de TiNb_2O_7 , com a presença do fósforo, em velocidade de 1C.

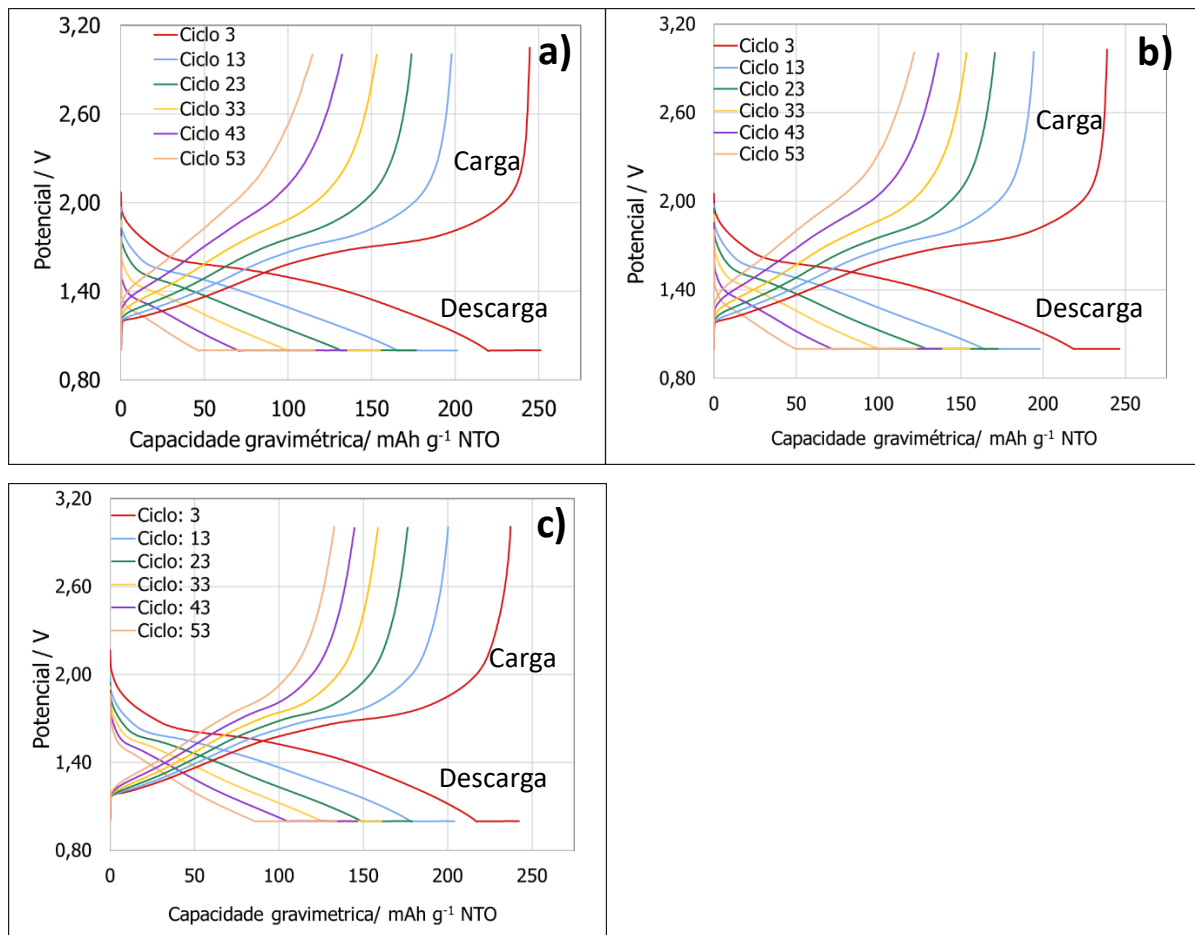
	Ciclo (Nº)	3	13	23	33	43	53
+P: 200 ppm	Descarga (mAh.g^{-1} NTO)	251,2	201,4	176,6	155,2	135,0	115,9
	Carga (mAh.g^{-1} NTO)	244,6	197,8	174,0	153,0	132,4	114,7
	Eficiência Coulômbica	97,4%	98,2%	98,5%	98,6%	98,1%	99,0%
+P: 2.000 ppm	Descarga (mAh.g^{-1} NTO)	246,4	198,0	172,5	155,3	138,3	122,8
	Carga (mAh.g^{-1} NTO)	238,8	194,3	170,6	153,5	136,4	121,6
	Eficiência Coulômbica	96,9%	98,1%	98,9%	98,8%	98,6%	99,0%
+P: 20.000 ppm	Descarga (mAh.g^{-1} NTO)	242,2	203,9	178,8	160,8	146,3	134,1
	Carga (mAh.g^{-1} NTO)	237,2	200,2	176,2	158,6	144,7	132,7
	Eficiência Coulômbica	97,9%	98,2%	98,5%	98,6%	98,9%	99,0%

Fonte: Autor (2022).

Nas imagens da figura 93, podemos observar a evolução de forma gráfica, da capacidade gravimétrica das cargas e descargas das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do

fósforo, nas ordens de: a) 200 ppm, b) 2.000 ppm e c) 20.000 ppm, no material anódico, em baterias tipo moeda, em taxa de carregamento em 1C.

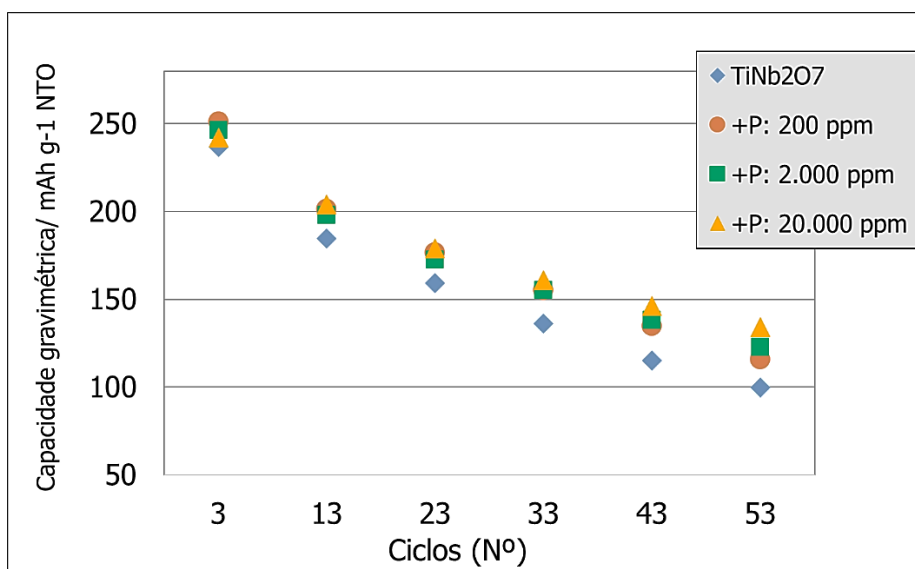
Figura 93: Evolução da capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do fósforo, nas ordens de: a) 200 ppm, b) 2.000 ppm e c) 20.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 94, podemos observar de forma gráfica a redução gradativa da capacidade gravimétrica da bateria com o uso do TiNb_2O_7 com a presença do fósforo. Podemos notar que que a presença do fósforo no material anódico, indicam a ligeira superioridade na capacidade gravimétrica, quando comparado com os resultados obtidos com a bateria que usava o TiNb_2O_7 de alta pureza. A partir do 33º ciclo, os resultados obtidos com a presença de 20.000 ppm de fósforo, foram ligeiramente superiores aos demais resultados obtidos nesta avaliação.

Figura 94: Capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do fósforo, em taxa de ciclagem em 1C.



Fonte: Autor (2022).

5.4.5. AVALIAÇÃO DA CICLAGEM OU ESTABILIDADE DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO TÂNTALO.

Na tabela 25, podemos observar as capacidades gravimétricas médias de descargas e cargas da bateria, nas medidas realizadas na velocidade de 1C, com a presença das variadas quantidades de tântalo.

Tabela 25: Resultados obtidos nas medições de ciclagem nas baterias de TiNb_2O_7 , com a presença do tântalo, em velocidade de 1C.

	Ciclo (Nº)	3	13	23	33	43	53
+Ta: 200 ppm	Descarga (mAh.g ⁻¹ NTO)	247,7	200,4	176,4	155,4	135,9	117,5
	Carga (mAh.g ⁻¹ NTO)	239,6	197,2	174,1	153,2	134,2	115,8
	Eficiência Coulômbica	96,7%	98,4%	98,7%	98,6%	98,7%	98,6%
+Ta: 2.000 ppm	Descarga (mAh.g ⁻¹ NTO)	256,3	197,5	165,6	139,8	118,2	100,2
	Carga (mAh.g ⁻¹ NTO)	248,1	193,2	161,6	136,1	115,4	97,7
	Eficiência Coulômbica	96,8%	97,8%	97,6%	97,4%	97,6%	97,5%
+Ta: 20.000 ppm	Descarga (mAh.g ⁻¹ NTO)	262,4	245,8	228,5	211,8	194,4	176,3
	Carga (mAh.g ⁻¹ NTO)	260,1	243,6	226,3	209,8	192,4	174,8
	Eficiência Coulômbica	99,1%	99,1%	99,0%	99,1%	99,0%	99,1%

Fonte: Autor (2022).

Os resultados de descarga da bateria, com presença de 200 ppm de tântalo, indicam a redução de capacidade gravimétrica de 47,3 mAh.g⁻¹ NTO (19,1%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 71,3 mAh.g⁻¹ NTO (28,8%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 92,3 mAh.g⁻¹ NTO (37,3%), no 43º ciclo a redução foi de 111,8 mAh.g⁻¹ NTO (45,1%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 130,2 mAh.g⁻¹ NTO (52,6%).

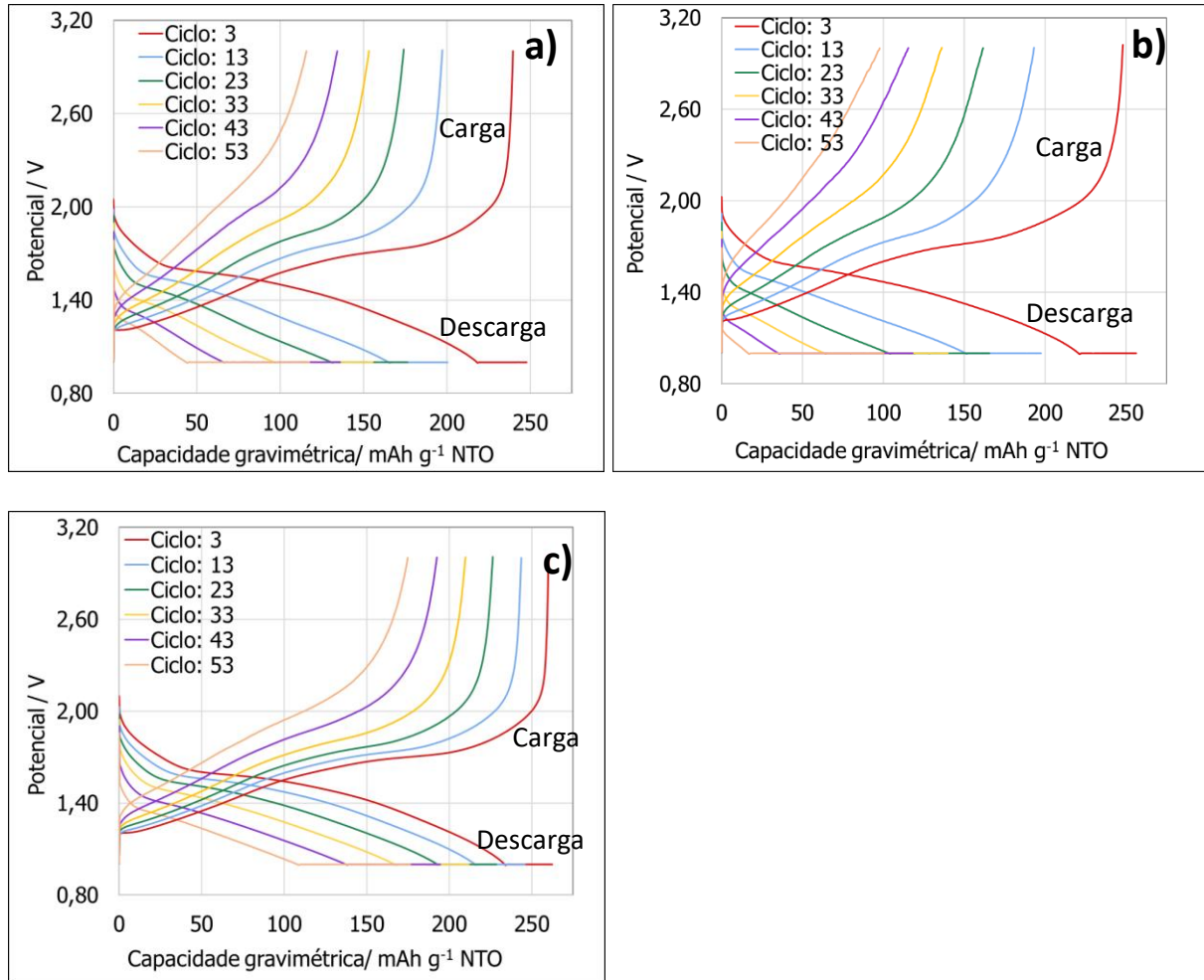
Para os resultados de descarga da bateria, com presença de 2.000 ppm de tântalo, a redução de capacidade gravimétrica foi de 58,8 mAh.g⁻¹ NTO (22,9%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 90,7 mAh.g⁻¹ NTO (35,4%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 116,5 mAh.g⁻¹ NTO (45,5%), no 43º ciclo a redução foi de 118,2 mAh.g⁻¹ NTO (53,9%) e

finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 156,1 mAh.g⁻¹ NTO (60,9%).

Os resultados com a presença de 20.000 ppm de tântalo no TiNb₂O₇, nos mostram que a redução de capacidade gravimétrica foi de 16,6 mAh.g⁻¹ NTO (6,3%) no 13º ciclo, no 23º ciclo, a redução acumulada foi de 33,9 mAh.g⁻¹ NTO (12,9%), no 33º ciclo a redução acumulada foi de 50,6 mAh.g⁻¹ NTO (19,3%), no 43º ciclo a redução foi de 68,0 mAh.g⁻¹ NTO (25,9%) e finalmente no 53º ciclo a redução acumulada na descarga da bateria atingiu 86,1 mAh.g⁻¹ NTO (32,8%).

Nas imagens da figura 95, podemos observar a evolução de forma gráfica, da capacidade gravimétrica das cargas e descargas das baterias com a aplicação do TiNb₂O₇ com a presença do tântalo, nas ordens de: a) 200 ppm, b) 2.000 ppm e c) 20.000 ppm, no material anódico, em baterias tipo moeda, em taxa de carregamento em 1C.

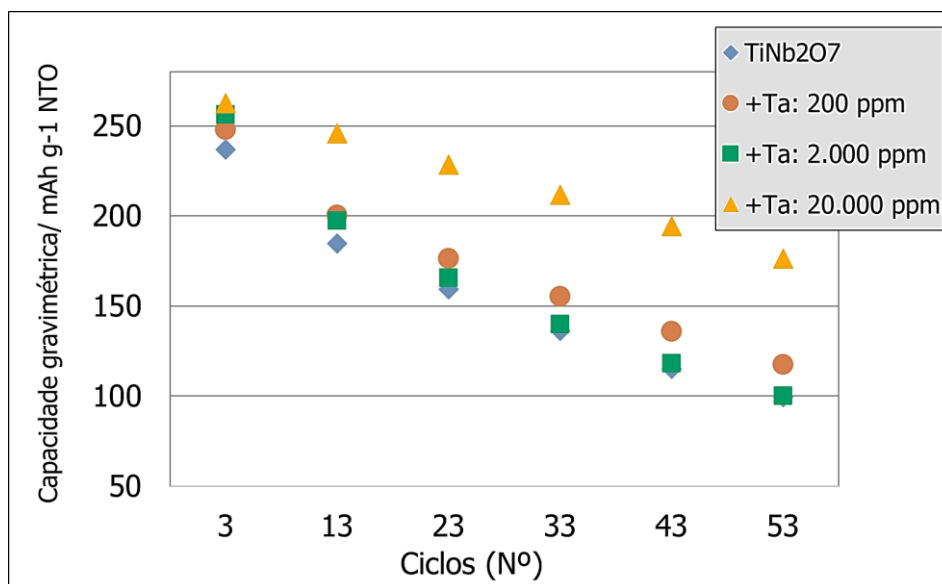
Figura 95: Evolução da capacidade gravimétrica das baterias com a aplicação do TiNb_2O_7 com a presença do tântalo, nas ordens de: a) 200 ppm, b) 2.000 ppm e c) 20.000 ppm, em taxa de ciclagem em 1C.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 96, podemos observar de forma gráfica a redução gradativa da capacidade gravimétrica da bateria com o uso do TiNb_2O_7 com a presença do tântalo. Podemos notar que a presença do tântalo no material anódico, na ordem de 20.000 ppm, indicam o aumento significativo da capacidade gravimétrica, portanto, maior retenção de energia, quando comparado com os resultados obtidos com a bateria de TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, em todos os ciclos medidos.

Figura 96: Capacidade gravimétrica das baterias com o TiNb_2O_7 com a presença do tântalo, em taxa de ciclagem em 1C.



Fonte: Autor (2022).

5.5. AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DA BATERIA COM USO DOS OXIDOS MISTOS SINTETIZADOS, COMO MATERIAL ANÓDICO, QUANTO A VELOCIDADES DE CARGA E DESCARGA.

A avaliação da bateria tipo moeda, com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, foi realizada em cinco diferentes velocidades de carregamento, para a avaliação preliminar da bateria, em diferentes velocidades de carga.

O intervalo de tempo para recarga de baterias é um fator preponderante para a maioria dos consumidores. Contudo, sabe-se que as altas correntes necessárias para acelerar o processo de carregamento reduzem a eficiência energética e causam a capacidade acelerada e o enfraquecimento da energia. Atenção especial é dada ao carregamento em baixa temperatura, devido a implicações de segurança, incluindo a influência potencial de carregamento rápido nas características de fuga térmica (Tomaszewska, 2019).

5.5.1. AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA DA BATERIA COM O COM O TiNb_2O_7 SEM ADIÇÃO DE IMPUREZA

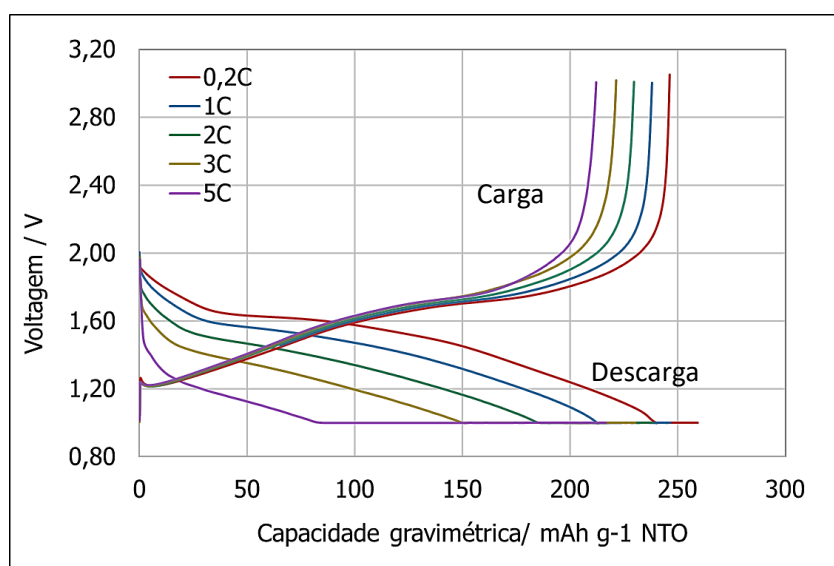
Na figura 97, podemos observar de forma gráfica que a evolução da capacidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, com o TiNb_2O_7 de alta pureza, foram uniformes, sem apresentar oscilações ou picos significativos, que podem mostrar problemas durante as medições. No entanto, nota-se a redução significativa da capacidade gravimétrica de descarga, quando carregada em velocidade de 5C.

Na tabela 26, podemos encontrar os resultados de capacidade gravimétrica em mAh/g^{-1} de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC).

As medições foram realizadas nas velocidades de cargas de:

- f) 0,2 C: corresponde na carga da bateria em 300 minutos;
- g) 1C: corresponde na carga da bateria em 60 minutos;
- h) 2C: corresponde na carga da bateria em 30 minutos;
- i) 3C: corresponde na carga da bateria em 20 minutos;
- j) 5C: corresponde na carga da bateria em 12 minutos.

Figura 97: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Tabela 26: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} .

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	259,3	254,5	261,4	258,4	2,87	$\pm 1,7$
	Cc	247,0	243,8	246,6	245,8	1,45	$\pm 0,8$
	EC	95%	96%	94%	95,1%	0,59%	$\pm 0,34\%$
1C	Cd	246,7	243,6	246,6	245,6	1,42	$\pm 0,8$
	Cc	238,7	235,5	238,4	237,5	1,45	$\pm 0,8$
	EC	96,8%	96,7%	96,7%	96,7%	0,04%	$\pm 0,02\%$
2C	Cd	238,8	235,7	238,6	237,7	1,39	$\pm 0,8$
	Cc	230,1	227,0	230,0	229,1	1,45	$\pm 0,8$
	EC	96,4%	96,3%	96,4%	96,4%	0,05%	$\pm 0,03\%$
3C	Cd	230,5	227,4	230,3	229,4	1,41	$\pm 0,8$
	Cc	221,7	218,7	221,8	220,7	1,41	$\pm 0,8$
	EC	96,2%	96,2%	96,3%	96,2%	0,05%	$\pm 0,03\%$
5C	Cd	216,2	219,5	216,6	217,4	1,46	$\pm 0,8$
	Cc	212,5	211,7	213,5	212,6	0,76	$\pm 0,4$
	EC	98,3%	96,5%	98,6%	97,8%	0,94%	$\pm 0,55\%$

Fonte: Autor (2022).

Os resultados médios mostrados na tabela 26, com as baterias utilizando o TiNb_2O_7 de alta pureza, apresentou eficiência coulombica (EC), acima de 95% em todas as velocidades de carga avaliadas neste trabalho. A maior eficiência Coulombica apresentada foi na carga mais rápida, de 5C (97,8%), já a menor eficiência apresentada foi na carga mais lenta de 0,2C (95,1%).

O uso da eficiência coulombica (CE) é uma ferramenta importante que fornece uma maneira de quantificar as reações paralelas que ocorrem dentro das células, à medida que químicas de bateria mais estáveis são desenvolvidas, as taxas de reações paralelas tornam-se menores e as diferenças na Eficiência Coulômbica entre as células com diferentes aditivos eletrolíticos tornam-se cada vez menores (Burns, 2013). Vários parâmetros podem afetar a medição da Eficiência Coulombica, dentre eles, a capacidade usada para o ciclo da bateria, que afeta muito os ciclos de estabilização e a Eficiência Coulômbica média. Uma maior capacidade de ciclagem leva a uma estabilização mais rápida do ânodo e uma Eficiência Coulombica média mais alta. (Adams, 2017), contudo para os resultados de custo-benefício mais atrativos, sugere-se maior

aprofundamento e aplicação de aferição do protocolo de determinação da Eficiência Coulombica média da bateria.

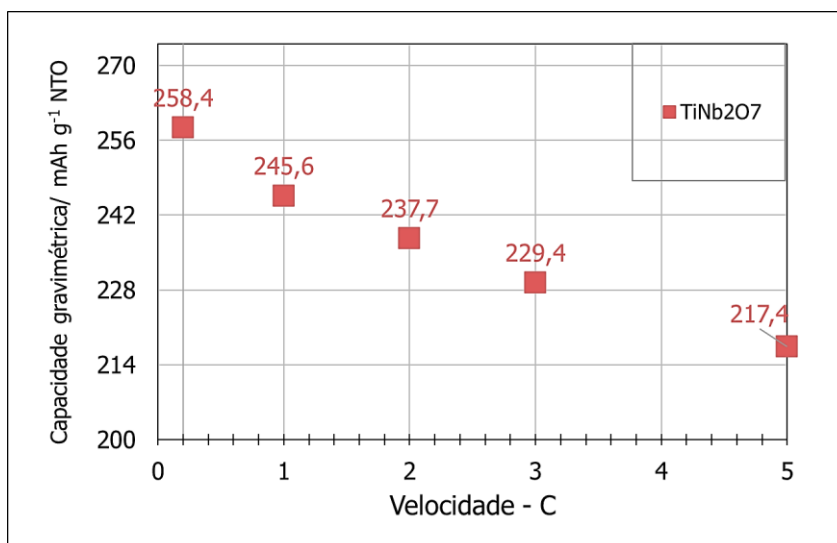
Alguns trabalhos, explicam que sempre a quantidade de energia que você obtém, será sempre menor do que o que é a energia inserida, ou seja, quanto maior a Eficiência Coulômbica, menor é a perda de elétrons e maior a vida útil da bateria (Jayathilake, 2018).

Na carga mais lenta aplicada na bateria (0,2C), a capacidade de descarga (Cd) foi de 258,4 mAh/ g⁻¹ de NTO. Quando a bateria foi carregada em 1C, a capacidade gravimétrica de descarga foi de 245,6 mAh/ g⁻¹ de NTO, 5% inferior a mesma bateria carregada mais lenta. A carga de 2C, mostrou resultado médio foi de 237,7 mAh/ g⁻¹ de NTO, 8,0% inferior aos resultados obtidos com a carga mais lenta de 0,2C. Já quando carregamos a bateria em 3C, a capacidade gravimétrica de descarga foi de 229,4 mAh/ g⁻¹ de NTO, 11,2% inferior quando comparados com a carga de 0,2C. Já a carga mais rápida que a bateria foi submetida, 5C, apresentou capacidade gravimétrica de descarga de 217,4 mAh/ g⁻¹ de NTO, 15,9% inferior quando comparados com a carga mais lenta de 0,2C.

Estudos científicos mostram resultados eletroquímicos em que a taxa de descarga de 0,1 C, foi de 200 mAh/g⁻¹ de TiNb₂O₇ com nanopartículas. Aumentando a taxa de descarga de 0,1 para 1, 3 e 5 C, resultou na diminuição da capacidade de 200 para 143, 90 e 64 mAh/g, respectivamente (Aghamohammadi, 2022). Portanto, os valores obtidos neste trabalho estão superiores aos citados em artigos científicos.

Na figura 98, podemos verificar de forma gráfica a redução da capacidade gravimétrica da bateria, com o aumento da velocidade de carregamento, atingindo retenção na descarga de 84,1%, no carregamento de 5C, quando comparado com a capacidade inicial medida em cada de 0,2C.

Figura 98: Comportamento da capacidade de descarga, da bateria com o TiNb_2O_7 de alta pureza, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

5.5.2. AVALIAÇÃO DA BATERIA COM O ÓXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FERRO, QUANTO A VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA.

Na tabela 27, podemos encontrar os resultados de capacidade gravimétrica em mAh/ g⁻¹ de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de cargas de 0,2C (300 minutos), 1C (60 minutos), 2C (30 minutos), 3C (20 minutos) e em 5C (12 minutos), na bateria com o uso do TiNb_2O_7 , com a inserção de 200 ppm de Ferro.

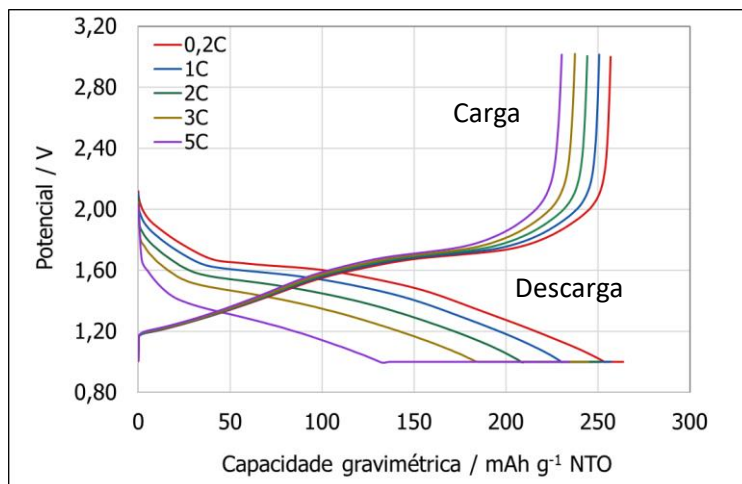
Tabela 27: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} .

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	263,5	264,9	263,8	264,1	0,79	$\pm 0,5$
	Cc	256,6	258,3	257,2	257,4	0,90	$\pm 0,5$
	EC	97%	98%	98%	97%	0,08%	$\pm 0,04\%$
1C	Cd	256,4	258,3	257,0	257,2	0,95	$\pm 0,6$
	Cc	250,2	252,2	251,0	251,1	1,03	$\pm 0,6$
	EC	97,6%	97,7%	97,7%	97,6%	0,05%	$\pm 0,03\%$
2C	Cd	250,7	252,6	251,1	251,5	1,02	$\pm 0,6$
	Cc	243,6	245,6	244,5	244,6	1,01	$\pm 0,6$
	EC	97,2%	97,2%	97,4%	97,3%	0,10%	$\pm 0,06\%$
3C	Cd	243,8	245,9	244,7	244,8	1,06	$\pm 0,6$
	Cc	237,0	239,1	237,8	238,0	1,04	$\pm 0,6$
	EC	97,2%	97,2%	97,2%	97,2%	0,02%	$\pm 0,01\%$
5C	Cd	232,8	236,4	234,3	234,5	1,80	$\pm 1,0$
	Cc	230,2	232,3	230,6	231,0	1,10	$\pm 0,6$
	EC	98,9%	98,3%	98,4%	98,5%	0,32%	$\pm 0,18\%$

Fonte: Autor (2022).

Na figura 99, podemos observar de forma gráfica a evolução da densidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, utilizando o TiNb_2O_7 com a presença de 200 ppm de ferro. Os resultados não apresentaram oscilações ou picos significativos, que podem indicar problemas durante as medições.

Figura 99: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Na tabela 28, encontramos os resultados obtidos da capacidade gravimétrica em mAh/g^{-1} de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de cargas de 0,2C, 1C, 2C, 3C e 5C de carga, na bateria com o uso do TiNb_2O_7 , com a inserção de 2.000 ppm de ferro.

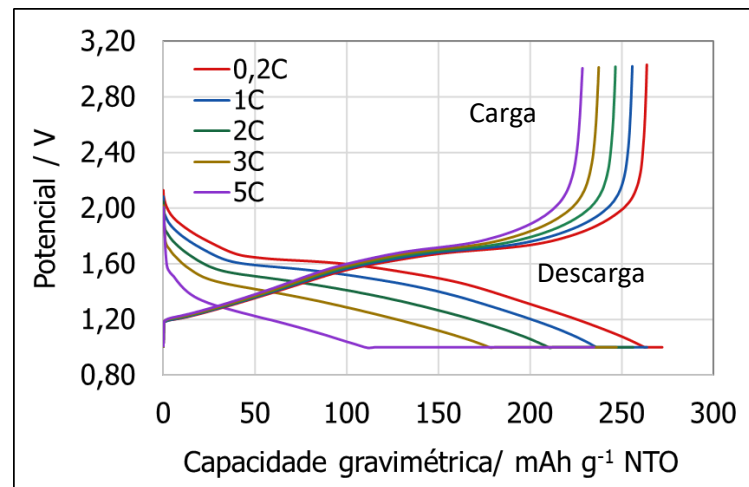
Na figura 100, podemos observar de forma gráfica a evolução da densidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, com o TiNb_2O_7 com a presença de 2.000 ppm de ferro. Os resultados não mostraram oscilações ou picos significativos, que podem mostrar problemas durante as medições.

Tabela 28: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} .

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	272,0	271,4	272,4	271,9	0,51	$\pm 0,3$
	Cc	264,0	263,5	264,6	264,0	0,55	$\pm 0,3$
	EC	97%	97%	97%	97%	0,04%	$\pm 0,02\%$
1C	Cd	263,7	263,1	264,5	263,8	0,70	$\pm 0,4$
	Cc	256,0	255,2	256,6	255,9	0,70	$\pm 0,4$
	EC	97,1%	97,0%	97,0%	97,0%	0,07%	$\pm 0,04\%$
2C	Cd	256,1	255,1	256,7	256,0	0,78	$\pm 0,5$
	Cc	246,8	246,0	247,5	246,8	0,74	$\pm 0,4$
	EC	96,4%	96,4%	96,4%	96,4%	0,02%	$\pm 0,01\%$
3C	Cd	247,0	246,2	247,8	247,0	0,81	$\pm 0,5$
	Cc	237,7	236,7	238,3	237,6	0,82	$\pm 0,5$
	EC	96,2%	96,1%	96,1%	96,2%	0,06%	$\pm 0,04\%$
5C	Cd	234,7	233,5	235,7	234,6	1,10	$\pm 0,6$
	Cc	228,9	227,7	229,6	228,7	0,97	$\pm 0,6$
	EC	97,5%	97,5%	97,4%	97,5%	0,05%	$\pm 0,03\%$

Fonte: Autor (2022).

Figura 100: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Na tabela 29, encontramos os resultados obtidos da capacidade gravimétrica em mAh g^{-1} de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de cargas de 0,2C, 1C, 2C, 3C e 5C de carga, na bateria com o uso do TiNb_2O_7 , com a inserção de 20.000 ppm de Ferro.

Na figura 101, podemos observar de forma gráfica a evolução da densidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, com o TiNb_2O_7 com a presença de 20.000 ppm de ferro.

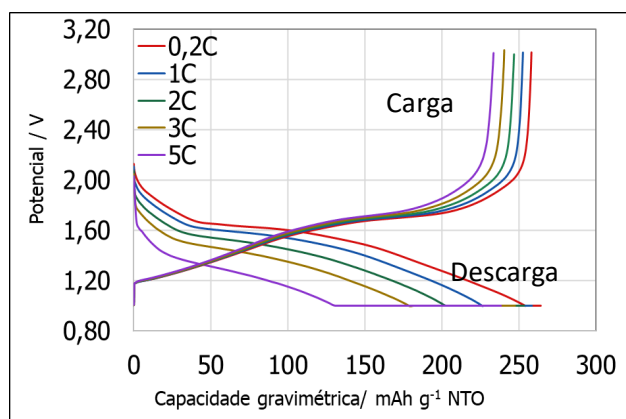
Os resultados obtidos não mostraram oscilações ou picos significativos, que podem mostrar problemas durante as medições.

Tabela 29: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} .

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	251,6	252,5	251,3	251,8	0,59	$\pm 0,3$
	Cc	240,1	240,5	239,8	240,1	0,38	$\pm 0,2$
	EC	95%	95%	95%	95%	0,08%	$\pm 0,04\%$
1C	Cd	245,8	246,5	245,0	245,8	0,78	$\pm 0,4$
	Cc	233,8	233,7	232,6	233,4	0,65	$\pm 0,4$
	EC	95,1%	94,8%	95,0%	95,0%	0,17%	$\pm 0,10\%$
2C	Cd	240,0	240,0	238,1	239,4	1,09	$\pm 0,6$
	Cc	225,5	224,3	223,3	224,4	1,09	$\pm 0,6$
	EC	94,0%	93,4%	93,8%	93,7%	0,27%	$\pm 0,16\%$
3C	Cd	230,4	229,7	227,8	229,3	1,33	$\pm 0,8$
	Cc	214,2	210,9	210,5	211,9	2,05	$\pm 1,2$
	EC	93,0%	91,8%	92,4%	92,4%	0,58%	$\pm 0,33\%$
5C	Cd	217,4	214,5	213,5	215,1	2,02	$\pm 1,2$
	Cc	200,1	195,4	196,3	197,3	2,50	$\pm 1,4$
	EC	92,1%	91,1%	92,0%	91,7%	0,53%	$\pm 0,30\%$

Fonte: Autor (2022).

Figura 101: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de Ferro, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.

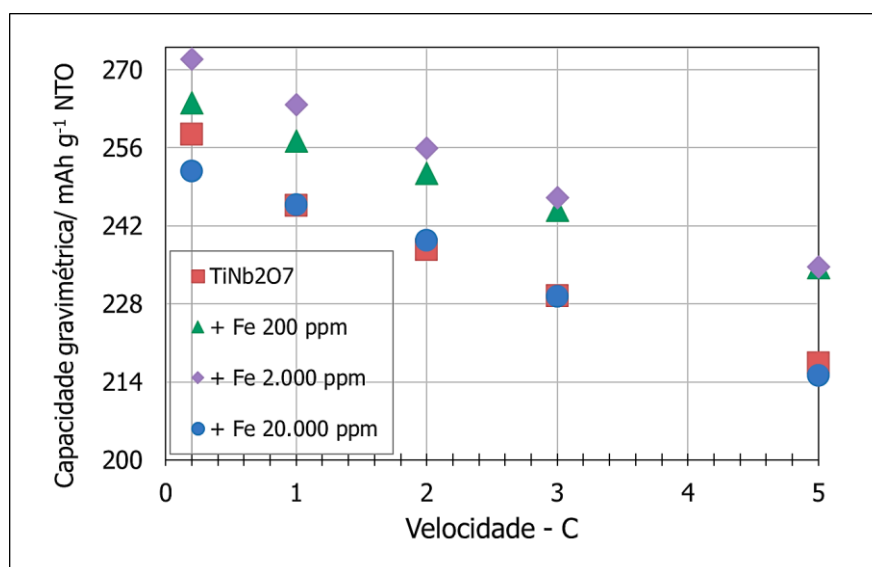


Fonte: Autor (2022).

Na figura 102, podemos observar de forma gráfica os resultados comparativos da capacidade gravimétrica da bateria com o uso do TiNb_2O_7 com a presença do ferro. Podemos observar que, a presença do ferro até 2.000 ppm, promoveu melhora da capacidade gravimétrica de descarga da bateria em todos as velocidades de carga e descarga aplicada neste trabalho, quando comparados com os resultados obtidos do uso do TiNb_2O_7 de alta pureza. Os resultados obtidos com a presença de 200 ppm de ferro, foram 7,9% superiores e o resultados obtidos com o NTO de alta pureza. Os resultados com a adição de 2.000 ppm de ferro, foram 17,2% superiores aos resultados obtidos com o NTO de alta pureza. Já a adição de 20.000 ppm de ferro no material anódico, mostrou resultados similares aos resultados obtidos com o TiNb_2O_7 de alta pureza em todas as velocidades de ciclos.

A heterogeneidade da morfologia das partículas, obtida com a presença de 20.000 ppm de ferro, no material anódico, pode ser a causa dos resultados inferiores obtidos nas medições das baterias, quando comparados com as menores adições de ferro no material anódico. As partículas maiores, normalmente atingem capacidades de carga mais baixas em maiores velocidades de cargas, sugerindo uma limitação pela difusão lenta de Li^+ . No entanto, partículas menores, resulta em áreas de superficiais mais altas e, portanto, a maiores perdas de capacidade durante a “formação”, bem como maiores taxas de reação com o eletrólito (Weiss, 2021).

Figura 102: Capacidades gravimétrica obtidas nas descargas das baterias, em diferentes velocidades de carga, com o uso do TiNb_2O_7 , com a inserção de diferentes quantidades de Ferro, durante a sua síntese.



Fonte: Autor (2022).

5.5.3. AVALIAÇÃO DA BATERIA COM O ÓXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO POTÁSSIO, QUANTO A VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA.

Na tabela 30, podemos encontrar os resultados de capacidade gravimétrica em mAh/ g⁻¹ de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de cargas de 0,2C (300 minutos), 1C (60 minutos), 2C (30 minutos), 3C (20 minutos) e em 5C (12 minutos) de carga, na bateria com o uso do TiNb₂O₇, com a inserção de 600 ppm de potássio.

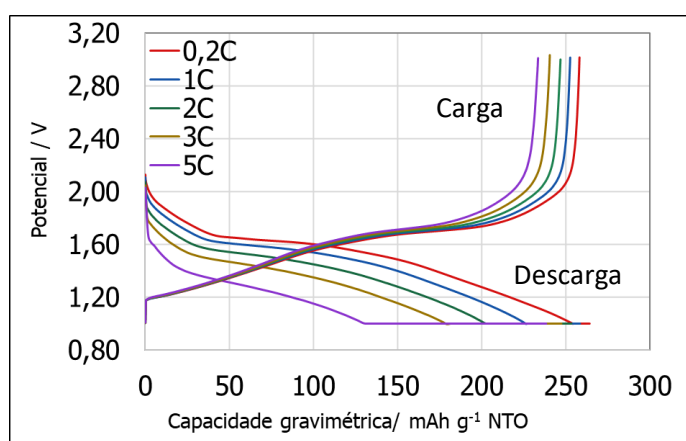
Tabela 30: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb₂O₇ com 600 ppm de Potássio, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g⁻¹.

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	264,2	264,8	261,9	263,7	1,52	±0,9
	Cc	258,5	259,6	252,3	256,8	3,94	±2,3
	EC	98%	98%	96%	97%	0,94%	±0,54%
1C	Cd	258,5	259,2	252,2	256,6	3,82	±2,2
	Cc	253,0	254,3	247,8	251,7	3,41	±2,0
	EC	97,9%	98,1%	98,3%	98,1%	0,19%	±0,11%
2C	Cd	253,3	254,1	247,8	251,7	3,41	±2,0
	Cc	247,2	248,4	242,6	246,1	3,06	±1,8
	EC	97,6%	97,8%	97,9%	97,8%	0,16%	±0,09%
3C	Cd	247,4	248,5	243,0	246,3	2,92	±1,7
	Cc	240,8	242,6	237,5	240,3	2,57	±1,5
	EC	97,3%	97,6%	97,8%	97,6%	0,22%	±0,12%
5C	Cd	238,3	240,1	234,9	237,8	2,63	±1,5
	Cc	233,8	236,0	231,7	233,8	2,18	±1,3
	EC	98,1%	98,3%	98,6%	98,4%	0,26%	±0,15%

Fonte: Autor (2022).

Na figura 103, podemos observar de forma gráfica que a evolução da densidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, com o TiNb_2O_7 com a presença de 600 ppm de potássio.

Figura 103: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 600 ppm de Potássio, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Na tabela 31, podemos encontrar os resultados de capacidade gravimétrica em mAh/g de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de cargas de 0,2C (300 minutos), 1C (60 minutos), 2C (30 minutos), 3C (20 minutos) e em 5C (12 minutos) de carga, na bateria com o uso do TiNb_2O_7 , com a inserção de 6.000 ppm de potássio.

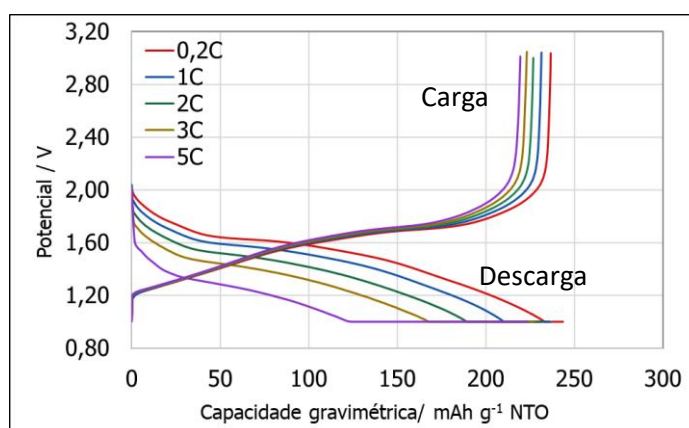
Na figura 104, podemos observar de forma gráfica que a evolução da densidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, com o TiNb_2O_7 com a presença de 6.000 ppm de potássio, sem apresentar oscilações ou picos significativos, que podem mostrar problemas durante as medições.

Tabela 31: Medições da capacidade da bateria com o TiNb_2O_7 com 6.000 ppm de Potássio, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} .

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	240,9	244,7	243,5	243,0	1,92	$\pm 1,1$
	Cc	236,5	237,8	236,9	237,1	0,63	$\pm 0,4$
	EC	98%	97%	97%	98%	0,55%	$\pm 0,31\%$
1C	Cd	235,6	237,3	236,3	236,4	0,85	$\pm 0,5$
	Cc	231,2	232,3	231,6	231,7	0,58	$\pm 0,3$
	EC	98,1%	97,9%	98,0%	98,0%	0,11%	$\pm 0,06\%$
2C	Cd	231,0	232,6	231,7	231,8	0,78	$\pm 0,4$
	Cc	226,8	227,7	227,1	227,2	0,47	$\pm 0,3$
	EC	98,2%	97,9%	98,0%	98,0%	0,14%	$\pm 0,08\%$
3C	Cd	226,8	228,3	227,3	227,5	0,73	$\pm 0,4$
	Cc	223,1	223,7	223,4	223,4	0,33	$\pm 0,2$
	EC	98,3%	98,0%	98,3%	98,2%	0,18%	$\pm 0,10\%$
5C	Cd	223,1	224,1	223,5	223,5	0,47	$\pm 0,3$
	Cc	219,4	220,0	219,4	219,6	0,39	$\pm 0,2$
	EC	98,3%	98,2%	98,2%	98,2%	0,08%	$\pm 0,04\%$

Fonte: Autor (2022).

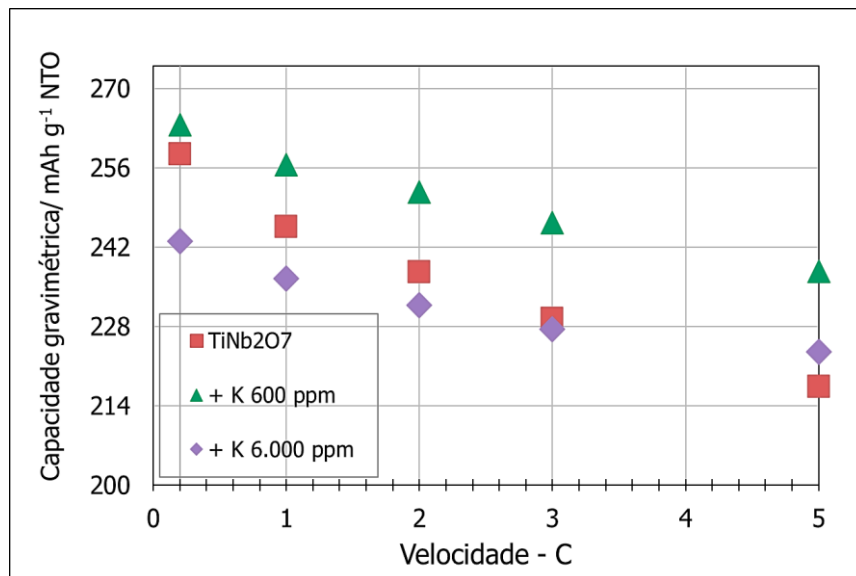
Figura 104: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 6.000 ppm de Potássio, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 105, podemos observar de forma gráfica os resultados comparativos da capacidade gravimétrica da bateria com o uso do TiNb_2O_7 com a presença do potássio. Podemos observar que em todos as velocidades de cargas aplicadas, o material anódico com a presença de 600 ppm de potássio, apresentou maior retenção de energia quando comparado com os resultados obtidos com o material anódico de alta pureza de fase. Os resultados em 5C, foram 2,8% superior ao resultado obtido com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza de fase. Já o material anódico com a presença de 6.000 ppm de potássio, apresentou resultados inferiores aos resultados obtidos com o TiNb_2O_7 de alta pureza de fase, com exceção da taxa de carregamento de 5C, onde os resultados foram ligeiramente superiores, o que pode estar correlacionado com a proximidade das características dos íon Li e K, quando comparados com os íons Ti e o Nb.

Figura 105: Capacidades gravimétrica de descarga das baterias com o uso do TiNb_2O_7 de alta pureza e com a presença de 600 e 6.000 ppm de Potássio, em diferentes velocidades de carga.



Fonte: Autor (2022).

5.5.4. AVALIAÇÃO DA BATERIA COM O OXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO FÓSFORO, QUANTO A VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA.

Na tabela 32, podemos encontrar os resultados de capacidade gravimétrica em mAh/ g⁻¹ de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de cargas de 0,2C (300 minutos), 1C (60 minutos), 2C (30 minutos), 3C (20 minutos) e em 5C (12 minutos) de carga, na bateria com o uso do TiNb₂O₇, com a inserção de 200 ppm de fósforo.

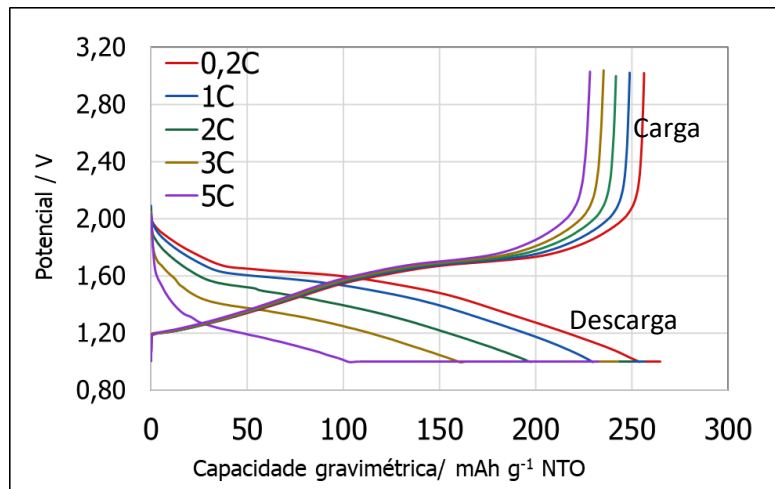
Tabela 32: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb₂O₇ com 200 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g⁻¹.

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	264,6	263,0	264,7	264,1	0,95	±0,5
	Cc	257,3	244,0	256,7	252,7	7,48	±4,3
	EC	97%	93%	97%	96%	2,50%	±1,44%
1C	Cd	257,1	244,2	256,7	252,7	7,33	±4,2
	Cc	250,1	236,9	249,2	245,4	7,38	±4,3
	EC	97,3%	97,0%	97,1%	97,1%	0,14%	±0,08%
2C	Cd	250,5	237,3	249,7	245,8	7,40	±4,3
	Cc	243,0	229,7	242,0	238,2	7,44	±4,3
	EC	97,0%	96,8%	96,9%	96,9%	0,12%	±0,07%
3C	Cd	243,4	230,1	242,8	238,8	7,53	±4,3
	Cc	236,2	222,4	235,6	231,4	7,80	±4,5
	EC	97,0%	96,7%	97,1%	96,9%	0,22%	±0,13%
5C	Cd	232,6	217,6	232,6	227,6	8,67	±5,0
	Cc	228,5	214,1	228,6	223,7	8,33	±4,8
	EC	98,2%	98,4%	98,3%	98,3%	0,09%	±0,05%

Fonte: Autor (2022).

Na figura 106, podemos observar de forma gráfica que a evolução da densidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, com o TiNb_2O_7 com a presença de 200 ppm de fósforo. Os resultados não indicam grandes oscilações ou picos significativos, que podem indicar problemas durante as medições.

Figura 106: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Na tabela 33, podemos encontrar os resultados de capacidade gravimétrica em mAh g^{-1} de NTO, obtidos nas medições de descarga (C_d) e carga (C_c), em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de cargas de 0,2C, 1C, 2C, 3C e em 5C de carga, na bateria com o uso do TiNb_2O_7 , com a inserção de 2.000 ppm de fósforo.

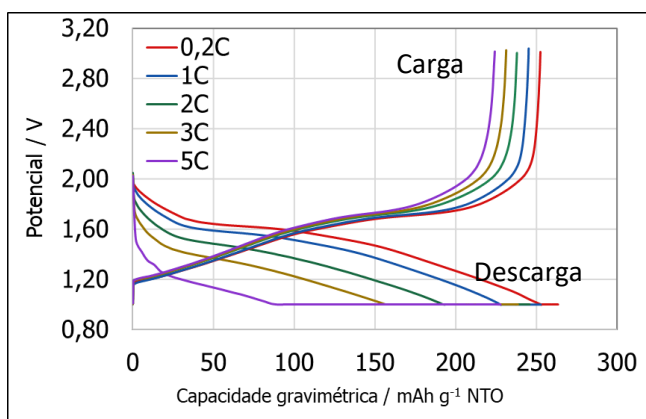
Na figura 107, podemos observar de forma gráfica a evolução da densidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, com o TiNb_2O_7 com a presença de 2.000 ppm de fósforo. Os resultados não indicam grandes oscilações ou picos significativos, que podem indicar problemas durante as medições.

Tabela 33: Medições da capacidade da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} .

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	261,8	263,3	264,4	263,2	1,28	$\pm 0,7$
	Cc	244,0	253,6	252,8	250,1	5,36	$\pm 3,1$
	EC	93%	96%	96%	95%	1,65%	$\pm 0,95\%$
1C	Cd	243,4	253,2	252,6	249,7	5,47	$\pm 3,2$
	Cc	236,0	245,6	245,5	242,3	5,51	$\pm 3,2$
	EC	96,9%	97,0%	97,2%	97,0%	0,12%	$\pm 0,07\%$
2C	Cd	236,1	245,6	245,6	242,5	5,48	$\pm 3,2$
	Cc	228,9	238,3	238,6	235,2	5,51	$\pm 3,2$
	EC	96,9%	97,0%	97,1%	97,0%	0,10%	$\pm 0,06\%$
3C	Cd	229,0	238,4	238,9	235,4	5,62	$\pm 3,2$
	Cc	222,3	231,6	232,1	228,7	5,49	$\pm 3,2$
	EC	97,1%	97,1%	97,1%	97,1%	0,02%	$\pm 0,01\%$
5C	Cd	222,9	227,6	232,5	227,7	4,78	$\pm 2,8$
	Cc	216,6	224,5	226,2	222,4	5,08	$\pm 2,9$
	EC	97,2%	98,6%	97,3%	97,7%	0,81%	$\pm 0,47\%$

Fonte: Autor (2022).

Figura 107: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Na tabela 34, encontramos os resultados de capacidade gravimétrica em mAh/g⁻¹ de NTO, obtidos nas medições de descarga (Cd) e carga (Cc), em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de cargas de 0,2C, 1C, 2C, 3C e em 5C, na bateria com o uso do TiNb₂O₇, com a inserção de 20.000 ppm Fósforo.

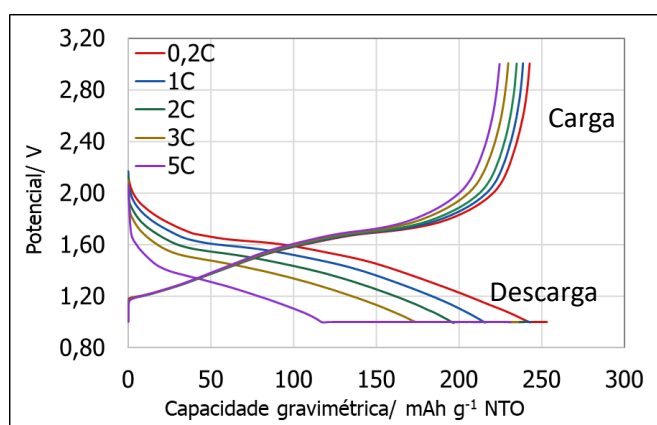
Tabela 34: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb₂O₇ com 20.000 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g⁻¹.

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	254,1	253,0	249,6	252,2	2,36	±1,4
	Cc	243,3	243,0	239,9	242,0	1,88	±1,1
	EC	96%	96%	96%	96%	0,19%	±0,11%
1C	Cd	244,2	243,4	240,6	242,7	1,90	±1,1
	Cc	239,6	239,0	235,2	237,9	2,38	±1,4
	EC	98,1%	98,2%	97,8%	98,0%	0,22%	±0,13%
2C	Cd	240,7	239,5	235,9	238,7	2,47	±1,4
	Cc	235,9	235,1	230,8	233,9	2,77	±1,6
	EC	98,0%	98,2%	97,8%	98,0%	0,18%	±0,11%
3C	Cd	237,0	235,7	231,4	234,7	2,95	±1,7
	Cc	231,4	230,0	226,1	229,2	2,77	±1,6
	EC	97,7%	97,6%	97,7%	97,6%	0,07%	±0,04%
5C	Cd	232,3	231,0	227,1	230,1	2,69	±1,6
	Cc	226,1	224,8	221,2	224,0	2,54	±1,5
	EC	97,3%	97,3%	97,4%	97,3%	0,04%	±0,03%

Fonte: Autor (2022).

Na figura 108, podemos observar de forma gráfica que a evolução da densidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, com o TiNb_2O_7 com a presença de 20.000 ppm de fósforo. Os resultados não indicam grandes oscilações ou picos significativos, que podem mostrar problemas durante as medições.

Figura 108: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de Fósforo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



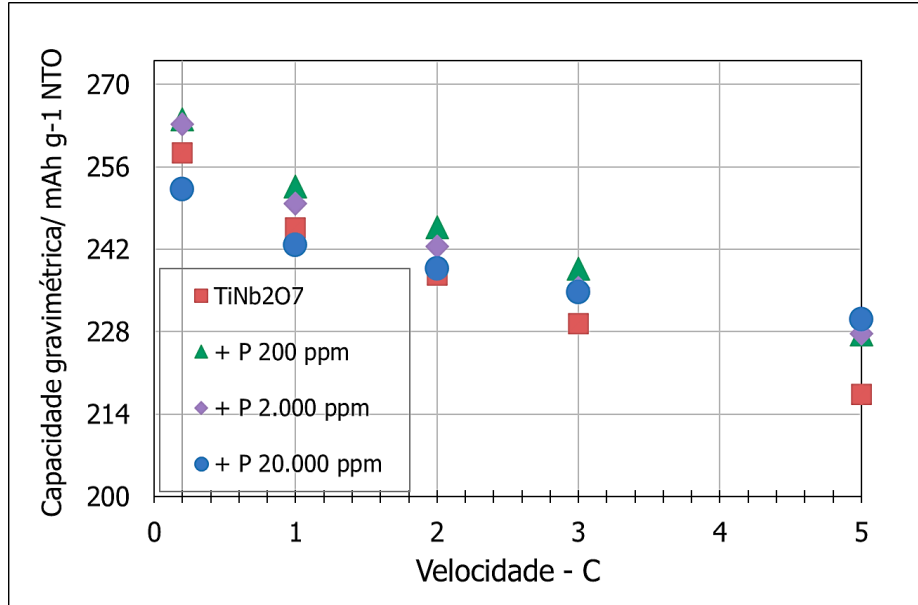
Fonte: Autor (2022)

Na figura 109, podemos observar as capacidades gravimétricas obtidas nas avaliações das baterias confeccionadas com o uso de TiNb_2O_7 , com diferentes contaminações de fósforo. Como podemos observar em todas as velocidades de cargas avaliadas neste trabalho, a bateria com a presença do fósforo no material anódico, apresentou maiores capacidades gravimétricas quando comparado com os resultados obtidos com a bateria que contém o TiNb_2O_7 de alta pureza.

A bateria contendo 200 ppm de fósforo, no material anódico mostrou um ligeiro aumento da capacidade gravimétrica de descarga da bateria, nas velocidades de carga de 0,2C, 1C, 2C e 3C.

Na velocidade de carga de 5C, todas as baterias com a presença do fósforo no material anódico, apresentou capacidade gravimétrica similares, na ordem de $230 \text{ mAh/g}^{-1}\text{NTO}$, valor significativamente superior ao resultado obtido com uso do TiNb_2O_7 de alta pureza ($217 \text{ mAh/g}^{-1}\text{NTO}$).

Figura 109: Comportamento capacidade gravimétrica, das baterias com o TiNb_2O_7 de alta pureza e com a presença de fósforo, no material anódico, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

5.5.5. AVALIAÇÃO DA BATERIA COM O ÓXIDO MISTO SINTETIZADOS COM A PRESENÇA DO TÂNTALO, QUANTO A VELOCIDADE DE CARGA E DESCARGA.

Na tabela 35, podemos encontrar os resultados de capacidade gravimétrica em mAh/g^{-1} de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de cargas de 0,2C (300 minutos), 1C (60 minutos), 2C (30 minutos), 3C (20 minutos) e em 5C (12 minutos) de carga, na bateria com o uso do TiNb_2O_7 , com a inserção de 200 ppm de tântalo.

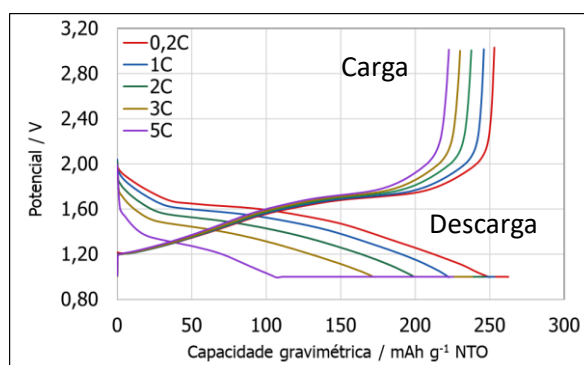
Na figura 110, podemos observar de forma gráfica a evolução da densidade gravimétrica média durante as descargas e cargas das baterias, com o TiNb_2O_7 com a presença de 200 ppm de tântalo. Os resultados não mostraram oscilações ou picos significativos, que podem nos sinalizar algum problema durante as medições.

Tabela 35: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g^{-1} .

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	262,4	262,4	262,4	262,4	0,50	$\pm 0,3$
	Cc	248,8	253,4	251,1	251,1	2,27	$\pm 1,3$
	EC	94,8%	96,6%	95,7%	95,7%	0,87%	$\pm 0,50\%$
1C	Cd	248,4	253,1	250,8	250,8	2,34	$\pm 1,3$
	Cc	241,9	246,4	244,1	244,1	2,22	$\pm 1,3$
	EC	97,4%	97,3%	97,4%	97,4%	0,02%	$\pm 0,01\%$
2C	Cd	241,9	246,6	244,3	244,3	2,37	$\pm 1,4$
	Cc	235,2	238,0	236,6	236,6	1,38	$\pm 0,8$
	EC	97,2%	96,5%	96,8%	96,8%	0,37%	$\pm 0,22\%$
3C	Cd	235,4	238,2	236,8	236,8	1,43	$\pm 0,8$
	Cc	228,3	230,4	229,3	229,3	1,07	$\pm 0,6$
	EC	97,0%	96,7%	96,8%	96,8%	0,13%	$\pm 0,08\%$
5C	Cd	222,9	225,4	224,2	224,2	1,22	$\pm 0,7$
	Cc	220,6	222,9	221,7	221,7	1,17	$\pm 0,7$
	EC	98,9%	98,9%	98,9%	98,9%	0,02%	$\pm 0,01\%$

Fonte: Autor (2022).

Figura 110: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 200 ppm de Tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Na tabela 36, podemos encontrar os resultados de capacidade gravimétrica em mAh/ g⁻¹ de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de ciclos de 0,2C, 1C, 2C, 3C e em 5C, na bateria com o uso do TiNb₂O₇, com a inserção de 2.000 ppm de tântalo.

Tabela 36: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb₂O₇ com 2.000 ppm de Tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: mAh.g⁻¹.

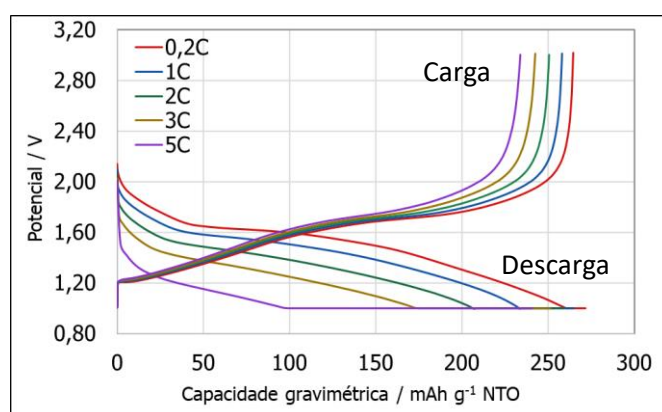
Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	271,6	270,6	271,6	271,3	0,59	±0,3
	Cc	264,9	263,8	265,5	264,8	0,88	±0,5
	EC	98%	97%	98%	98%	0,16%	±0,09%
1C	Cd	264,8	263,5	265,2	264,5	0,90	±0,5
	Cc	258,4	257,2	259,3	258,3	1,05	±0,6
	EC	97,6%	97,6%	97,8%	97,7%	0,10%	±0,06%
2C	Cd	258,8	257,2	259,3	258,5	1,09	±0,6
	Cc	250,9	249,4	251,8	250,7	1,22	±0,7
	EC	97,0%	97,0%	97,1%	97,0%	0,09%	±0,05%
3C	Cd	251,3	249,7	252,1	251,1	1,21	±0,7
	Cc	242,9	241,3	243,4	242,5	1,08	±0,6
	EC	96,6%	96,6%	96,6%	96,6%	0,04%	±0,02%
5C	Cd	240,6	239,9	241,4	240,6	0,77	±0,4
	Cc	234,2	232,8	234,7	233,9	0,99	±0,6
	EC	97,4%	97,1%	97,2%	97,2%	0,15%	±0,09%

Fonte: Autor (2022).

Na figura 111, podemos observar de forma gráfica a evolução da densidade gravimétrica nas descargas e cargas, nas diferentes velocidades de carga da bateria, com a presença de 2.000

ppm de tantaló no material anódico. Na referida figura, podemos observar que as medições não apresentaram oscilações ou picos significativos, que podem nos sinalizar algum problema durante as medições.

Figura 111: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 2.000 ppm de tântalo, submetidas a diferentes velocidades de ciclo.



Fonte: Autor (2022).

Na tabela 37, podemos encontrar os resultados de capacidade gravimétrica em mAh/g de NTO, obtidos nas medições de descarga e carga, em três repetições, bem como os valores de Eficiência Coulombica (EC), nas velocidades de ciclos de 0,2C, 1C, 2C, 3C e em 5C, na bateria com o uso do TiNb_2O_7 , com a presença de 20.000 ppm de tântalo.

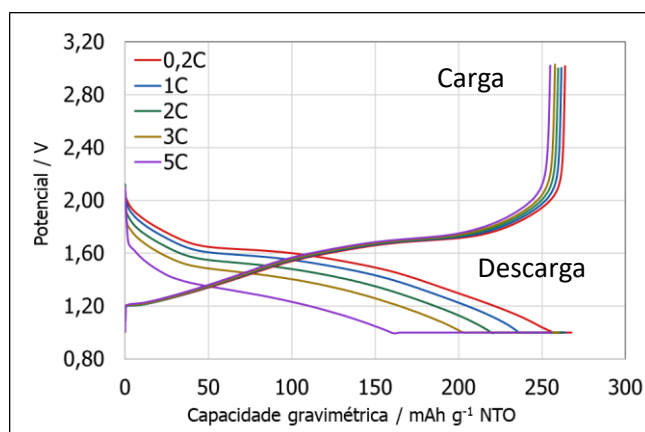
Na figura 112, podemos observar de forma gráfica a evolução da densidade gravimétrica nas descargas e cargas, nas diferentes velocidades de carga da bateria, com a presença de 20.000 ppm de tantaló no material anódico. Na referida figura, podemos observar que as medições não apresentaram oscilações ou picos significativos, que podem nos sinalizar algum problema durante as medições.

Tabela 37: Medições da capacidade eletroquímica da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento. Unidade utilizada: $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

Velocidades		Bateria 1	Bateria 2	Bateria 3	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão
0,2C	Cd	267,6	268,1	266,6	267,4	0,75	$\pm 0,4$
	Cc	264,1	265,0	263,5	264,2	0,75	$\pm 0,4$
	EC	98,7%	98,8%	98,8%	98,8%	0,07%	$\pm 0,04\%$
1C	Cd	264,1	265,0	263,4	264,2	0,82	$\pm 0,5$
	Cc	261,9	262,9	261,3	262,0	0,82	$\pm 0,5$
	EC	99,2%	99,2%	99,2%	99,2%	0,04%	$\pm 0,02\%$
2C	Cd	262,2	263,3	261,5	262,3	0,90	$\pm 0,5$
	Cc	260,0	261,1	259,4	260,2	0,87	$\pm 0,5$
	EC	99,1%	99,2%	99,2%	99,2%	0,04%	$\pm 0,02\%$
3C	Cd	260,1	261,4	259,5	260,3	0,96	$\pm 0,6$
	Cc	258,1	259,4	257,4	258,3	1,01	$\pm 0,6$
	EC	99,2%	99,2%	99,2%	99,2%	0,02%	$\pm 0,01\%$
5C	Cd	255,6	257,8	255,4	256,3	1,37	$\pm 0,8$
	Cc	255,2	256,9	254,9	255,7	1,06	$\pm 0,6$
	EC	99,9%	99,6%	99,8%	99,8%	0,12%	$\pm 0,07\%$

Fonte: Autor (2022).

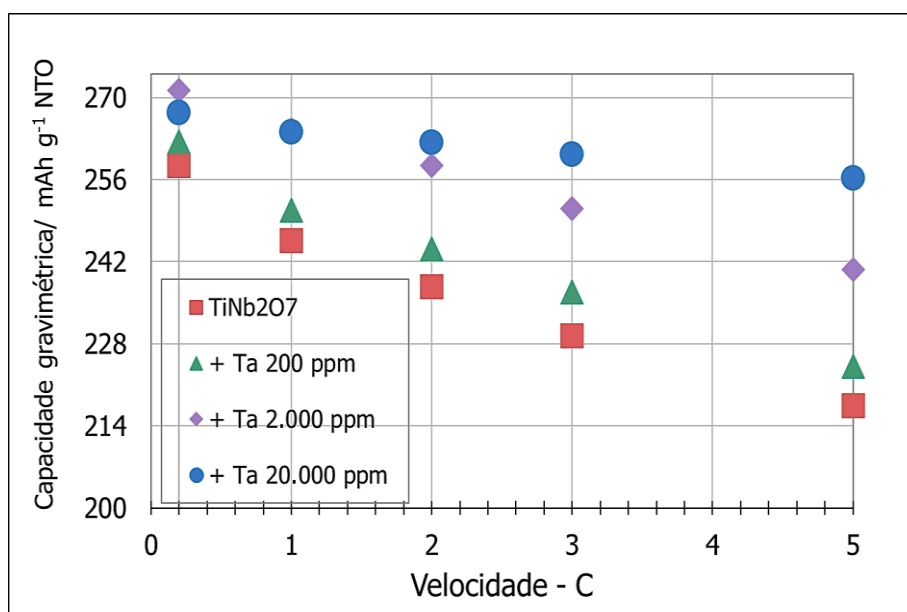
Figura 112: Comportamento de descarga e carga da bateria com o TiNb_2O_7 com 20.000 ppm de tântalo, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Na figura 113, podemos observar o significativo aumento de retenção de energia da bateria com a crescente presença de tântalo no material anódico em todas as velocidades de ciclos medidas neste trabalho. O aumento da capacidade gravimétrica da bateria é expressivo com a presença de 20.000 ppm de tântalo, principalmente na velocidade de 5C, a mais rápida carga aplicada neste trabalho. Os resultados com a maior presença do tântalo, foram 18% (38,9 mAh.g⁻¹ de NTO) superior a capacidade gravimétrica obtida com o uso do TiNb₂O₇ de alta pureza, na mesma velocidade de carga de 5C, com taxas medias de eficiência Coulômbica acima de 98,5% em todas as velocidades de ciclo.

Figura 113: Comportamento da capacidade gravimétrica, das baterias com o TiNb₂O₇ de alta pureza e com a presença de Tântalo, no material anódico, submetidas a diferentes velocidades de carregamento.



Fonte: Autor (2022).

Contudo, a melhora na performance das baterias, com o aumento da presença do tântalo, deve ser vista com atenção, devido a alguns fatores importantes quanto a viabilidade técnica-econômica. Dentre os importantes fatores, destacam-se a disponibilidade do tântalo no mercado, para suprir a crescente demanda das baterias, bem como o custo-benefício do tântalo para a aplicação em baterias, principalmente para as baterias de íon Lítio, que possuem dentre outras, o

fator custo, como características de extrema importância para se tornar um candidato competitivo com as demais tecnologias de fornecimento de energia.

A aplicação do óxido de nióbio como matéria-prima para vidros de borato de tântalo, é um exemplo clássico. A principal razão para o amplo uso de óxido de nióbio nessa tecnologia, é devido ao aumento significativo do custo do óxido de tântalo. O óxido de tântalo foi gradualmente substituído pelo óxido de nióbio, que tem propriedade ótica semelhante ao óxido de tântalo e é mais barato (Ichimura, T., 1984).

6. CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos neste trabalho, nos permite concluir que é possível sintetizar o óxido misto de nióbio e titânio, no composto TiNb_2O_7 de alta pureza, com tamanhos de partículas <500 nm e morfologia homogênea, através da rota de síntese aplicada neste trabalho. Contudo o limitante, para um escalamento industrial, pode ser o custo e o fornecimento da fonte de titânio, em solução, como o Oxissulfato de Titânio V.

Apesar do impacto na formação do TiNb_2O_7 de alta pureza, a presença do ferro até 2.000 ppm no sistema de síntese, mostrou que pode ser positivo no processo de forma geral, podendo promover aumento da performance da bateria, atribuído ao aumento da condutividade no material ativo. O impacto positivo do ferro, também contribui com o potencial redução de custos de purificação no processo de produção dos precursores da síntese. O aumento expressivo da presença do ferro na síntese, resulta na formação do óxido misto de titânio, nióbio e ferro ($\text{Ti}_{0,78}\text{Nb}_{0,11}\text{Fe}_{0,11}\text{O}_2$), resultando em partículas heterogêneas quanto ao tamanho e formato e conseqüentemente gerando a necessidade de moagem severa, com alta energia para uso como material anódico.

A presença do potássio acima de 600 ppm e do fósforo acima de 200 ppm, mesmo que resulte em alguma melhoria na performance eletroquímica da bateria, promove sérios problemas nas etapas de preparação dos eletrodos, devido a resultar em óxidos mistos de alta dureza, com partículas em forma de bastões aglomerados. O aumento excessivo do potássio na síntese, desclassifica o óxido misto obtido como potencial material anódico para baterias de íon lítio. Já a maior presença do fósforo, promove a síntese de fosfatos de nióbio (NbPO_5 e $\text{Nb}_9\text{PO}_{25}$), com severas aglomerações das partículas.

A significativa melhora da performance da bateria com a presença do tântalo, atribuída a formação do óxido mistos de alta pureza em TiNb_2O_7 e TiTa_2O_7 , deve ser vista com cautela, devido ao alto custos dos produtos de tântalo, frente a necessidade de baixo custo das futuras baterias e íon lítio para carros elétricos. Contudo, pode ser atrativo para os processos de produção de óxidos mistos, a partir de minérios com altas concentrações de tântalo, que utiliza a separação Ta-Nb, via processo com ácido fluorídrico, já que o flúor não promove problemas na síntese do TiNb_2O_7 .

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ABBAS, S. M. (2020). Modified LiMn_2O_4 Cathode for Lithium-Ion Batteries: Coating Functionalization. *Energies*, 13-19.
- ADAMS, B. D. (2017). Accurate Determination of Coulombic Efficiency for Lithium Metal Anodes and Lithium Metal Batteries . *Advanced Energy Materials* . doi:<https://doi.org/10.1002/aenm.201702097>.
- AGHAMOHAMMADI, H. (2022). A comprehensive review study on pure titanium niobium oxide as the anode material for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* 911.
- ANDRADE, K. Z. (2006). Mini-Reviews in Organic Chemistry. Bentham Science Publishers, 271-280. doi:<https://doi.org/10.2174/157019306778742823>.
- ASENBAUER, J. (2020). The success story of graphite as lithium-ion anode material – Fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy & Fuels*.
- AURBACH, D. (2007). Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 165. *Journal of Power Sources*, Volume 165, 491-499. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.025>.
- BARCELONA, S. (2015,). "Analysis of Ageing Effect on Li-Polymer Batteries". *The Scientific World Journal*, vol. 2015, 8.
- BARRÉ, A. (2013). A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. *Journal of Power Sources*. Elsevier, 680 - 689. .
- BASSAN, I. A. (2013). Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. *Fuel Processing Technology*, 619-624. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.054>.
- BLÄUBAUM, L. (2020). Impact of Particle Size Distribution on Performance of Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Europe*.
- BOMMIER, C. (2018). Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes. *A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes*. .
- BOND, T. (2013). Improving Precision and Accuracy in Coulombic Efficiency Measurements of Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*., 160.
- BRAGAL, N. d. (2007). Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. *Química Nova* 30.
- BRUZIQUESI, C. G. (2019). Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. *Quim. Nova*, Vol. 42, No. 10, 1184-1188. doi:[org/10.21577/0100-4042.2019](https://doi.org/10.21577/0100-4042.2019)
- CASIMIR, A. (2016). Silicon-based Anode for Lithium-ion Batteries: Effectiveness of Materials Synthesis and Electrode Preparation. *Nano Energy*.

- CBMM. (29 de setembro de 2020). cbmm.com. Fonte: Products/niobium-oxides, :
<https://cbmm.com/en/products/niobium-oxides>
- DENG, Q. (2019). Niobium-Based Oxides Toward Advanced Electrochemical Energy Storage: Recent Advances and Challenges. *Recent Advances and Challenges.*, 15.
- DING, H. (2020). Niobium-based Oxide Anodes toward Fast and Safe Energy Storage. A Review, *Materials Today Nano*, Ding H., Song Z., Zhang H., Zhang H. & Li X., Niobium-based Oxide Anodes toward Fast and Safe Energy Storage: A Review, *Materials Today Nano*. (2020)100082. Fonte: Ding H., Song Z., Zhang H., Zhang H. & Li X., Niobium-based Oxide Anodes toward Fast and Safe Energy Storage: A Review, *Materials Today Nano*. (2020)100082. .
- DUAN, X. (2011). *Chem. Mater*, 2027-2029.
- GIELENA, D. (2019). The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, 38-50.
- GOODENOUGH, J. B. (2014). Austin, TX (US). Patente Nº US 8,647,773 B2.
- GORDON B. Haxel, J. B. (08 de julho de 2020). Fonte: Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology, U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02: <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
- GORMAN. (2019). “The ‘use-by date’ for lithium-ion battery components.). *Philosophical Transactions of the Royal Society .*, 377.
- GRIFFITH, J. K. (2018). Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage. *Nature*, 559, 556–563. doi:<https://doi.org/10.1038/s41586-018-0347-0>.
- GRIFFITH, J. K. (2020). Titanium Niobium Oxide: From Discovery to Application in Fast-Charging Lithium-Ion Batteries – *Chemistry of Materials*, <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02955> (2020). *Chemistry of Materials*. doi:<https://dx.doi.org/10.1021>
- GUO, B. (2014). A long-life lithium-ion battery with a highly porous TiNb₂O₇ anode for large-scale electrical energy storage . *Energy Environ. Sci.*
- HARADA, Y. (2018). Toshiba. Fonte: Global.toshiba: HARADA Yasuhiro, I. K. (2018). Next-Generation SCIBTM Lithium-Ion Rechargeable Battery with High-Capacity Titanium-Oxide Anode Capable of Ultrahigh – Speed Charging. Fonte: www.global.toshiba: <https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/>
- http://www.deq.ufv.br/arquivos_internos/eventos/NbinLiBFinalnb.tech.pdf, a. e. (28 de setembro de http://www.deq.ufv.br/arquivos_internos/eventos/NbinLiBFinalnb.tech.pdf, acessado em 28/09/2020.
- HU, J. (2022). Effects of long-term fast charging on a layered cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, volume 67, 604-612.
- IBIAPINO, A. L. (2013.). Síntese e caracterização de CaZrO₃ e BaZrO₃ nanoestruturados, *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 6, 762-767, 2013. Amanda Laura Ibiapino, Laysa Pires de Figueiredo,

- Gustavo E. Lascalea, , Rogério Junqueira Prado, Síntese e caracterização de ZrO_2 e BaO nanoestruturados, *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 6, 762-767, 2013., 6, 762-767.
- ICHIMURA, T. (1984). Niobium oxide in optical glass manufacture. United States: Metallurgical Society of AIME.
- JAYATHILAKE, B. S. (2018). Improvements to the Coulombic Efficiency of the Iron Electrode for an All-Iron Redox-Flow Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 165.
- JUNIOR, R. F. (08 de julho de 2020). Fonte: Agência nacional de Mineração: Rui Fernandes P. Junior - <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-3-niobio>
- LI, S. (2016). Li, Shuang & Cao, Xi & Schmidt, TiNb₂O₇/Graphene Composites as a High-Rate Anode Material for Lithium/Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.*
- LIN, C. (2016). "Electrochemical and Mechanical Failure of Graphite-Based Anode Materials in Li-Ion Batteries for Electric Vehicles". *Journal of Chemistry*, vol. 2016. doi:<https://doi.org/10.115>
- LIU, G. (2018). Mesoporous TiNb₂O₇ microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries with high-rate capability and long cycle-life. *Electrochimica Acta* 259, 20 - 27.
- LIU, H. (2019). Electrostatic Self-assembly of 0D–2D SnO₂ Quantum Dots/Ti₃C₂T_x MXene Hybrids as Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nano-Micro Letters* volume 11, Article number: 65.
- LOPES, O. F. (Osmando F. Lopes, Vagner R. de Mendonça, Fernando B. F. Silva, Elaine C. Paris, Caue Ribeiro, Oxido de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e 2015). Oxido de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, Vol. 38 nº1, São Paulo, Jan. 2015.
- LUNET, N. (2006). Desvio Padrão ou Erro Padrão, Serviço de Higiene e Epidemiologia da Faculdade de Medicina da Universidade do Porto. *ArquiMed*, 2006.
- MARIA, D. A. (20 de dezembro de 2021). UNIFEI.net. Fonte: EMT 014 – Microscopia e microanálise – EDS Introdução.: Daniel Andrada Maria, EMT 014 – Microscopia e microanálise – EDS Introdução, disponível em <https://sites.google.com/a/unifei.net/emt/eds-introdu>, acessado em 20 de dezembro de 2021.
- MARTINS, G. (2013.). Departamento de Estatística e Investigação Operacional da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. *Revista de Ciência Elementar*.
- MEDEIROS, F. (2002). Obtenção do carbeto de nióbio nanoestruturado e alta área superficial. . Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, .
- MENDES, F. (2003). Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, Volume 78, Issues 1–4, 2003, Pages 449-458. doi:[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00327-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00327-9).

- MIAO, Y. (2019). Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements. *Energies*, 12, 1074. doi:10.3390/en12061074.
- MUNIZ, F. T. (2017). Análise da Equação de Scherrer pela teoria dinâmica da difração de raios X aplicada a distribuições de tamanho de cristalitos. Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará.
- NICO, C. (2016). Niobium oxides and niobates physical properties- Review and prospects. *Progress in Materials Science*, 1–37.
- NZHU, G. (2018). Hollow TiNb_2O_7 @C Spheres with Superior Rate Capability and Excellent Cycle Performance as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *A European Journal*.
- PEDUZZI, P. (08 de julho de 2020). Fonte: Agencia Brasil. [ebc.com.br: Pedro Peduzzi - https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2019-11/brasil-detem-90-do-mercado-mundial-de-niobio](https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2019-11/brasil-detem-90-do-mercado-mundial-de-niobio)
- QIAN, D. (2019). Ultra-high specific capacity of Cr^{3+} -doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at 1.55 V as anode material for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, Volume 238, 102-106., doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.163>.
- QINGDAO, I. (20 de novembro de 2021). Qingdao Xiguanya Mining Industry Co., Ltd. Fonte: Qingdao Xiguanya Mining Industry Co., Ltd.: Qingdao Xiguanya Mining Industry Co., Ltd. <http://www.qdxgy.com/product/Niobium-Oxide.html>
- RODRÍGUEZ, O. (2020). Recovery of niobium and tantalum by solvent extraction from Sn–Ta–Nb mining tailings. *RSC Advances*, 36.
- R-SMITH, N. A.-Z. (2021). Assessment of lithium ion battery ageing by combined impedance spectroscopy, functional microscopy and finite element modelling. *Journal of Power Sources*, Volume 512. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230459>.
- RUESS, R. (2020). Influence of NCM Particle Cracking on Kinetics of Lithium-Ion Batteries with Liquid or Solid Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, Volume 167, 10 - 17 .
- SHAO-HORN, Y. (2003). Atomic resolution of lithium ions in LiCoO_2 . *Nature Mater* 2, 464–467. doi:<https://doi.org/10.1038/nmat922>.
- SHEN, F. (2021). Niobium pentoxide-based materials for high-rate rechargeable electrochemical energy storage, (Review Article). *Materials Horizons*, 1130-1152.
- SILVA, R. F. (2020). Curso de Difração de Raios-X – Método do pó – Análise qualitativa e semiquantitativa de fases com o Software FIFFRAC.EVA -nível 1 . BRUKER CORPORATION.
- SOUSA, R. M. (2013). Tântalo: Breve histórico, propriedades e aplicações. *Educación Química* Volume 24, 343-346.
- TAKAMI, N. (2018). High-energy, fast-charging, long-life lithium-ion batteries using TiNb_2O_7 anodes for automotive applications. *Journal of Power Sources* 396, 429–436.

- THI, T. V. (2014). Effect of Mo⁶⁺ doping on electrochemical performance of anatase TiO₂ as a high-performance anode material for secondary lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 598, 16-22. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom>.
- TOMASZEWSKA, A. (2019). Lithium-ion battery fast charging: A review, *e Transportation*. *Transportation*, Volume 1.
- TOSHIBA. (03 de 03 de 2018). global.toshiba. Fonte: www.global.toshiba:https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2018/03/73_03pdf/a02.pdf
- TRIOLA, M. F. (1999). *Introdução à Estatística*, 7^a edição. Rio de Janeiro: LTC.
- VICENTE, A. (2019). O Nióbio nas baterias de íons de lítio. O Nióbio nas baterias de íons de lítio.
- WAHYUNINGSIH, S. (2017). TiO₂ Nanorods Preparation from Titanyl Sulphate. *Mater. Sci. Eng. .*
- WANG, J. (2020). Reductive Decomposition of Solvents and Additives toward Solid-Electrolyte Interphase Formation in Lithium-Ion Battery,. *J. Phys. Chem. .*
- WANG, Y. (2019). Structure dependence of Nb₂O₅-X supported manganese oxide for catalytic oxidation of propane: Enhanced oxidation activity for MnOx on a low surface area Nb₂O₅-X. *Applied Catalysis B: Environmental* 244 , 438-447.
- WEISS, M. (2021). Fast Charging of Lithium-Ion Batteries: A Review of Materials Aspects. *Jornal Advanced Energy Materials*, Volume 11, 2101126.
- WU, Y. (2019). Ultrasonic Health Monitoring of Lithium-Ion Batteries . *Electronics*.
- Y., H. (1996). One-Step Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone Catalyzed by Palladium Supported on Niobic Acid". *Catal. Today*, 28 -127 .
- YABUUCHI, N. (2017). Understanding Particle-Size-Dependent Electrochemical Properties of Li₂MnO₃-Based Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *The Journal of Physical Chemistry*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10517. doi:DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10517.
- YANG, C. (2016). Porous TiNb₂₄O₆₂ microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries of electric vehicles. *Royal Society of Chemistry, Nanoscale*.
- YANG, Z.-J. (2011). Layered niobic acid with self-exfoliatable nanosheets and adjustable acidity for catalytic hydration of ethylene oxide, *Journal of Catalysis*. *Journal of Catalysis*, Volume 280, 247-254. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.0>
- YI, T.-F. (2021). A review of niobium oxides-based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors. *Nano Energy* 85, 105955.
- YUAN, L.-X. (2010). Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*. doi:10.1039/c0ee00029a.

ZHAO, B. (2015). A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering R: Reports.*, 1-71.

ZHAO, H. (2020). An efficient bifunctional Ru-NbOPO₄ catalyst for the hydrodeoxygenation of aromatic ethers, phenols and real bio-oil. *Science Direct*, Volume 591. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117378>.

8. ANEXOS.

8.1.DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA INSERÇÃO DOS ELEMENTOS CONTAMINANTES.

De modo geral, após a idealização da quantidade de impureza a ser estudada, o volume da solução contendo a impureza, foi calculada conforme equações mostradas a seguir.

$$\text{Massa da impureza (mg)} = \text{massa prevista de NTO} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times \text{contaminação ppm}$$

Volume da solução:

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{\text{Massa da impureza(mg)}}{\text{Concentração da solução} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} \right) \times 1000$$

a) Quantidade de Ferro, a partir de solução de 10.000 mg/L:

- Para 200 ppm:

$$\text{Massa de Fe(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 200$$

$$\text{Massa de Fe} = 6,992 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{6,992 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 0,699 \text{ mL}$$

- Para 2.000 ppm:

$$\text{Massa de Fe(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 2.000$$

$$\text{Massa de Fe} = 69,924 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{69,924 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 6,992 \text{ mL}$$

- Para 20.000 ppm:

$$\text{Massa de Fe(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 20.000$$

$$\text{Massa de Fe} = 699,240 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{699,240 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 69,924 \text{ mL}$$

- b) Quantidade de Potássio, a partir de solução de 10.000 mg/L:

- Para 600 ppm:

$$\text{Massa de K(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 600$$

$$\text{Massa de K} = 20,977 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (ml)} = \left(\frac{20,977 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 2,098 \text{ mL}$$

- Para 6.000 ppm:

$$\text{Massa de K(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 6.000$$

$$\text{Massa de K} = 209,772 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{209,772 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 20,977 \text{ mL}$$

- Para 60.000 ppm:

$$\text{Massa de K(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 60.000$$

$$\text{Massa de K} = 2.097,720 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{2.097,720 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 209,772 \text{ mL}$$

- c) Quantidade de Fósforo, a partir de solução de 10.000 mg/L:

- Para 200 ppm:

$$\text{Massa de P(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 200$$

$$\text{Massa de P} = 6,992 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{6,992 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 0,699 \text{ mL}$$

- Para 2.000 ppm:

$$\text{Massa de P(mg)} = 34,962\text{g} * \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 2.000$$

$$\text{Massa de P} = 69,924 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{69,924 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 6,992 \text{ mL}$$

- Para 20.000 ppm:

$$\text{Massa de P(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 20.000$$

$$\text{Massa de P} = 699,240 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{699,240 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 69,924 \text{ mL}$$

d) Quantidade de Tântalo, a partir de solução de 10.000 mg/L:

- Para 200 ppm

$$\text{Massa de Ta(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 200$$

$$\text{Massa de Ta} = 6,992 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{6,992 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 0,699 \text{ mL}$$

- Para 2.000 ppm

$$\text{Massa de Ta(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 2.000$$

$$\text{Massa de Ta} = 69,924 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{69,924 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 6,992 \text{ mL}$$

- Para 20.000 ppm

$$\text{Massa de Ta(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 20.000$$

Massa de Ta = 699,240 mg

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{699,240 \text{ mg}}{10.000 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

Volume da solução = 69,924 mL

e) Quantidade de Flúor: a partir da solução de ácido fluorídrico 48% (HF).

Diferentemente das soluções utilizadas nos casos anteriores, onde a solução já foi padronizada pelo fabricante, com a concentração definida e expressa em mg/L, a determinação para a quantidade de Flúor, a partir do ácido fluorídrico 48%, foi determinada utilizando a seguinte equação:

Dados do fabricante:

- Concentração: HF 48%;
- Densidade (ρ): 1,13 g/cm³

Para 1 Litro de solução:

$$\text{Massa de HF} = \text{Volume solução (mL)} \times \rho \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \text{concentração (\%)}$$

$$\text{Massa de HF} = 1000 \text{ mL} \times 1,13 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 0,48$$

$$\text{Massa de HF} = 542,4 \text{ g}$$

$$\text{massa de F(g)} = \frac{(\text{Massa de HF}_{(g)} \times \text{MM F}_{(g)})}{\text{MM HF}_{(g)}}$$

$$\text{massa de F(g)} = \frac{(542,4_{(g)} \times 19_{(g)})}{20_{(g)}}$$

massa de F = 515,28 g ou 515.280 mg/L

Após a determinação da concentração de Flúor contido em 1 litro de solução, com concentração de 48%, foi calculada a quantidade de solução 48%, a ser inserida no processo de síntese, para obter o óxido misto de nióbio e titânio com contaminações na ordem de 100, 1.000 e 10.000 ppm. A equação para a determinação da quantidade de solução foi obtida pela seguinte equação.

- Para 100 ppm

$$\text{Massa de F(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 100$$

$$\text{Massa de F} = 3,496 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{3,496 \text{ mg}}{515.280 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 0,007 \text{ mL}$$

- Para 1.000 ppm

$$\text{Massa de F(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 1.000$$

$$\text{Massa de F} = 34,962 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{34,962 \text{ mg}}{515.280 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

$$\text{Volume da solução} = 0,068 \text{ mL}$$

- Para 10.000 ppm

$$\text{Massa de P(mg)} = 34,962\text{g} \times \frac{0,001\text{mg}}{\text{g}} \times 10.000$$

$$\text{Massa de P} = 349,620 \text{ mg}$$

$$\text{Volume da solução (mL)} = \left(\frac{349,620 \text{ mg}}{515.280 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} \right) \times 1.000$$

Volume da solução = 0,679 mL

8.2.CERTIFICADOS DE ANÁLISES DO OXALATO DE NIÓBIO E AMÔNIO.



Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
 Corrego da Mata S/N - Araxá - MG
 38.183-970 - Brasil
 Tel: +55 (34) 3669-3000- Fax: +55 (34) 3669-3300

Relatório de Análise

Data:	30.01.2020
Versão:	1
Produto:	Oxalato Amoniacal de Nióbio
Lote:	000000060
Quantidade (kg):	3,00
Nº Labware:	26229965
Cliente:	MARCO ANTÔNIO GONÇALVES


Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

Córrego da Mata S/N - Araxá - MG

38.183-970 - Brasil

Tel: +55 (34) 3669-3000- Fax: +55 (34) 3669-3300

Elemento	Resultado	Data Análise	LQ	Método
Nb ₂ O ₅ (%)	21,3	28.01.2020	NA	ITL-AICP-16
Cl (ppm)	12	28.01.2020	NA	ITL-AFIS-04
Solubilidade 40°C (g/l)	1161	28.01.2020	NA	ITL-AFIS-02

Legenda:

-- = Não Analizado

NA = Não Aplicado

LQ = Limite de Qualificação Nota

1 - Metodologia de Análise:

ITL-AICP-16 (Emissão Atômica ICP-OES)

ITL-AFIS-04 (Análise por Eletrodo Seletivo)

ITL-AFIS-02 (Análise de Solubilidade)

2 - Os resultados relatados se referem apenas à totalidade do lote.
3 - O certificado só pode ser reproduzido completamente.

Página: 2/2

Responsável: CLEBER REINALDO DA CUNHA

Cargo: ANALISTA SÊNIOR

Registro: CRQ 02411797 2ª Região

CBMM - Informação Externa

Este Produto foi fabricado em uma planta cujo sistema de gestão é certificado em conformidade com os requisitos definidos nas normas ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001 e ISO 27001.

8.3. CERTIFICADO DE ANÁLISES DO OXISSULFATO DE TITÂNIO - TiOSO₄ 15% m/v.

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

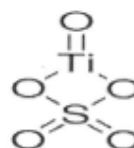
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name:

Titanium(IV) oxysulfate solution - ~15 wt. % in dilute sulfuric acid, 99.99% trace metals basis

Product Number: 495379
 Batch Number: MKCL3370
 Brand: ALDRICH
 MDL Number: MFCD00216886
 Formula: O5STi
 Formula Weight: 159.93 g/mol
 Quality Release Date: 06 NOV 2019



Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Colorless	Colorless
Appearance (Form)	Liquid	Liquid
Gravimetric Analysis % Titanium	4.5 - 5.5 %	5.0 %
ICP Major Analysis Confirms Titanium and Sulfur Components	Confirmed	Confirmed
Purity 99.99% Based on Trace Metal Analysis	Meets Requirements	Meets Requirements
Trace Metal Analysis	< 150.0 ppm	75.5 ppm
Aluminum (Al)		0.3 ppm
Bismuth (Bi)		3.2 ppm
Chromium (Cr)		5.6 ppm
Copper (Cu)		0.3 ppm
Iron (Fe)		40.3 ppm
Magnesium (Mg)		13.6 ppm
Manganese (Mn)		0.7 ppm
Nickel (Ni)		7.6 ppm
Tin (Sn)		3.9 ppm

Michael Grady, Manager
 Quality Control
 Milwaukee, WI US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

8.4. CERTIFICADOS DE ANÁLISES DA SOLUÇÃO PADRÃO DE Fe 10.000 mg/L.

 <p>INORGANIC VENTURES 300 Technology Drive Christiansburg, VA 24073 - USA info@inorganicventures.com</p>	<p>CERTIFICATE OF ANALYSIS tel: 800.669.6799 - 540.585.3030 fax: 540.385.3012 info@inorganicventures.com</p>
---	---

1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO 17034, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (QSR Certificate Number QSR-1034).



2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Single Analyte Custom Grade Solution
 Catalog Number: CGFE10
 Lot Number: P2-FE682121
 Matrix: 5% (v/v) HNO3
 Value / Analyte(s): 10 000 µg/mL ea:
 Iron
 Starting Material: Fe pieces
 Starting Material Lot#: 2252
 Starting Material Purity: 99.9955%

CONFERIDO

ASS.: D

DATA: 27/03 / 2020

A. α	A.R.	R.
--	------	----

CONFORME ETL. DELO-31 Ver.: 7.0

3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

Certified Value: 9980 ± 30 µg/mL
Density: 1.037 g/mL (measured at 20 ± 4 °C)

Assay Information:

Assay Method #1	9995 ± 61 µg/mL ICP Assay NIST SRM 3126a Lot Number: 140812
Assay Method #2	9984 ± 26 µg/mL EDTA NIST SRM 828 Lot Number: 828
Assay Method #3	9973 ± 27 µg/mL Calculated NIST SRM Lot Number: See Sec. 4.2

- The Calculated Value is a value calculated from the weight of a starting material that has been certified directly vs. a National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM/WM. See Sec 4.2 for balance traceability.

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of k = 2.

Page 1 of 4

Characterization of CRM/RM by Two or More Methods

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where two or more methods of characterization are used is the weighted mean of the results:

$$X_{CRM/RM} = \sum(w_i X_i) / \sum(w_i)$$

X_i = mean of Assay Method i with standard uncertainty $u_{char i}$
 w_i = the weighting factors for each method calculated using the inverse square of the variance:
 $w_i = (1/u_{char i}^2) / \sum(1/u_{char j}^2)$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty (2)} = U_{CRM/RM} = k(u_{char a}^2 + u_{lab}^2 + u_{sta}^2 + u_{trn}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2
 $u_{char a} = (20 \times \sum(u_{char i}^2))^{1/2}$ where $u_{char i}$ are the errors from each characterization method
 u_{lab} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty
 u_{sta} = long term stability standard uncertainty (storage)
 u_{trn} = transport stability standard uncertainty

Characterization of CRM/RM by One Method

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where one method of characterization is used is the mean of individual results:

$$X_{CRM/RM} = (X_n) / n$$

X_n = mean of Assay Method n with
 $u_{char n}$ = the standard uncertainty of characterization Method n .

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty (2)} = U_{CRM/RM} = k(u_{char n}^2 + u_{lab}^2 + u_{sta}^2 + u_{trn}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2
 $u_{char n}$ = the errors from characterization
 u_{lab} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty
 u_{sta} = long term stability standard uncertainty (storage)
 u_{trn} = transport stability standard uncertainty

4.0 TRACEABILITY TO NIST

- This product is traceable to NIST via an unbroken chain of comparisons. The uncertainties for each certified value are reported, taking into account the SRM/RM uncertainty error and the measurement, weighing and volume dilution errors. In rare cases where no NIST SRM/RM are available, the term "in-house std." is specified.

4.1 Thermometer Calibration

- All thermometers are NIST traceable through thermometers that are calibrated by an accredited calibration laboratory.

4.2 Balance Calibration

- All analytical balances are calibrated by an accredited calibration laboratory and procedure. The weights used for testing are annually compared to master weights and are traceable to NIST.

4.3 Glassware Calibration

- An in-house procedure is used to calibrate all Class A glassware used in the manufacturing and quality control of CRM/RMs.

5.0 TRACE METALLIC IMPURITIES (TMI) DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES (µg/mL)

CRM/RMs are tested for trace metallic impurities by Axial ICP-OES and ICP-MS. The result from the most sensitive method for each element, is reported below. Solutions tested by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M Ag < 0.002361	M Eu < 0.000590	O Na	0.009207	M Se < 0.026334	M Zn	0.025948
M Al 0.006057 s	Fe <	M Nb < 0.002361	O Si	0.029949	M Zr <	0.003541
M As 0.006449	M Ga 0.004265	M Nd < 0.000590	M Sm <	0.000590		
M Au < 0.000587	M Gd < 0.000590	M Ni 0.025475	M Sn <	0.006264		
O B < 0.009272	M Ge 0.078439	M Os < 0.000687	M Sr <	0.000590		
M Ba < 0.001180	M Hf < 0.000590	i P <	M Ta <	0.000590		
M Be < 0.000590	M Hg < 0.009407	M Pb 0.000947	M Tb <	0.000590		
M Bi < 0.000590	M Ho < 0.000590	M Pd < 0.000590	M Te <	0.004132		
O Ca 0.015280	M In < 0.002361	M Pr < 0.000590	M Th <	0.000590		
M Cd < 0.000590	M Ir < 0.001175	M Pt < 0.000590	O Ti	0.000489		
M Ce < 0.000590	O K < 0.012200	M Rb < 0.001180	M Tl <	0.000590		
M Co 0.064576	M La < 0.000590	M Re < 0.000590	M Tm <	0.000590		
M Cr 0.077847	O Li < 0.000610	M Rh < 0.000590	M U <	0.000590		
M Cs < 0.002361	M Lu < 0.000590	M Ru < 0.000587	M V <	0.003641		
M Cu 0.006412	O Mg 0.002179	O S	0.015133	M W	0.000710	
M Dy < 0.000590	O Mn 0.089799	M Sb 0.060310	M Y <	0.000590		
M Er < 0.000590	M Mo 0.005805	M Sc < 0.002951	M Yb <	0.000590		

M - Checked by ICP-MS O - Checked by ICP-OES i - Spectral Interference
 n - Not Checked For s - Solution Standard Element

6.0 INTENDED USE

- For the calibration of analytical instruments and validation of analytical methods as appropriate.

7.0 INSTRUCTIONS FOR THE CORRECT USE OF THIS REFERENCE MATERIAL

7.1 Storage and Handling Recommendations

- Store between approximately 4° - 30° C while in sealed TCT bag.
- While stored in the sealed TCT bag, transpiration of this CRM/WM is negligible. After opening the sealed TCT bag transpiration of the CRM/WM will occur, resulting in a gradual increase in the analyte concentration(s). It is the responsibility of the user to account for this effect. When the bottle is weighed both before and after being placed in storage, the mass difference observed will be a measure of transpiration mass loss.
- After opening the sealed TCT bag, keep cap tightly sealed when not in use and store between 4° - 24° C to minimize the effects of transpiration. Use at 20° ± 4° C to minimize volumetric dilution error when using the reported density. Do not pipette from the container. Do not return removed aliquots to container.

- For more information, visit www.inorganicventures.com/TCT

Atomic Weight; Valence; Coordination Number; Chemical Form in Solution - 55.85 +3 6 Fe(H₂O)₆³⁺

Chemical Compatibility - Stable in HCl, HNO₃, H₂SO₄, HF and H₃PO₄. Avoid basic media. Stable with most metals and inorganic anions in acidic media.

Stability - 2-100 ppb levels stable for months in 1% HNO₃ / LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 1-5% HNO₃ / LDPE container.

Fe Containing Samples (Preparation and Solution) - Metal (Soluble in HCl); Oxides (If the oxide has been at high temperature then Na₂CO₃ fusion in Pt0 followed by HCl dissolution otherwise dissolve in dilute HCl); Ores (See Oxides above using only the fusion approach).

Atomic Spectroscopic Information (ICP-OES D.L.s are given as radial/axial view):

Technique/Line	Estimated D.L.	Order	Interferences (<u>underlined> indicates severe)</u>
ICP-MS 55 amu	970 ppt	N/A	40Ar ¹⁵ N ¹ H, 40Ar ¹⁶ O, 36Ar ¹⁷ O ¹ H , 38Ar ¹⁸ O, 37Cl ¹⁸ O ¹ H, 40Ca ¹⁶ O
ICP-OES 238.204 nm	0.005/0.001 µg/mL	1	Ru, Co
ICP-OES 239.562 nm	0.005/0.001 µg/mL	1	Co, W, Cr
ICP-OES 259.940 nm	0.006/0.001 µg/mL	1	Hf, Nb

8.0 HAZARDOUS INFORMATION

- Please refer to the Safety Data Sheet for information regarding this CRM/WM.

9.0 HOMOGENEITY

- This solution was mixed according to an in-house procedure and is guaranteed to be homogeneous. Homogeneity data indicate that the end user should take a minimum sample size of 0.2 mL to assure homogeneity.

10.0 QUALITY STANDARD DOCUMENTATION

10.1 ISO 9001 Quality Management System Registration

- QSR Certificate Number QSR-1034

10.2 ISO/IEC 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories"

- Chemical Testing - Accredited / A2LA Certificate Number 883.01

10.3 ISO 17034 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers"

- Reference Material Producer - Accredited / A2LA Certificate Number 883.02

Inorganic Ventures, 300 Technology Drive, Christiansburg, Va. 24073, USA; Telephone: 800.689.6799, 540.685.3030, Fax: 540.585.3012, www.inorganicventures.com, info@inorganicventures.com

11.0 CERTIFICATION, LOT EXPIRATION AND PERIOD OF VALIDITY

11.1 Certification Issue Date

September 12, 2019

- The certification is valid within the measurement uncertainty specified provided the CRM/RM is stored and handled in accordance with instructions given in Sec 7.1. This certification is nullified if instructions in Sec 7.1 are not followed or if the CRM/RM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

11.2 Lot Expiration Date

- **September 12, 2023**

- The date after which this CRM/RM should not be used.

- The lot expiration date reflects the period of time that the stability of a CRM/RM can be supported by long term stability studies conducted on properly stored and handled CRM/RMs. Lot expiration is limited primarily by transpiration (loss of water from the solution) and infrequently by chemical stability.

11.3 Period of Validity

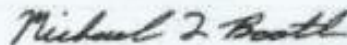
- Sealed TCT Bag Open Date: _____

- This CRM/RM should not be used longer than one year (or six months in the case of a 30 mL bottle) from the date of opening the aluminized bag or after the date given in Sec. 11.2, whichever comes first. This is contingent upon the CRM/RM being stored and handled in accordance with the instructions given in Sec. 7.1.

12.0 NAMES AND SIGNATURES OF CERTIFYING OFFICERS

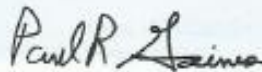
Certificate Approved By:

Michael Booth
Manager, Quality Control




Certifying Officer:

Paul Gaines
CEO, Senior Technical Director



8.5. CERTIFICADOS DE ANÁLISES DA SOLUÇÃO PADRÃO DE P 10.000 mg/L.



SCP SCIENCE
Providing Innovative Solutions to Analytical Chemists

Certificate of Analysis

1.0 DESCRIPTION: *PlasmaCAL ICP/ICPMS Standard - Phosphorus 10000 µg/ml*
 Catalogue Number: 140-060-15x
 Starting Material: Ammonium Dihydrogen Phosphate 99.99+%
 Lot Number: **S180917001**
 Matrix: H₂O
 Expiration Date (partial month): **September 2020** (or 15 months after bottle is opened, whichever comes first)

P


2.0 CERTIFIED VALUES AND ASSOCIATED UNCERTAINTY:
 Certified Concentration: **10040 µg/ml +/- 60 µg/ml**
9860 µg/g +/- 50 µg/g
 Method of analysis: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)
 Traceability: NIST Standard Reference Material 3139a Lot: **060717**

Note: The uncertainty of the certified value has been calculated from applicable uncertainty contributors (u_i) including uncertainty established during characterization of the material (u_{char}), the between bottle variation (u_{bb}), short-term stability (u_{st}) and long-term stability (u_{ls}) according to the model $u_c = \sqrt{(u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{st}^2 + u_{ls}^2)}$. This combined uncertainty has been further multiplied by a coverage factor (k) of 2 to provide a 95% confidence interval.

3.0 REFERENCE VALUES:
 Density: **1.018 g/ml @ 22.3 °C**
 Trace Metal Impurities as tested by ICP-MS:

Element	Conc. (ppm)	Element	Conc. (ppm)	Element	Conc. (ppm)	Element	Conc. (ppm)
Ag	<0.0010	Fe	0.0005	Ni	<0.0010	Sn	<0.0010
Al	0.0155	Ga	<0.0010	Ni	<0.0010	Sr	<0.0125
As	<0.0010	Gd	<0.0010	Os	*	Ta	<0.0010
Au	<0.0010	Ge	<0.0010	P	N/A	Tb	<0.0010
B	0.3341	Hf	<0.0010	Pb	<0.0010	Te	<0.0010
Ba	<0.0010	Hg	*	Pd	<0.0010	Th	<0.0010
Be	<0.0010	Ho	<0.0010	Pr	<0.0010	Ti	0.0987
Bi	<0.0010	In	<0.0010	Pt	<0.0010	Tl	<0.0011
Ca	0.0379	Ir	<0.0010	Rb	<0.0010	Tm	<0.0010
Cd	0.0050	K	0.0216	Re	<0.0010	U	<0.0010
Ce	<0.0010	La	*	Rh	<0.0010	V	<0.0010
Co	<0.0010	Li	<0.0010	Ru	<0.0010	W	<0.0020
Cr	<0.0010	Lu	<0.0010	S	*	Y	<0.0010
Cs	<0.0010	Mg	0.0102	Sb	<0.0010	Yb	<0.0010
Cu	<0.0010	Mn	<0.0010	Sc	<0.0010	Zn	0.0406
Dy	<0.0010	Mo	<0.0010	Se	*	Zr	<0.0010
Er	<0.0010	Na	0.2206	Si	*		
Eu	<0.0010	Nb	<0.0010	Sm	<0.0010		

4.0 APPROVAL AND DATE OF CERTIFICATION:
 Certification Approval: Daniel Boisvert, Chemist
 Certification Date: October 01, 2018



CONFERIDO		
ASS:		
DATA: 17 / 01 / 2018		
A. <input checked="" type="checkbox"/>	A.R. <input type="checkbox"/>	R. <input type="checkbox"/>
CONFORME ETL-2625-31 Ver.: 5.0		

Pg 1 of de 2

SCP SCIENCE

Providing Innovative Solutions to Analytical Chemists /
Solutions innovatives pour chimistes analystes



5.0 INTENDED USE / UTILISATION PRÉVUE:

- ICP Standards: For the calibration of, including but not limited to: ICP-AES, ICP-MS, FAAS, GFAA, XRF and DCP. / Étalons ICP : Pour l'étalonnage d'instruments de mesure tels que: ICP-AES, ICP-MS, FAAS, GFAA, XRF et DCP.
 - AA Standards: For the calibration of Flame (FAAS) and Graphite Furnace (GFAA) Atomic Absorption Spectrometers. / Étalons AA : Pour l'étalonnage de spectromètres d'absorption atomique flamme (FAAS) et four au graphite (GFAA).
 - Matrix Modifiers: For the optimization of analytical conditions to provide better Graphite Furnace Atomic Absorption (GFAA) instrument response and improved detection limits. / Modificateur de matrice : Pour l'optimisation des conditions analytiques afin de fournir des meilleures réponses instrumentales et limites de détection pour SAA four au graphite.
 - pH Standards: For the calibrating pH meters or for other wet chemistry applications. / Étalons pH : Pour étalonnage de pH mètres et autres applications de chimie humide.
 - Conductivity Standards: For electrolytic conductivity measurement as a calibration standard. / Étalons de conductivité : Comme étalon pour les mesures de conductivité électrolytiques.
 - IC Standards: for calibration of, but not limited to IC, HPLC, TLC, ISE, IR, NMR, MS, UV/VIS or other wet chemistry applications. / Étalons IC : Pour étalonnage d'instruments tels que : IC, HPLC, TLC, ISE, IR, NMR, MS, UV/VIS et autres applications de chimie humide.
- For any inquiries, please contact **SCP SCIENCE**. / Pour toute question, veuillez contacter **SCP SCIENCE**.

6.0 INSTRUCTIONS FOR USE / INSTRUCTIONS D'UTILISATION:

Handling and Storage / Manipulation et entreposage: Keep product tightly capped when not in use. The solution should be opened for a minimum amount of time necessary to dispense the amount required. Do not pipet or use directly from container. Do not return unused portions back to container. Store under normal laboratory conditions. Avoid exposure to excessive sources of heat and humidity or direct sunlight. / Garder les contenants bien fermés lorsque non utilisés. Le contenant devrait être ouvert seulement pour le temps requis afin de prélever la quantité nécessaire. Ne pas pipetter ou utiliser directement du contenant. Ne pas retourner les portions non-utilisées dans le contenant. Conserver dans des conditions normales de laboratoire. Éviter l'exposition à des sources de chaleur et d'humidité excessives ou à l'exposition solaire directe.

Stability / Stabilité: This Standard is guaranteed to be stable and accurate to within the specified uncertainty of measurement up to the unopened expiry date, if sealed, or up to the opened expiry date (when indicated), whichever comes first, provided the solution is kept lightly capped and stored under the indicated storage conditions. Purchasers will be notified of any significant changes resulting in re-certification or withdrawal of the product prior to the expiration date. / La stabilité et l'exactitude de cet étalon sont garanties d'être à l'intérieur de l'incertitude de mesure, jusqu'à la date d'expiration de la bouteille non-ouverte, si scellée, ou jusqu'à la date d'expiration de la bouteille ouverte (si indiquée), en présupposant que le contenant est maintenu fermé et gardé dans les conditions d'entreposage indiquées. Les acheteurs seront avisés dans le cas où il y aura des changements significatifs nécessitant une re-certification ou un rappel du produit avant la date d'expiration.

7.0 HAZARDOUS INFORMATION / INFORMATION SUR LES RISQUES POTENTIELS:

Please refer to the associated Safety Data Sheet (SDS) for information regarding this product (available at www.SCPSCIENCE.com). / SVP vous référer à la Fiche Signalétique applicable pour de l'information sur ce produit (Disponible à www.SCPSCIENCE.com).

8.0 HOMOGENEITY / HOMOGÉNÉITÉ:

This solution has been blended according to an in-house procedure and its homogeneity is guaranteed to be fit for purpose when a sample size sufficient for the intended method of analysis is used. / Cette solution a été préparée selon une procédure maison et nous assurons que sa homogénéité est appropriée à l'emploi lorsqu'un échantillon suffisant pour la méthode d'analyse prévue est utilisé.

9.0 TRACEABILITY / TRAÇABILITÉ:

This CRM (Certified Reference Material) is traceable to the NIST SRM (Standard Reference Material) indicated in section 2 through an unbroken chain of comparisons. In addition, balances used are regularly calibrated using weights which are traceable to NIST (National Institute of Standards and Technology) or NRC (National Research Council of Canada) standards. All conductivity meters used to analyze this standard have been regularly calibrated using a NIST or NRC traceable Thermometer and standards. All pH meters used to analyze this standard have been regularly calibrated using a NIST or NRC traceable thermometer and pH/MV simulator. / Ce matériel de référence certifié est traçable au Matériel de Référence Standardisé de NIST indiqué à la section 2 par une chaîne de comparaison ininterrompue. De plus, les balances utilisées sont étalonnées régulièrement en utilisant des poids qui sont traçables au NIST (National Institute of Standards and Technology) ou au CNRC (Conseil National de Recherches Canada). Tout conductimètre utilisé afin d'analyser cet étalon a été sujet à un étalonnage périodique utilisant des thermomètres et étalons traçables au NIST ou CNRC. Tout pH mètre utilisé afin d'analyser cet étalon a été sujet à un étalonnage périodique utilisant des thermomètres et un simulateur pH/MV traçables au NIST ou au CNRC.

10.0 PREPARATION / PRÉPARATION:

For the preparation of these solutions, 18 megohm/cm double deionized water, high-purity acids and glassware calibrated to ASTM Class A specifications are used. / Une eau de 18 megohm/cm doublement déionisée, de l'acide de haute pureté, ainsi que de la verrerie étalonnée afin de satisfaire les spécifications Classe A de ASTM ont été utilisés pour la préparation de cet étalon.

11.0 QUALITY SYSTEM CERTIFICATIONS / CERTIFICATIONS DE SYSTÈME QUALITÉ:

ISO 9001 Certification / Certification ISO 9001: This standard was produced in a facility which operates under a registered ISO 9001 Quality Management System. Please consult our web site for a copy of the most recent revision of our certificate of registration. / Cet étalon a été fabriqué dans un laboratoire qui utilise un Système de Gestion de la Qualité enregistré à la norme ISO 9001. Veuillez consulter notre site web pour obtenir la version la plus récente de notre certificat d'enregistrement.

ISO 17025 Accreditation / Accréditation ISO 17025: SCP SCIENCE (Corporate Headquarters) operates an ISO 17025 accredited laboratory. Please consult our web site for a copy of the most recent revision of our certificate and scope of accreditation. / SCP SCIENCE (Siège social) est accréditée ISO 17025. Veuillez consulter notre site web afin d'obtenir la plus récente version de notre certificat d'accréditation ainsi que la portée de notre accréditation.

ISO 17034 Accreditation / Accréditation ISO 17034: SCP SCIENCE (Corporate Headquarters) is an ISO 17034 accredited Reference Material Producer. Please consult our website for a copy of our most recent certificate and scope of accreditation. / SCP SCIENCE (Siège social) est un Fabricant de Matériaux de Référence Accrédité ISO 17034. Veuillez consulter notre site web afin d'obtenir la plus récente version de notre certificat d'accréditation ainsi que la portée de notre accréditation.

CORPORATE HEADQUARTERS
21900 Clark Graham
Bale D'Urfé (Montréal), Québec,
H9X 4B6 Canada
Phone: +1 (800) 361-6820
Fax: +1 (800) 253-5549

USA
3rd Party Distribution Center
348 Route 11, Champlain,
N.Y. 12019-4810
Phone: +1 (800) 361-6820
Fax: +1 (800) 253-5549

FRANCE
12 Ave. de Québec, St. Iberts
BILIC 642, 91965 Courtabouff
Phone: +33 (0) 1 69 16 71 17
Fax: +33 (0) 1 60 92 05 67

GERMANY
Alte Marktbordorfer Straße 14, 87618
Marktberdorf
Phone: +49 (0) 8342-89060-61
Fax: +49 (0) 8342-89060-69

CORPORATE:



Phone: +1 (514) 457-0701 | Fax: +1 (514) 457-4499

www.scpscience.com | sales@scpscience.com

Pg 2 of 2

PC-FRM005-CERT-14.0-B

8.6. CERTIFICADOS DE ANÁLISES DA SOLUÇÃO PADRÃO DE K 10.000 mg/L.

 INORGANIC VENTURES <small>300 Technology Drive Charlottesville, VA 24073 - USA 888.928.8100 info@inorganicventures.com</small>		CERTIFICATE OF ANALYSIS <small>TEL: 803.669.2799 - 540.585.3030 FAX: 540.585.3013 info@inorganicventures.com</small>																
1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION																		
<p>INORGANIC VENTURES is accredited to ISO 17034, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (QSR Certificate Number QSR-1034).</p>																		
																		
2.0 PRODUCT DESCRIPTION																		
Product Code:	Single Analyte Custom Grade Solution																	
Catalog Number:	CGK10																	
Lot Number:	P2-K688009																	
Matrix:	2% (v/v) HNO ₃																	
Value / Analyte(s):	10 000 µg/mL ea: Potassium																	
Starting Material:	KNO ₃																	
Starting Material Lot#:	2313																	
Starting Material Purity:	99.9971%																	
3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES																		
Certified Value:	10013 ± 30 µg/mL																	
Density:	1.025 g/mL (measured at 20 ± 4 °C)																	
Assay Information:																		
Assay Method #1	10007 ± 24 µg/mL	Gravimetric NIST SRM Lot Number: See Sec. 4.2																
Assay Method #2	9984 ± 73 µg/mL	ICP Assay NIST SRM 3141a Lot Number: 140813																
Assay Method #3	10020 ± 22 µg/mL	Calculated NIST SRM Lot Number: See Sec. 4.2																
<p>- The Calculated Value is a value calculated from the weight of a starting material that has been certified directly vs. a National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM/RM. See Sec 4.2 for balance traceability.</p>																		
<p>The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of k = 2.</p>																		
Page 1 of 4																		
<table border="1"> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">CONFERIDO</td> </tr> <tr> <td>ASS.:</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">(Signature)</td> </tr> <tr> <td>DATA:</td> <td colspan="2" style="text-align: center;">16 / 07 / 2020</td> </tr> <tr> <td>A.</td> <td style="text-align: center;">d</td> <td style="text-align: center;">A.R.</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">CONFORME ETL-0643-31 ver.: 7.0</td> </tr> </table>				CONFERIDO			ASS.:	(Signature)		DATA:	16 / 07 / 2020		A.	d	A.R.	CONFORME ETL-0643-31 ver.: 7.0		
CONFERIDO																		
ASS.:	(Signature)																	
DATA:	16 / 07 / 2020																	
A.	d	A.R.																
CONFORME ETL-0643-31 ver.: 7.0																		

Characterization of CRM/RM by Two or More Methods

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where two or more methods of characterization are used is the weighted mean of the results:

$$X_{CRM/RM} = \frac{\sum (x_i / w_i)}{\sum (1/w_i)}$$

x_i = mean of Assay Method i with standard uncertainty $u_{char i}$
 w_i = the weighting factors for each method calculated using the inverse square of the variance
 $w_i = (1/u_{char i}^2) / \sum (1/u_{char j}^2)$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty (E)} = U_{CRM/RM} = k \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{ltb}^2 + u_{ltc}^2}$$

k = coverage factor = 2
 $u_{char} = \sqrt{\sum (w_i^2) u_{char i}^2}$ where $u_{char i}$ are the errors from each characterization method
 u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty
 u_{ltb} = long term stability standard uncertainty (storage)
 u_{ltc} = transport stability standard uncertainty

Characterization of CRM/RM by One Method

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where one method of characterization is used is the mean of individual results:

$$X_{CRM/RM} = (X_{ij}) / n_{char a}$$

X_{ij} = mean of Assay Method A with
 $n_{char a}$ = the standard uncertainty of characterization Method A

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty (E)} = U_{CRM/RM} = k \sqrt{u_{char a}^2 + u_{bb}^2 + u_{ltb}^2 + u_{ltc}^2}$$

k = coverage factor = 2
 $u_{char a}$ = the errors from characterization
 u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty
 u_{ltb} = long term stability standard uncertainty (storage)
 u_{ltc} = transport stability standard uncertainty

4.0 TRACEABILITY TO NIST

- This product is traceable to NIST via an unbroken chain of comparisons. The uncertainties for each certified value are reported, taking into account the SRM/RM uncertainty error and the measurement, weighing and volume dilution errors. In rare cases where no NIST SRM/RM are available, the term 'in-house std.' is specified.

4.1 Thermometer Calibration

- All thermometers are NIST traceable through thermometers that are calibrated by an accredited calibration laboratory.

4.2 Balance Calibration

- All analytical balances are calibrated by an accredited calibration laboratory and procedure. The weights used for testing are annually compared to master weights and are traceable to NIST.

4.3 Glassware Calibration

- An in-house procedure is used to calibrate all Class A glassware used in the manufacturing and quality control of CRM/RMs.

5.0 TRACE METALLIC IMPURITIES (TMI) DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES (µg/mL)

CRM/RMs are tested for trace metallic impurities by Axial ICP-OES and ICP-MS. The result from the most sensitive method for each element, is reported below. Solutions tested by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M Ag < 0.001400	M Eu < 0.000660	O Na < 0.240000	M Se < 0.007900	O Zn < 0.017000
O Al < 0.001600	O Fe < 0.005900	M Nb < 0.000660	O Si < 0.012000	O Zr < 0.001600
M As < 0.005300	M Ga < 0.000660	M Nd < 0.000660	M Sm < 0.000660	
M Au < 0.002000	M Gd < 0.000660	O Ni < 0.004900	M Sn < 0.000660	
O B < 0.005600	M Ge < 0.002000	M Os < 0.003300	O Sr < 0.000055	
O Ba < 0.000660	M Hf < 0.000660	O P < 0.032000	M Ta < 0.000660	
O Be < 0.000082	M Hg < 0.002000	M Pb < 0.002300	M Tb < 0.000660	
M Bi < 0.006600	M Ho < 0.000660	M Pd < 0.000660	M Te < 0.017000	
O Ca < 0.031000	M In < 0.000660	M Pr < 0.000660	M Th < 0.000660	
O Cd < 0.000450	M Ir < 0.000660	M Pt < 0.002700	M Ti < 0.000660	
M Ce < 0.000660	s K <	M Rb < 0.480000	M Tl < 0.000660	
O Co < 0.000790	M La < 0.000660	M Re < 0.000660	M Tm < 0.000660	
O Cr < 0.000530	O Li < 0.000084	M Rh < 0.000660	M U < 0.000660	
M Cs < 0.000660	M Lu < 0.000660	M Ru < 0.000660	O V < 0.001100	
M Cu < 0.002700	O Mg < 0.005300	O S < 0.028000	M W < 0.000660	
M Dy < 0.000660	O Mn < 0.000480	M Sb < 0.000660	M Y < 0.000660	
M Er < 0.000660	M Mo < 0.000660	O Sc < 0.000340	O Yb < 0.000270	

M - Checked by ICP-MS O - Checked by ICP-OES i - Spectral Interference
 n - Not Checked For s - Solution Standard Element

6.0 INTENDED USE

- For the calibration of analytical instruments and validation of analytical methods as appropriate.

7.0 INSTRUCTIONS FOR THE CORRECT USE OF THIS REFERENCE MATERIAL

7.1 Storage and Handling Recommendations

- Store between approximately 4° - 30° C while in sealed TCT bag.
- While stored in the sealed TCT bag, transpiration of this CRM/RM is negligible. After opening the sealed TCT bag transpiration of the CRM/RM will occur, resulting in a gradual increase in the analyte concentration(s). It is the responsibility of the user to account for this effect. When the bottle is weighed both before and after being placed in storage, the mass difference observed will be a measure of transpiration mass loss.
- After opening the sealed TCT bag, keep cap tightly sealed when not in use and store between 4° - 24° C to minimize the effects of transpiration. Use at 20° ± 4° C to minimize volumetric dilution error when using the reported density. Do not pipette from the container. Do not return removed aliquots to container.

- For more information, visit www.inorganicventures.com/TCT

Atomic Weight; Valence; Coordination Number; Chemical Form in Solution - 39.10 ± 1 (6) K⁺ (aq)
Chemical Compatibility - Soluble in HCl, HNO₃, H₂SO₄ and HF aqueous matrices. Avoid use of HClO₄ due to insolubility of the perchlorate. Stable with all metals and inorganic anions except ClO₄⁻.

Stability - 2-100 ppb levels stable for months in 1% HNO₃ / LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 1-5% HNO₃ / LDPE container.

K Containing Samples (Preparation and Solution) - Metal (Dissolves very rapidly in water); Ores (Sodium carbonate fusion in PtO followed by HCl dissolution-blank levels of K in sodium carbonate critical); Organic Matrices (Sulfuric/peroxide digestion)

Atomic Spectroscopic Information (ICP-OES D.L.s are given as radial/axial view):

Technique	Estimated D.L.	Order	Interferences (underlined indicates severe)
ICP-MS 39 amu	10 ppt	n/a	<u>38ArH</u> , <u>23Na16O</u> , 78Se
ICP-OES 404.721 nm	1.1 / 0.05 µg/mL	1	U, Ce
ICP-OES 766.430 nm	0.4 / 0.001 µg/mL	1	2nd order radiation from R.E.s on some optical designs
ICP-OES 771.531 nm	1.0 / 0.03 µg/mL	1	2nd order radiation from R.E.s on some optical designs

8.0 HAZARDOUS INFORMATION

- Please refer to the Safety Data Sheet for information regarding this CRM/RM.

9.0 HOMOGENEITY

- This solution was mixed according to an in-house procedure and is guaranteed to be homogeneous. Homogeneity data indicate that the end user should take a minimum sample size of 0.2 mL to assure homogeneity.

10.0 QUALITY STANDARD DOCUMENTATION

10.1 ISO 9001 Quality Management System Registration

- QSR Certificate Number QSR-1034

10.2 ISO/IEC 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories"

- Chemical Testing - Accredited / A2LA Certificate Number 883.01

10.3 ISO 17034 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers"

- Reference Material Producer - Accredited / A2LA Certificate Number 883.02

Inorganic Ventures, 300 Technology Drive, Christiansburg, Va. 24073, USA; Telephone: 800.955.6709; 540.585.3600; Fax: 540.585.3012; inorganicventures.com; info@inorganicventures.com

11.0 CERTIFICATION, LOT EXPIRATION AND PERIOD OF VALIDITY**11.1 Certification Issue Date**

February 10, 2020

- The certification is valid within the measurement uncertainty specified provided the CRM/RM is stored and handled in accordance with instructions given in Sec 7.1. This certification is nullified if instructions in Sec 7.1 are not followed or if the CRM/RM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

11.2 Lot Expiration Date

- **February 10, 2024**

- The date after which this CRM/RM should not be used.

- The lot expiration date reflects the period of time that the stability of a CRM/RM can be supported by long term stability studies conducted on properly stored and handled CRM/RMs. Lot expiration is limited primarily by transpiration (loss of water from the solution) and infrequently by chemical stability.


11.3 Period of Validity

- Sealed TCT Bag Open Date: _____

- This CRM/RM should not be used longer than one year (or six months in the case of a 30 mL bottle) from the date of opening the aluminized bag or after the date given in Sec. 11.2, whichever comes first. This is contingent upon the CRM/RM being stored and handled in accordance with the instructions given in Sec. 7.1.

12.0 NAMES AND SIGNATURES OF CERTIFYING OFFICERS**Certificate Approved By:**

Michael Booth
Manager, Quality Control


Certifying Officer:

Paul Gaines
CEO, Senior Technical Director




**8.7. CERTIFICADOS DE ANÁLISES DO ÓXIDO DE TÂNTALO V (Ta₂O₅)
99,99%.**

Certificate Of Analysis		Page 1 of 1			
 SIGMA-ALDRICH					
Certificate of Analysis					
Product Name	Tantalum(V) oxide, <5 µm, 99.99% trace metals basis				
Product Number	204536				
Product Brand	Aldrich				
CAS Number	1314-61-0				
Molecular Formula	Ta ₂ O ₅				
Molecular Weight	441.89				
TEST	SPECIFICATION	LOT 135188J RESULTS			
APPEARANCE	WHITE POWDER	WHITE POWDER			
LOSS ON IGNITION	0.5% (MAXIMUM)	0.09% (1000 DEG C, 1 HOUR)			
TRACE ANALYSIS,		TRACE ELEMENTS IN PPM			
SPECTROGRAPHIC		AL 3.5 AS 0.47 B 0.2 BA 0.25 BE <0.01 BI <0.5 CA 4.5 CO <0.05 CR 0.48 CU 0.45 FE 5.0 GA <0.05 HF <0.05 K 0.35 LI <0.01 MG 1.6 MN 0.17 MO <0.1 NA 5.0 NB 1.0 NI 0.1 PB 1.4 RE <0.1 SB 45 SN <0.1 TH <0.01 TI 0.2 U <0.01 V <0.05 W 0.3 Y <0.1 ZN 1.6 ZR 0.035 CONFIRMS TANTALUM COMPONENT			
ICP ASSAY	CONFIRMS TA COMPONENT	CONFIRMS TANTALUM COMPONENT			
PARTICLE SIZE	5 MICRON (MAXIMUM)	1.80 MICRON AVERAGE PARTICLE SIZE (FISHER)			
MEASUREMENTS					
PURITY		>99.99% BASED ON TRACE METAL ANALYSIS			
QC RELEASE DATE		FEBRUARY 2008			
 Barbara Rajzer, Supervisor Quality Control Milwaukee, Wisconsin USA					
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;"> <p>CONFERIDO</p> <p>ASS: </p> <p>DATA: 10/12/08</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">A. K.</td> <td style="width: 33%;">A. R.</td> <td style="width: 33%;">R.</td> </tr> </table> </div>			A. K.	A. R.	R.
A. K.	A. R.	R.			

8.8. CERTIFICADOS DE ANÁLISES DO ÁCIDO CLORÍDRICO - HCl 37%.

21/02/2019 Certificado - (07911)



CERTIFICADO DE ANÁLISE

Produto: ACIDO CLORIDRICO 37% PA-ACS*
Fórmula: HCl
Lote: 07911
Nº Análise: 6206
Data de Fabricação: 02/2019

Peso Molecular: 36,46
Referência: QMA0000112090
Marca: Química Moderna
Data de Validade: 02/2024

TESTES	ESPECIFICAÇÕES	RESULTADOS
Ensaio (HCl)	36,5 - 38,0%	37,50%
Amonio (NH4)	Max. 0,0003%	<0,0003%
Aparência	De acordo **	De acordo
Arsenio (As)	Max. 0,00001%	<0,00001%
Bromo (Br)	Max. 0,005%	<0,005%
Cloro livre (Cl)	Max. 0,0001%	0,0001%
Cor (Apha)	Max. 10	<10
Ferro (Fe)	Max. 0,00002%	<0,00002%
Metais pesados (Pb)	Max. 0,0001%	<0,0001%
Resíduo após ignição	Max. 0,0005%	0,0005%
Substâncias orgânicas extraíveis	Max. 0,0005%	<0,0005%
Sulfato (SO4)	Max. 0,0001%	<0,0001%
Sulfito (SO3)	Max. 0,0001%	<0,0001%


Observações:
 * American Chemical Society Specifications - ACS 10a. edição - 2006
 ** Livre mat. susp. ou sedimentado

Chefe de Laboratório
 Miguel Luis Ribeiro - CRQ 4a - 04416706

(X) Aprovado como: PA Data: 13/02/2019

Química Moderna Indústria e Comércio Ltda
 Rua Titicaca, 813 - Jardim Regina Alice - Barueri - SP - CEP 06412-080
 Telefone: (11) 2391-0950 - Fax: (11) 2391-0978
www.quimicamoderna.net.br

* Documento emitido eletronicamente. Digiteza assinatura. *



CONFERIDO

ASS.: *[Assinatura]*

DATA: 28/10/2019

A. <input checked="" type="checkbox"/>	A.R. <input type="checkbox"/>	R. <input type="checkbox"/>
--	-------------------------------	-----------------------------

CONFORME ETI. DCUS.9 Ver.: 2-0

<http://www.quimicamoderna.net.br/autofaudo.php> 3/1




8.9. CERTIFICADOS DE ANÁLISES DO ÁCIDO NÍTRICO – HNO₃.



Certificate of Analysis

1.00456.9026 Nitric acid 65% for analysis EMSURE® Reag. Ph Eur,ISO
Batch K51961756

	Spec. Values		Batch Values	
Assay (alkalimetric)	≥ 65.0	%	65.3	%
Identity	passes test		passes test	
Appearance	passes test		passes test	
Color (Hazen)	≤ 10	Hazen	< 10	Hazen
Density (d 20/20)	1.384 - 1.418		1.386	
Chloride (Cl)	≤ 0.2	ppm	< 0.2	ppm
Phosphate (PO ₄)	≤ 0.2	ppm	< 0.1	ppm
Sulfate (SO ₄)	≤ 0.5	ppm	< 0.5	ppm
Heavy metals (as Pb)	≤ 0.2	ppm	< 0.1	ppm
Ag (Silver)	≤ 0.010	ppm	< 0.005	ppm
Al (Aluminium)	≤ 0.050	ppm	< 0.010	ppm
As (Arsenic)	≤ 0.010	ppm	< 0.002	ppm
Au (Gold)	≤ 0.050	ppm	< 0.005	ppm
Ba (Barium)	≤ 0.010	ppm	< 0.005	ppm
Be (Beryllium)	≤ 0.010	ppm	< 0.005	ppm
Bi (Bismuth)	≤ 0.020	ppm	< 0.010	ppm
Ca (Calcium)	≤ 0.100	ppm	< 0.050	ppm
Cd (Cadmium)	≤ 0.010	ppm	< 0.005	ppm
Co (Cobalt)	≤ 0.010	ppm	< 0.005	ppm
Cr (Chromium)	≤ 0.020	ppm	< 0.005	ppm
Cu (Copper)	≤ 0.010	ppm	< 0.005	ppm
Fe (Iron)	≤ 0.100	ppm	< 0.020	ppm
Ga (Gallium)	≤ 0.050	ppm	< 0.010	ppm
Ge (Germanium)	≤ 0.020	ppm	< 0.010	ppm
In (Indium)	≤ 0.020	ppm	< 0.010	ppm
K (Potassium)	≤ 0.100	ppm	< 0.010	ppm
Li (Lithium)	≤ 0.010	ppm	< 0.010	ppm
Mg (Magnesium)	≤ 0.050	ppm	< 0.010	ppm
Mn (Manganese)	≤ 0.010	ppm	< 0.005	ppm
Mo (Molybdenum)	≤ 0.010	ppm	< 0.005	ppm
Na (Sodium)	≤ 0.200	ppm	< 0.200	ppm
Ni (Nickel)	≤ 0.020	ppm	< 0.010	ppm
Pb (Lead)	≤ 0.010	ppm	< 0.010	ppm
Pt (Platinum)	≤ 0.100	ppm	< 0.010	ppm
Sr (Strontium)	≤ 0.010	ppm	< 0.010	ppm
Ti (Titanium)	≤ 0.020	ppm	< 0.010	ppm
Tl (Thallium)	≤ 0.020	ppm	< 0.020	ppm
V (Vanadium)	≤ 0.010	ppm	< 0.010	ppm
Zn (Zinc)	≤ 0.020	ppm	< 0.010	ppm
Zr (Zirconium)	≤ 0.020	ppm	< 0.020	ppm
Residue on ignition (as SO ₂)	≤ 3	ppm	< 3	ppm
Tested by the dithionite	passes test		passes test	

CONFERIDO	
ASS.: 	DATA: 23 / 03 / 2020
A. 	R. 
CONFORME ETI-DCLP-33 ver.: 90	

Certificate of Analysis

1.00456.9026 Nitric acid 65% for analysis EMSURE® Reag. Ph Eur,ISO
Batch K51961756

Date of expiry: see product label
ISO-reagent

Date of release (DD.MM.YYYY) 23.10.2019

Dr. Rainer Vogt
Responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature.

8.10. CERTIFICADOS DE ANÁLISES DA SOLUÇÃO HF 48%.



Certificate of Analysis

1.00334.1000 Hydrofluoric acid 48% for analysis EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur
 Batch B1343034

Batch Values		
Assay (acidimetric)	48.9	%
Color	≤ 10	Hazen
Chloride (Cl)	≤ 1	ppm
Hexafluoroarsate (SFA)	≤ 50	ppm
Nitrate (NO ₃)	≤ 5	ppm
Phosphate (PO ₄)	≤ 0.5	ppm
Sulfate and sulphite (as SO ₄)	≤ 5	ppm
Heavy metals (as Pb)	≤ 0.5	ppm
Ag (Silver)	≤ 0.020	ppm
Al (Aluminium)	≤ 0.050	ppm
As (Arsenic)	≤ 0.050	ppm
Au (Gold)	≤ 0.100	ppm
B (Boron)	≤ 0.050	ppm
Ba (Barium)	≤ 0.010	ppm
Be (Beryllium)	≤ 0.020	ppm
Bi (Bismuth)	≤ 0.020	ppm
Ca (Calcium)	0.021	ppm
Cd (Cadmium)	≤ 0.010	ppm
Co (Cobalt)	≤ 0.020	ppm
Cr (Chromium)	≤ 0.010	ppm
Cu (Copper)	≤ 0.020	ppm
Fe (Iron)	0.025	ppm
Ga (Gallium)	≤ 0.020	ppm
Ge (Germanium)	≤ 0.020	ppm
In (Indium)	≤ 0.020	ppm
K (Potassium)	≤ 0.100	ppm
Li (Lithium)	≤ 0.010	ppm
Mg (Magnesium)	≤ 0.100	ppm
Mn (Manganese)	≤ 0.030	ppm
Mo (Molybdenum)	≤ 0.020	ppm
Nb (Niobium)	0.021	ppm
Ni (Nickel)	≤ 0.051	ppm
Pb (Lead)	≤ 0.020	ppm
Pt (Platinum)	≤ 0.200	ppm
Sn (Tin)	≤ 0.100	ppm
Sr (Strontium)	≤ 0.020	ppm
Ti (Titanium)	≤ 0.020	ppm
Tl (Thallium)	≤ 0.020	ppm
V (Vanadium)	≤ 0.020	ppm
Zn (Zinc)	≤ 0.021	ppm
Zr (Zirconium)	≤ 0.020	ppm

CONFÉRIDO		
ASS: <i>[Signature]</i>		
DATA: 24 / 02 / 2018		
<i>[Signature]</i>	A.R.	R.
CONFORME ETL- 2018 -32 Ver.: 1-0		

Merck KGaA, Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt (Germany); +49 6151 73-0
 EMD Millipore Corporation - a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany
 290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA, Phone: (978) 715-4321

Page 1 of 2

Certificate of Analysis

1.00334.1000 Hydrofluoric acid 48% for analysis EMSURE® ACS,ISO,Reag. Ph Eur
Batch B1343034




Residue on ignition (as sulfates) ≤ 5 ppm

Date of release (DD.MM.YYYY) 14.07.2016
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY) 31.07.2021

Dr. Manuel Schaffroth
Responsible laboratory manager quality control




This document has been produced electronically and is valid without a signature.

8.11. ESPECIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE NIOBIO – ALTA PUREZA DA CBMM

	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DE PRODUTO	Espec. n° 311 Versão: 3.0 Pág.: 1/1
Produto	Óxido de Nióbio – Alta Pureza Nb_2O_5 – HP 311	
1. Composição Química		
	<u>ESPECIFICAÇÃO</u>	<u>ESPECIFICAÇÃO</u>
Nb_2O_5	98,5% mín.	Na
LOI	0,5% máx.	P
Ta	2000 ppm máx.	S
Fe	1000 ppm máx.	C
Si	1000 ppm máx.	Pb
Ti	1500 ppm máx.	Sn
K	1000 ppm máx.	500 ppm máx.
		100 ppm máx.
		100 ppm máx.
		100 ppm máx.
		5 ppm máx.
		5 ppm máx.
2. Aspecto Físico		
	Pó branco/amarelado	
3. Embalagem		
	Tambores: 200 kg Big Bags: aprox. 450 kg	
4. Outras especificações químicas, granulométricas e embalagens podem ser atendidas sob consulta.		
Observação: Esta especificação poderá ser alterada sem aviso prévio Esta especificação cancela quaisquer outras emitidas anteriormente		
Preparado por		Aprovado por
	Data	
		Data
Renata Duarte Menezes Rocha Chefe Departamento de Óxidos	27/10/2016	Clóvis A. de Faria Sousa Superintendente de Produção
		27/10/2016

8.12. ESPECIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE NIOBIO – GRAU OTICO DA CBMM.

As impurezas, tais como K e P, não são listadas, já que o Óxido de Nióbio Grau Otico é produzido a partir de processos adicionais de purificação do Óxido de Nióbio Alta Pureza, portanto, são considerados os mesmos limites de especificações.

	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DE PRODUTO		Espec. n° 350 Versão: 5.0 Pág.: 1/1																								
Produto		Óxido de Nióbio - Grau Ótico Nb_2O_5 – GO 350																									
1. Composição Química <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 20%;"></th> <th style="width: 30%; text-align: center;"><u>ESPECIFICAÇÃO</u></th> <th style="width: 20%;"></th> <th style="width: 30%; text-align: center;"><u>ESPECIFICAÇÃO</u></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Ta</td> <td style="text-align: center;">1500 ppm máx.</td> <td style="text-align: center;">Cr</td> <td style="text-align: center;">1 ppm máx.</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Fe</td> <td style="text-align: center;">5 ppm máx.</td> <td style="text-align: center;">Mn</td> <td style="text-align: center;">1 ppm máx.</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Si</td> <td style="text-align: center;">30 ppm máx.</td> <td style="text-align: center;">Co</td> <td style="text-align: center;">1 ppm máx.</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Al</td> <td style="text-align: center;">10 ppm máx.</td> <td style="text-align: center;">Cu</td> <td style="text-align: center;">2 ppm máx.</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">LOI</td> <td style="text-align: center;">0,5 % máx.</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>					<u>ESPECIFICAÇÃO</u>		<u>ESPECIFICAÇÃO</u>	Ta	1500 ppm máx.	Cr	1 ppm máx.	Fe	5 ppm máx.	Mn	1 ppm máx.	Si	30 ppm máx.	Co	1 ppm máx.	Al	10 ppm máx.	Cu	2 ppm máx.	LOI	0,5 % máx.		
	<u>ESPECIFICAÇÃO</u>		<u>ESPECIFICAÇÃO</u>																								
Ta	1500 ppm máx.	Cr	1 ppm máx.																								
Fe	5 ppm máx.	Mn	1 ppm máx.																								
Si	30 ppm máx.	Co	1 ppm máx.																								
Al	10 ppm máx.	Cu	2 ppm máx.																								
LOI	0,5 % máx.																										
2. Aspecto Físico		Pó branco																									
3. Embalagem		Tambores com 50 kg																									
4. Outras especificações químicas, granulométricas e embalagens podem ser atendidas sob consulta.																											
Observação: Esta especificação poderá ser alterada sem aviso prévio Esta especificação cancela quaisquer outras emitidas anteriormente																											
Preparado por  Renata Duarte Menezes Chefe do Departamento de Óxido		Aprovado por  Clóvis A. de Faria Sousa Superintendente de Produção																									
Data 27/10/2016		Data 27/10/2016																									