

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciência Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Marília Mariano Garcia

**OBTENÇÃO E ESTUDO DE ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA PARA USO EM
BATERIAS DE ÍONS SÓDIO**

Belo Horizonte

2025

UFMG / ICEX / DQ. 1.674^a
D. 914^a

Marília Mariano Garcia

**OBTENÇÃO E ESTUDO DE ÓXIDOS DE ALTA ENTROPIA PARA USO EM
BATERIAS DE ÍONS SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Química.

Orientador: Luciano Andrey Montoro

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

Garcia, Marília Mariano.
G216o Obtenção e estudo de óxidos de alta entropia para uso em baterias de íons sódio
2025 [manuscrito] / Marília Mariano Garcia. 2025.
D 109 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Luciano Andrey Montoro.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais –
Departamento de Química.
Bibliografia: f. 103-109.

1. Físico-química – Teses. 2. Baterias – Teses. 3. Óxidos – Teses. 4. Íons –
Teses. 5. Sódio – Teses. 6. Eletroquímica – Teses. 7. Pilhas e baterias – Teses. 8.
Entropia – Teses. 9. Energia – Armazenamento – Teses. I. Montoro, Luciano
Andrey, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx



"Obtenção e Estudo de Óxidos de Alta Entropia Para Uso Em Baterias de Íons Sódio"

Marília Mariano Garcia

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Luciano Andrey Montoro - Orientador
UFMG

Prof. Paulo Fernando Ribeiro Ortega
UFV

Prof. Wagner da Nova Mussel
UFMG

Belo Horizonte, 28 de julho de 2025.



em 28/07/2025, às 19:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 28/07/2025, às 19:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wagner da Nova Mussel, Professor do Magistério Superior**, em 29/07/2025, às 08:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4408487** e o código CRC **E108B276**.

Dedico esse trabalho aos meus pais Cleive e Ananias, a minha irmã Cleina e meus queridos amigos que sempre me apoiaram a realizar meus sonhos e que estiveram ao meu lado em toda minha trajetória me dando suporte.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por ter me guiado até este momento da minha vida, concedendo-me oportunidades de crescimento intelectual e de construir novas amizades.

À minha querida família, agradeço pela força, pelos momentos divertidos e especiais que passamos juntos. Aos meus pais, Cleive e Ananias, deixo meus mais sinceros agradecimentos por sempre me incentivarem, apoiarem e guiarem em todos os caminhos da minha vida, especialmente nos últimos anos, cuidando de mim com tanto amor e carinho.

À minha irmã Cleina, sou grata por todo cuidado comigo durante minha vida e até os dias atuais, agradeço também por ter me incentivado a embarcar nesta jornada, pelos conselhos, passeios, conversas e amizade constante.

Um agradecimento especial ao Tercio Xisto, um grande amigo e companheiro desde a graduação, que me incentivou a iniciar essa trajetória e esteve ao meu lado durante todo o percurso, proporcionando-me muitas risadas, conselhos, caminhadas e uma valiosa companhia.

Agradeço, de forma igualmente especial, ao Augusto Carvalho, que chegou à minha vida neste último ano e tem transformado meus dias em momentos mais leves, alegres e cheios de significado. Sua presença tem sido um refúgio em meio às incertezas, oferecendo-me carinho, cuidado e acolhimento nos momentos mais difíceis.

Aos meus colegas de laboratório — Débora, Lorena, Nicolle, Thiago, Tadeu e Guilherme — agradeço pelas risadas, conversas, conselhos, companhia no laboratório e nas viagens aos congressos.

Ao GPQUIT, agradeço por me acolherem como “agregada”, pela agradável companhia nos almoços e pelos cafés gentilmente oferecidos.

Aos meus novos colegas, Renato e Dani, agradeço enormemente pelo carinho e pelas muitas risadas desde o primeiro dia em que nos conhecemos.

Ao Prof. Dr. Luciano Montoro, meu orientador, expresso minha profunda gratidão pela oportunidade de trabalho, pela paciência, pelos ensinamentos e pelos constantes incentivos que me permitiram crescer tanto ao longo desses dois anos.

Ao Núcleo de Extensão do Departamento de Química do ICEX/UFMG, ao Centro de Microscopia da UFMG, ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da UFMG (LCPNano), ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), ao Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, e ao Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAM) do Departamento de Química da UFMG,

agradeço por viabilizarem as análises de caracterização e quantificação realizadas neste trabalho.

Ao Departamento de Química da UFMG, agradeço pela disponibilização de recursos que contribuíram para a elaboração dos estudos aqui apresentados.

A FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) agradeço o financiamento das atividades de pesquisa neste projeto (APQ-02142-22).

Por fim, agradeço aos demais órgãos de fomento — CNPq, CAPES e FUNCAMP — pelo apoio financeiro que tornou possível a realização deste trabalho.

Quanto maior a dificuldade, maior a glória em superá-la.

Epicuro.

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados óxidos de alta entropia com estrutura lamelar por meio do método Pechini adaptado, com o objetivo de desenvolver novos materiais para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia. A proposta baseou-se na combinação de múltiplos cátions metálicos em uma única matriz cristalina, explorando o efeito da entropia configuracional para estabilizar fases complexas, incluindo metais inseridos na rede cristalina ainda não reportados na literatura. Foram obtidos quatro materiais distintos, nomeados: OAE-ExMn 700 °C ($\text{Na}_{1,16}[\text{Mn}_{0,304}\text{Ni}_{0,11}\text{Co}_{0,141}\text{Fe}_{0,115}\text{Mg}_{0,112}\text{Nb}_{0,104}\text{Li}_{0,113}]\text{O}_2$), OAE-1:1 900 °C ($\text{Na}_{1,17}[\text{Mn}_{0,49}\text{Fe}_{0,36}\text{Mg}_{0,112}\text{Nb}_{0,072}\text{Li}_{0,078}]\text{O}_2$), OAE-2/3 700 °C ($\text{Na}_{0,73}[\text{Mn}_{0,52}\text{Fe}_{0,38}\text{Nb}_{0,01}\text{Li}_{0,086}]\text{O}_2$) e OAE-2/3 900 °C ($\text{Na}_{0,72}[\text{Mn}_{0,52}\text{Fe}_{0,38}\text{Nb}_{0,016}\text{Li}_{0,08}]\text{O}_2$), os quais foram caracterizados por técnicas estruturais, morfológicas e eletroquímicas em meio não aquoso.

As análises revelaram que os materiais apresentaram estrutura lamelar e, em alguns casos, ocorrência de segregação de fase do nióbio, resultando na formação de niobato de sódio, especialmente nas amostras com deficiência de sódio. Apesar dessa separação de fase, os materiais demonstraram desempenho eletroquímico significativo. As capacidades máximas específicas alcançadas foram de $83 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $46 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $97 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ e $73 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, para os óxidos mencionados, sob taxa de carga e descarga de 0,2C.

Os resultados obtidos indicam que os óxidos de alta entropia sintetizados apresentam características estruturais e eletroquímicas promissoras, com exceção da amostra OAE-1:1 900 °C, cuja capacidade máxima foi limitada a $46 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Os demais óxidos apresentaram alta reversibilidade, elevada eficiência e boa capacidade de retenção após 100 ciclos em taxa 1C. No entanto, todos os materiais mostraram indícios de degradação, provavelmente associada à formação de falhas de empilhamento induzidas por tensões elevadas durante o funcionamento em altas taxas. Esses resultados indicam que os materiais sintetizados são fortes candidatos para aplicação como eletrodos em baterias recarregáveis, especialmente em dispositivos de inserção iônica, como as baterias de íons sódio.

Palavras-chave: óxidos de alta entropia; método Pechini; estrutura lamelar; baterias de íons sódio; caracterização eletroquímica; capacidade máxima específica.

ABSTRACT

In this work, high-entropy oxides with layered structures were synthesized using a modified Pechini method, aiming to develop new materials for application in energy storage devices. The approach was based on combining multiple metal cations into a single crystalline matrix, exploring the effect of configurational entropy to stabilize complex phases, including metals incorporated into the crystal lattice that have not yet been reported in the literature. Four distinct materials were obtained, named: OHE-ExMn 700 °C ($\text{Na}_{1,16}[\text{Mn}_{0,304}\text{Ni}_{0,11}\text{Co}_{0,141}\text{Fe}_{0,115}\text{Mg}_{0,112}\text{Nb}_{0,104}\text{Li}_{0,113}]\text{O}_2$), OHE-1:1 900 °C ($\text{Na}_{1,17}[\text{Mn}_{0,49}\text{Fe}_{0,36}\text{Mg}_{0,112}\text{Nb}_{0,072}\text{Li}_{0,078}]\text{O}_2$), OHE-2/3 700 °C ($\text{Na}_{0,73}[\text{Mn}_{0,52}\text{Fe}_{0,38}\text{Nb}_{0,01}\text{Li}_{0,086}]\text{O}_2$) e OHE-2/3 900 °C ($\text{Na}_{0,72}[\text{Mn}_{0,52}\text{Fe}_{0,38}\text{Nb}_{0,016}\text{Li}_{0,08}]\text{O}_2$), and were characterized using structural, morphological, and electrochemical techniques in non-aqueous media.

Analyses revealed that the materials exhibited a layered structure and, in some cases, phase segregation of niobium, leading to the formation of sodium niobate, particularly in samples with sodium deficiency. Despite this phase separation, the materials showed significant electrochemical performance. The specific capacities achieved were $83 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $46 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $97 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and $73 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, for the aforementioned oxides, under a charge/discharge rate of 0.2C.

The results indicate that the synthesized high-entropy oxides exhibit promising structural and electrochemical properties, except for the sample OAE-1:1 900 °C, whose maximum capacity was limited to $46 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. The other oxides demonstrated high reversibility, elevated efficiency, and good capacity retention after 100 cycles at a 1C rate. However, all materials showed signs of degradation, probably associated with the formation of stacking faults induced by high mechanical stress during high-rate cycling. These findings suggest that the synthesized materials are strong candidates for application as electrode materials in rechargeable batteries, particularly in ion-insertion devices such as sodium-ion batteries.

Keywords: high-entropy oxides; Pechini method; layered structure; sodium-ion batteries; electrochemical characterization; maximum specific capacity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Histórico e previsão de energia cumulativa fornecida por LIBs operados em sistemas portáteis dispositivos, veículos elétricos e sistemas estacionários de armazenamento de energia.	21
Figura 2: Gráfico de Ragone, potência específica e energia específica de diferentes tipos de bateria.	22
Figura 3: Abundância elementar na crosta terrestre.	23
Figura 4: Principais grupos estruturais de materiais catódicos.	24
Figura 5: Representação da estrutura cristalina de óxidos lamelares do tipo O3 e P2.	25
Figura 6: Esquema de funcionamento de bateria de inserção de íons Na ⁺	26
Figura 7: Diagrama de níveis de energia envolvidos em uma bateria de inserção de íons.	28
Figura 8: Curvas de voltametria linear de células de aço inoxidável/Na em diferentes eletrólitos.	29
Figura 9: Glove Box com atmosfera controlada.	38
Figura 10: Componentes das células eletroquímicas e célula após a prensagem.	39
Figura 11: Multipotenciostato BioLogic VMP-3.	39
Figura 12: Representação de um esquema de voltamograma cíclico.	40
Figura 13: Difractogramas de Raios X (DRX) dos materiais sintetizados.	44
Figura 14: DRX dos materiais a) OAE-ExMn 700°C e b) OAE-1:1 900°C.	46
Figura 15: Resultados da Análise Termogravimétrica dos materiais OAE-ExMn 700°C e OAE-1:1 900°C.	47
Figura 16: Resultados de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os materiais OAE-ExMn 700°C e OAE-1:1 900°C.	48

Figura 17: Imagens representativas obtidas por MEV a-b) OAE-ExMn 700°C c-d) OAE- 1:1 900°C.....	49
Figura 18: Resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) integrada ao Microscópio de Transmissão (STEM) dos óxidos OAE-ExMn 700°C e OAE- 1:1 900°C.....	50
Figura 19: Mapeamento químico por EDS do material OAE- 1:1 900°C realizado por STEM.	51
Figura 20: Mapeamento químico por EDS do material OAE- ExMn 700°C realizado por STEM.	53
Figura 21: Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo Varredura (STEM) da amostra OAE-ExMn 700°C. a) e b) Imagens de partícula obtida por detecção em campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), respectivamente. c) Imagem em alta resolução (HRSTEM) de cristalito indicado em “a”. d) Transformada de Fourier da imagem em “c” e padrão de difração simulado para a fase R-3m do NaCoO ₂ . e) Imagem de HRSTEM e perfil em linha ao longo da linha indicada.	56
Figura 22: Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo Varredura (STEM) da amostra OAE-1:1 900°C. a) e b) Imagens de partícula obtida por detecção em campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), respectivamente. c), d) e e) Imagens em alta resolução (HRSTEM) evidenciando os planos principais da estrutura lamelar (003) e (006), e respectiva transformada de Fourier da imagem mostrada em “d”.....	58
Figura 23: Resultados de XPS obtidos para o óxido OAE-ExMn 700°C a) Espectro exploratório b) Espectro do pico Na 1s c) Espectro do pico Nb 3d d) Espectro do pico Li 1s e) Espectro do pico Fe 2p f) Espectro do pico Mn 2p g) Espectro do pico Co 2p h) Espectro do pico Ni 2p i) Espectro do pico Mg 1s.....	59
Figura 24: Resultados de XPS obtidos para o óxido OAE-ExMn 700°C a) Espectro exploratório b) Espectro do pico Na 1s c) Espectro do pico Nb 3d d) Espectro do pico Li 1s e) Espectro do pico Fe 2p f) Espectro do pico Mn 2p.	62
Figura 25: Voltamogramas para os óxidos a) OAE-ExMn 700°C b) OAE- 1:1 900°C.	66

Figura 26: Curva corrente de pico vs. a) velocidade de varredura, b) raiz da velocidade de varredura e c)- ln da corrente de pico anódico vs. ln da velocidade de varredura do OAE-ExMn 700°C.....	68
Figura 27: Curva corrente de pico vs. a) velocidade de varredura, b) raiz da velocidade de varredura e c)- ln da corrente de pico anódico vs. ln da velocidade de varredura do OAE-1:1 900°C.....	70
Figura 28: Curvas de CGPL para os óxidos a) OAE-ExMn 700°C e b) OAE- 1:1 900°C.....	72
Figura 29: Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o a) OAE-ExMn 700°C e b) OAE- 1:1 900°C.	73
Figura 30: Variação da descarga específica e eficiência coulômbica do a) OAE-ExMn 700°C e b) OAE- 1:1 900°C em taxa C para 100 ciclos.....	75
Figura 31: DRX dos materiais a) OAE- 2/3 700°C e b) OAE- 2/3 900°C.....	76
Figura 32: Resultados da Análise Termogravimétrica dos materiais OAE-2/3 700°C e OAE-2/3 900°C.....	78
Figura 33: Resultados de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os materiais OAE-2/3 700°C e OAE-2/3 900°C.....	79
Figura 34: Imagens representativas obtidas por MEV a-b) OAE-2/3 700°C c-d) OAE-2/3 900°C.....	80
Figura 35: Resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) integrada ao Microscópio de Transmissão (STEM) dos óxidos OAE-2/3 700°C e OAE-2/3 900°C.....	81
Figura 36: Mapeamento químico por EDS do material OAE-2/3 700°C realizado por STEM.	83
Figura 37: Mapeamento químico por EDS do material OAE-2/3 900°C realizado por STEM.	84
Figura 38: Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo Varredura (STEM) da amostra OAE-2/3 700°C. a) e b) Imagens de partícula obtida por detecção em campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), respectivamente. c) Região com interface entre	

cristalitos, e respectiva transformada de Fourier. d) Detalhe de partícula e a transformada de Fourier da região 1, indexada no eixo de zona [551]. 86

Figura 39: Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo Varredura (STEM) da amostra OAE-2/3 900°C. a) e b) Imagens de partícula obtida por detecção em campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), respectivamente. c) Região com interface entre cristalitos, e respectiva transformada de Fourier, onde a região 2 está orientada no eixo de zona [401] e os planos (002) são observados na região 1. 87

Figura 40: Resultados de XPS obtidos para o óxido OAE-2/3 700°C a) Espectro exploratório b) Espectro do pico Na 1s c) Espectro do pico Nb 3d d) Espectro do pico Li 1s e) Espectro do pico Fe 2p f) Espectro do pico Mn 2p. 89

Figura 41: Resultados de XPS obtidos para o óxido OAE-2/3 900°C a) Espectro exploratório b) Espectro do pico Na 1s c) Espectro do pico Nb 3d d) Espectro do pico Li 1s e) Espectro do pico Fe 2p f) Espectro do pico Mn 2p. 90

Figura 42: Voltamogramas para os óxidos a) OAE-2/3 700°C b) OAE-2/3 900°C. 93

Figura 43: Curva corrente de pico vs. a) velocidade de varredura, b) raiz da velocidade de varredura e c)- ln da corrente de pico anódico vs. ln da velocidade de varredura do OAE-2/3 700°C. 95

Figura 44: Curva corrente de pico vs. a) velocidade de varredura, b) raiz da velocidade de varredura e c)- ln da corrente de pico anódico vs. ln da velocidade de varredura do OAE-2/3 900°C. 96

Figura 45: Curvas de CGPL para os óxidos a) OAE-2/3 700°C e b) OAE-2/3 900°C. 98

Figura 46: Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o a) OAE-2/3 700°C e b) OAE-2/3 900°C. 99

Figura 47: Variação da descarga específica e eficiência coulômbica do a) OAE-2/3 700°C e b) OAE-2/3 900°C em taxa C para 100 ciclos. 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidades nominais em mmol dos reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos de alta entropia equimolares com estrutura NaMO_2	34
Tabela 2: Quantidades nominais em mmol dos reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos de alta entropia com um reagente em excesso com estrutura NaMO_2	35
Tabela 3: Quantidades nominais em mmol dos reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos de alta entropia com reagentes estequiometricamente diferentes (Síntese 7 estrutura $\text{Na}_{2/3}\text{MO}_2$ e Síntese 8 com estrutura NaMO_2).....	35
Tabela 4: Resultados da análise de ICP-OES para o óxido OAE-ExMn 700°C.....	63
Tabela 5: Resultados da análise de ICP-OES para o óxido OAE- 1:1 900°C.....	63
Tabela 6: Fórmula química proposta para os materiais estudados.....	64
Tabela 7: Valores dos raios iônicos dos metais contidos na estrutura dos óxidos.....	65
Tabela 8: Óxidos estudados nesta seção, com suas respectivas massas molares e capacidade teórica, x indica o número máximo de elétrons transferidos.....	71
Tabela 9: Resultados da análise de ICP-OES para o óxido OAE-2/3 700°C.....	91
Tabela 10: Resultados da análise de ICP-OES para o óxido OAE- 2/3 900°C.....	91
Tabela 11: Fórmula química proposta para os óxidos OAE-2/3 700°C e OAE-2/3 900°C.....	92
Tabela 12: Óxidos estudados nesta seção, com suas respectivas massas molares e capacidade teórica, x indica o número máximo de elétrons transferidos.....	97

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

OAEs - óxidos de Alta entropia

LIBs - Baterias de íons-lítio

SIBs - Baterias de íons-sódio

E_F - Nível de Fermi

μ_e - Potencial químico

$E^\circ_{\text{célula}}$ - Tensão da célula eletroquímica

$E^\circ_{\text{cátodo}}$ - Potencial do cátodo

$E^\circ_{\text{ânodo}}$ - Potencial do ânodo

V_{oc} - Circuito aberto

$\mu_{\text{cátodo}}$ - Potencial químico do cátodo

$\mu_{\text{ânodo}}$ - Potencial químico do ânodo

F - Constante de Faraday

z- Número de elétrons inseridos

HOMO - orbital molecular mais alto ocupado

LUMO - orbital molecular mais baixo desocupado

EC - Carbonato de etileno

PC - Carbonato de propileno

DC - Carbonato de dietila

DMC - Carbonato de dimetila

FEC - Carbonato de fluoroetileno

EMC - Carbonato de etilmetila

EDTA - cido etilenodiamino tetra-acético

DRX - Difraco de Raios X

TG - Análise Termogravimétrica

IV - Espectroscopia na Região do Infravermelho

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

STEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão em modo Varredura

EDS - Espectroscopia de Raio X por Dispersão de Energia

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

ICP-OES - Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado

CGPL - Ciclos Galvanostáticos com limitação de potencial

VC - Voltametria cíclica

MA - Material ativo

PVDF - Polifluoreto de vinilideno

CB - Negro de fumo/*carbon black*

E_{pc} - Picos catódicos

E_{pa} - Picos anódicos

Q - Capacidade teórica total

I - Corrente do sistema

μm - Micrômetros

I_p - Corrente de pico

R - Constante universal dos gases

T - Temperatura

n - Número de elétrons transferidos.

A - Área da superfície do eletrodo

C - Concentração do analito

V - Velocidade de varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	20
1.1	Baterias	21
1.1.1	Baterias de íons sódio	23
1.1.2	Célula Eletroquímica	24
1.1.3	Potencial de uma Célula Eletroquímica.....	27
1.1.4	Eletrólitos	28
1.2	Óxidos de alta entropia	30
1.3	Proposta de Trabalho	31
2	OBJETIVOS.....	32
2.1	Objetivo geral	32
2.2	Objetivos específicos	32
3	Metodologia	33
3.1	Síntese dos óxidos de alta entropia.....	33
3.1.1	Materiais Desenvolvidos	33
3.2	Caracterizações Físico-Químicas	36
3.2.1	Difração de Raios X (DRX)	36
3.2.2	Análises Termogravimétricas (TG).....	36
3.2.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	36
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão em modo Varredura (STEM)	36
3.2.6	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	37
3.2.7	Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	37
3.3	Caracterização eletroquímica	37
3.3.1	Preparação dos eletrodos	37
3.3.2	Célula eletroquímica.....	38
3.3.3	Voltametria Cíclica (VC).....	39

3.3.4	Ciclos Galvanostáticos com limitação de potencial – Carga/Descarga (CGPL)..	40
4	Resultados e discussão	42
4.1	Obtenção dos óxidos de alta entropia	42
4.2	Óxidos NaMO_2 (Na:M – 1:1)	45
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	45
4.2.2	Análise Termogravimétrica (TG)	47
4.2.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	48
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão em modo Varredura (STEM)	49
4.2.5	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	59
4.2.6	Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) 63	
4.2.7	Voltametria cíclica (VC)	65
4.2.8	Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial - Carga/Descarga (CGPL) ..	71
4.3	Óxidos $\text{Na}_{2/3}\text{MO}_2$ (Na:M – 2/3:1)	75
4.3.1	Difração de Raios X (DRX)	75
4.3.2	Análise Termogravimétrica (TG)	77
4.3.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	79
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo Varredura (STEM)	80
4.3.5	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	88
4.3.6	Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) 91	
4.3.7	Voltametria cíclica (VC)	92
4.3.8	Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial Carga/Descarga (CGPL) ..	97
5	Conclusão	101
	Referências	103

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Com a revolução industrial em meados do século XIX, e a intensificação do desenvolvimento industrial e tecnológico a eliminação de gases na atmosfera tornou-se significativa^{1,2}. O elevado crescimento industrial, populacional e o aumento do uso de combustíveis fósseis como principal fonte de energia têm ocasionado sérios problemas ambientais, como as alterações climáticas e o agravamento do efeito estufa. Isso ocorre devido ao aumento dos gases de efeito estufa liberados na atmosfera, uma vez que os combustíveis fósseis são fontes de energia não renováveis^{3,4}.

Dentre as diversas fontes emissoras de gases de efeito estufa, a queima de combustíveis fósseis, como carvão, gás natural e petróleo, para a geração de energia, destaca-se como uma das principais responsáveis pela intensificação do efeito estufa. Estima-se que aproximadamente 25% da emissão desses gases é proveniente da produção de energia por meio da combustão desses recursos⁵.

Dessa forma, devido aos problemas ambientais causados por essa prática não sustentável de obtenção de energia elétrica, novas fontes de energia limpa têm sido o foco de pesquisas e estudos. Nesse contexto, nos últimos anos, a adoção de fontes renováveis, como solar e eólica, tem aumentado drasticamente. No entanto, essas fontes de energia são dependentes de fatores climáticos, como a estação do ano, o horário do dia, a localização das fontes e outros elementos, o que as torna relativamente limitadas⁵. Ademais, com o aumento significativo e o crescente desenvolvimento e comercialização de eletrônicos portáteis, como smartphones, laptops, tablets e veículos elétricos e híbridos, como pode ser observado na Figura 1, as baterias têm sido impulsionadas para o uso como dispositivos de armazenamento e geração de energia elétrica de forma sustentável⁶.

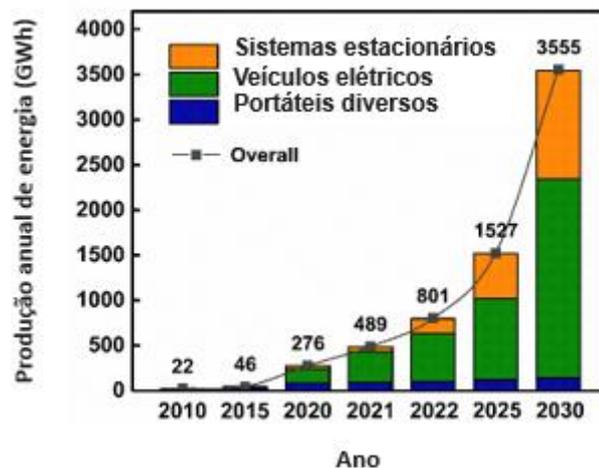
Devido à importância que as baterias têm adquirido na sociedade, pesquisas e empresas têm redirecionado seus esforços e estudos para o desenvolvimento de baterias mais eficientes, que apresentem altas taxas de ciclagem, sejam duradouras e baseadas em matérias-primas não tóxicas e de baixo custo⁷.

As baterias de íon-lítio (LIBs) surgiram como uma opção viável de armazenamento de energia e são encontradas na grande maioria dos dispositivos eletrônicos e veículos elétricos. O uso do lítio é interessante devido ao seu status como metal leve, com pequeno raio iônico, o que facilita a difusão e inserção na estrutura dos eletrodos das baterias⁶. Apesar das LIBs serem promissoras, novas alternativas para substituí-las vêm sendo estudadas. A principal motivação é o elevado custo do lítio no mercado e o fato de não ser um metal abundante. Dessa forma, as

baterias de íons de sódio (SIBs) se apresentam como uma opção interessante devido às semelhanças com as LIBs.⁸

Figura 1: Histórico e previsão de energia cumulativa fornecida por LIBs operados em sistemas portáteis dispositivos, veículos elétricos e sistemas estacionários de armazenamento de energia.

Fonte: Adaptada de Nikita Akhmentov. *et. al.*⁹



1.1 Baterias

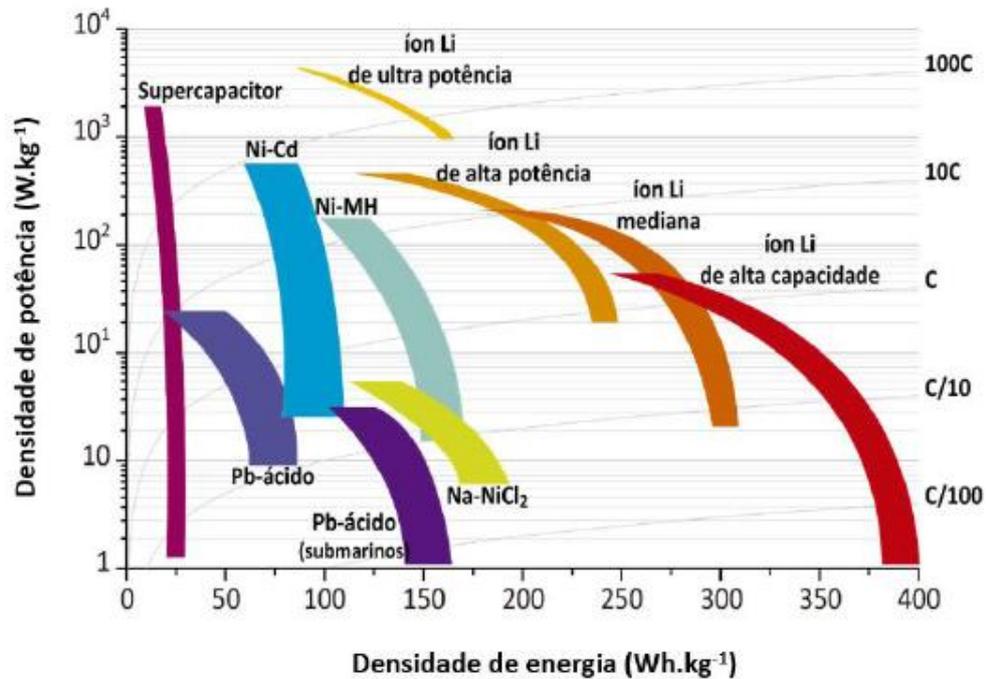
As baterias são dispositivos capazes de gerar e armazenar energia elétrica por meio de reações eletroquímicas¹⁰. A unidade básica das baterias é conhecida como célula eletroquímica, uma bateria portanto é constituída de um conjunto em série e/ou paralelo de células eletroquímicas¹¹.

Existem dois tipos principais de baterias: primárias e secundárias. As baterias primárias são aquelas que não são recarregáveis, ou seja, possuem uma única vida útil e não podem ser reutilizadas após a descarga. Por outro lado, as baterias secundárias são recarregáveis e podem ser utilizadas diversas vezes. Um sistema eletroquímico desse tipo é caracterizado por suportar de centenas a milhares de ciclos completos de carga e descarga, o que significa que a bateria pode ser utilizada para fornecer energia a um dispositivo eletrônico com um longo tempo de vida¹².

Além dessa subdivisão dos tipos de baterias, o mercado atual oferece diversos modelos de baterias para uso comercial. Na Figura 2, pode-se observar a Curva de Ragone, que destaca os principais tipos de baterias disponíveis no mercado, bem como suas respectivas densidades de potência e densidade energética¹³.

Figura 2: Gráfico de Ragone, potência específica e energia específica de diferentes tipos de bateria.

Fonte: Adaptada de Ziemann, S. *et al.*¹³



Os dispositivos ilustrados na Figura 2 são formados por células eletroquímicas, que, por sua vez, são compostas por dois eletrodos: um positivo, chamado cátodo, e um negativo, denominado ânodo. O cátodo é constituído por um material com maior potencial de redução, enquanto o ânodo é formado por materiais com maior potencial de oxidação. Na célula eletroquímica, esses dois eletrodos não entram em contato direto, sendo separados por uma membrana porosa isolante. Tanto os eletrodos quanto a membrana separadora ficam imersos em uma solução eletrolítica, que permite a condução de íons e possibilitando o transporte de íons entre os eletrodos durante os processos de carga e descarga da célula¹⁴.

Com base na ilustração da Figura 2, é possível observar diversos tipos de baterias comerciais e suas diferentes densidades de energia e de potência, evidenciando que as LIBs são as mais promissoras, devido às suas altas densidade energética e de potência em comparação com as demais. Por esse motivo, essas baterias são amplamente utilizadas na atualidade, tanto em dispositivos portáteis quanto em veículos elétricos.

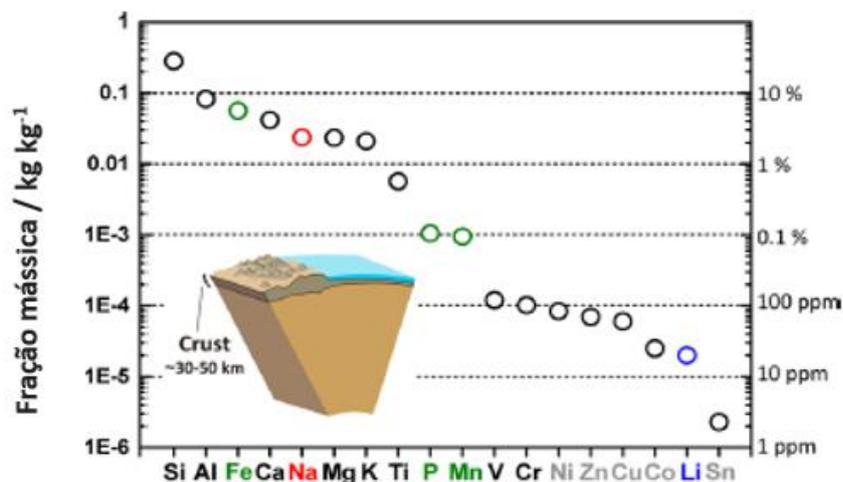
1.1.1 Baterias de íons sódio

As LIBs começaram a ser estudadas nos anos 70, iniciando sua comercialização em 1991 pela *Sony Group Corporation*. Desde então, têm sido amplamente utilizadas como dispositivos de armazenamento de energia¹⁵. Com a importância destes dispositivos para a transição energética, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de aprimorar as baterias de íons de lítio. No entanto, devido ao alto consumo de lítio para a produção dessas baterias e as instabilidades e alto custo de mercado para produção e fornecimento deste insumo, novas vertentes vêm sendo exploradas, e esforços têm sido direcionados para o estudo de novos materiais que possam substituir esse metal na composição das baterias¹⁶.

A partir da Figura 3, é possível observar que, embora o lítio seja um metal amplamente distribuído na crosta terrestre, ele não é considerado abundante. Sua extração e beneficiamento ocorrem principalmente no Chile, Austrália, China, Brasil, Argentina, Portugal e Estados Unidos. Com o aumento da demanda por esse metal, impulsionado pela crescente necessidade de baterias na sociedade moderna, a oferta limitada tem contribuído para a elevação do seu valor no mercado^{17,18}. Diante desse cenário, esforços vêm sendo direcionados para a substituição do lítio nas baterias por metais mais viáveis economicamente. Entre esses, o sódio se destaca por ser um metal barato, com recursos praticamente ilimitados e amplamente distribuído na crosta terrestre¹⁹.

Figura 3: Abundância elementar na crosta terrestre.

Fonte: Adaptada de Yabuuchi, N.¹⁷



Além das características mencionadas, o sódio também se destaca por possuir propriedades semelhantes às do lítio, pois ambos são metais alcalinos. No entanto, apresentam importantes diferenças como o raio atômico e massa molar¹⁶.

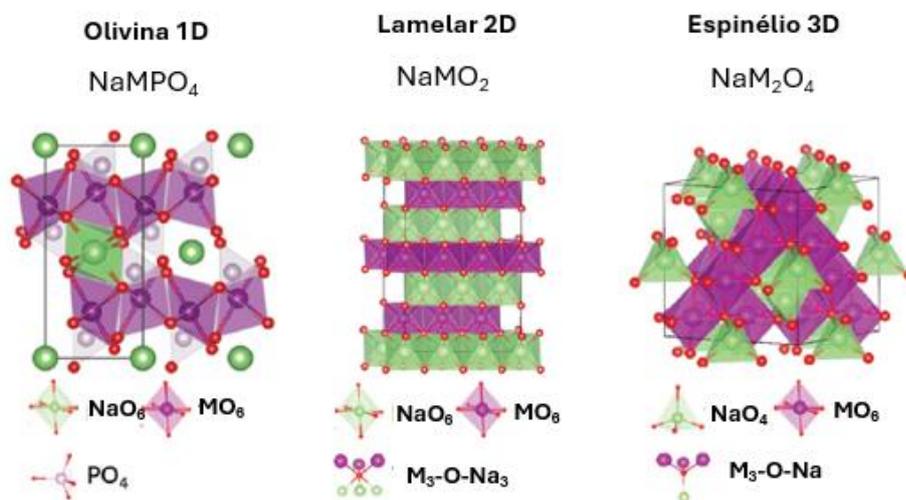
1.1.2 Célula Eletroquímica

Uma célula eletroquímica é composta basicamente por quatro elementos essenciais que permitem seu funcionamento. As células das SIBs possuem um funcionamento semelhante ao das LIBs, dessa forma, elas são constituídas por um ânodo, um cátodo, separados por uma membrana e imersos em um eletrólito, geralmente composto por um sal de sódio dissolvido em um solvente orgânico²⁰.

Para o cátodo, normalmente utiliza-se um óxido de metal com uma estrutura que permita a inserção de íons. Entre os materiais utilizados como cátodo em baterias de sódio se destacam os compostos análogos ao azul da prússia e óxidos de metais de transição do tipo NaMO_2 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$ ou Ni). Como ânodo podem ser utilizados carbonos como a grafite, mas principalmente carbonos desordenados do tipo não-grafitizável, ou ainda óxidos e fosfatos de metais de transição²¹. Os cátodos de inserção, baseados em óxidos e fosfatos podem ser classificados quanto à sua estrutura cristalina, como pode ser observado na Figura 4. Nessa imagem, é possível notar os três principais grupos estruturais, que se diferenciam principalmente pela maneira como os átomos de sódio estão dispostos e alinhados na rede cristalina²².

Figura 4: Principais grupos estruturais de materiais catódicos.

Fonte: Adaptado de Yang, L. *et al.*²²

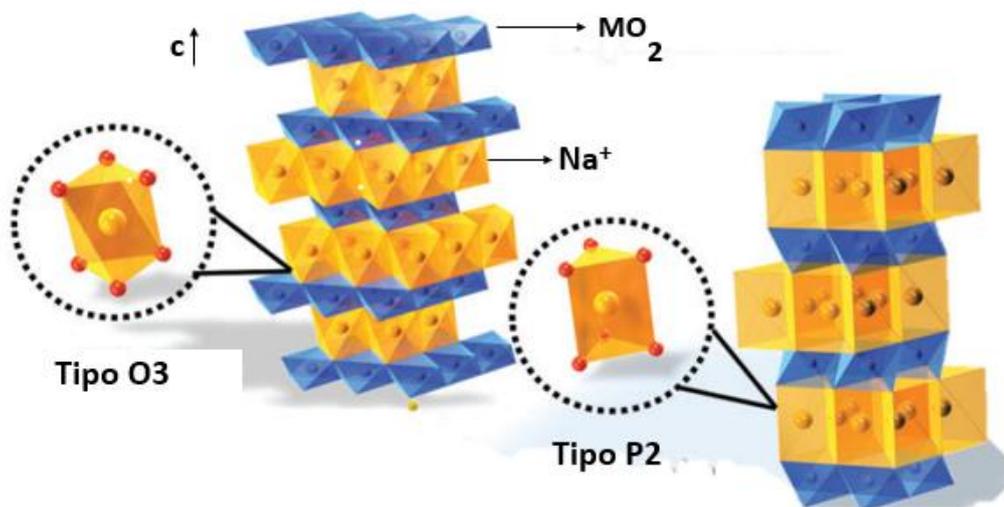


Os materiais com estruturas lamelares são compostos semelhantes a folhas ou camadas alternadas de cátions metálicos, como sódio e metais de transição (M), separadas por camadas de ânions de oxigênio. Essas camadas geralmente apresentam uma organização hexagonal, onde os cátions metálicos ocupam sítios de diferentes formas e estão dispostos de maneira a permitir a movimentação de íons entre as camadas. Além da divisão desses grupos estruturais, o grupo lamelar também se subdivide em diversos outros tipos de conformações, que possuem características distintas e trazem melhorias para o funcionamento do material como eletrodo. Na Figura 5, é possível verificar essas estruturas de óxidos lamelares, que se diferenciam entre O3, O2, P3 e P2; onde na imagem pode-se observar o arranjo dos tipos O3 e P2²³.

Essa classificação se dá de forma que, no tipo P, o óxido se forma de maneira que os íons sódio se arranjam em sítios prismáticos, enquanto, no tipo O, são arranjados em sítios octaédricos. Normalmente, a obtenção da sequência de empilhamento O3 e P2 (ou O2 e P3) se dá pela composição química na síntese do material Na_xMO_2 , onde o número 3 se refere a materiais com os sítios de sódio completamente ocupados (totalmente sodiados), ou seja, com $x = 1$; e o número 2 para materiais deficientes de sódio, com $x = 2/3$ ²⁴. De modo geral, a estrutura dos óxidos consiste em repetidas camadas de octaedros dos sítios dos óxidos dos metais de transição ao longo do eixo "c", onde os íons sódio se alojam entre os planos dos octaedros em conformação octaédrica ou prismática²⁵.

Figura 5: Representação da estrutura cristalina de óxidos lamelares do tipo O3 e P2.

Fonte: Adaptado Hwang, J.-Y.²²



Em uma bateria de íons sódio, durante os ciclos de carga e descarga, o íon sódio (Na^+) é incorporado reversivelmente nos materiais ativos, em um processo de inserção e remoção desses íons no material, sem que haja uma mudança considerável em sua estrutura. Por isso, esses materiais lamelares são opções viáveis para que esse processo ocorra²⁶.

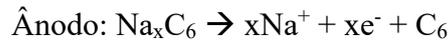
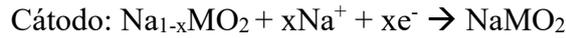
O mecanismo de funcionamento dessas baterias de inserção iônica pode ser observado na Figura 6. O separador é uma membrana fina e porosa de polipropileno que separa o ânodo do cátodo, impedindo que os eletrodos se toquem e causem um curto-circuito. Durante a etapa de carga da bateria (etapa não espontânea), o material do cátodo é oxidado e íons Na^+ são removidos da sua estrutura, os quais migram para o eletrólito. Concomitantemente, o material do ânodo é reduzido e íons Na^+ migram do eletrólito e são inseridos na sua estrutura. Já durante o processo de descarga (etapa espontânea), há transferência de elétrons do ânodo para o cátodo (via circuito externo) e os íons Na^+ alojados no ânodo migram em direção ao cátodo, de forma a se intercalarem em sua estrutura. Esse processo eletroquímico gera uma corrente elétrica que pode ser utilizada para alimentar eletrônicos^{23,27}.

Figura 6: Esquema de funcionamento de bateria de inserção de íons Na^+ .

Fonte: Adaptado de Zhao, L. *et al.*²⁰



Considerando um material catódico genérico NaMO_2 e um ânodo de grafite, as reações eletroquímicas de descarga são respectivamente:



1.1.3 Potencial de uma Célula Eletroquímica

O potencial das reações de inserção e desinserção de íons em baterias influencia diretamente o desempenho desses dispositivos de armazenamento de energia. Dessa forma, a tensão de uma célula eletroquímica pode ser calculada pela Equação 2, onde o potencial da célula é determinado pela diferença entre os potenciais dos pares redox envolvidos na reação²⁸.

$$E^\circ_{\text{célula}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ânodo}} \quad \text{Equação 2}$$

Para as baterias de inserção iônica, durante as etapas de carga/descarga ocorre uma variação do potencial devido a concentração de íons na estrutura cristalina do cátodo e do ânodo, também ocasionando uma alteração na energia de Fermi da estrutura de bandas dos eletrodos. O nível de Fermi (E_F) pode ser interpretado como o potencial químico (μ_e) dos elétrons de valência do material como representado na Equação 3:

$$\mu_e = E_F \quad \text{Equação 3}$$

Este nível de Fermi é um estado de energia hipotético, em um diagrama de bandas, que corresponde ao estado de energia com probabilidade de ocupação eletrônica de 0,5 (ou seja, 50%)²⁹. Este parâmetro estabelecido de forma precisa, pode ser relacionado com os potenciais dos pares redox desses sistemas de inserção.

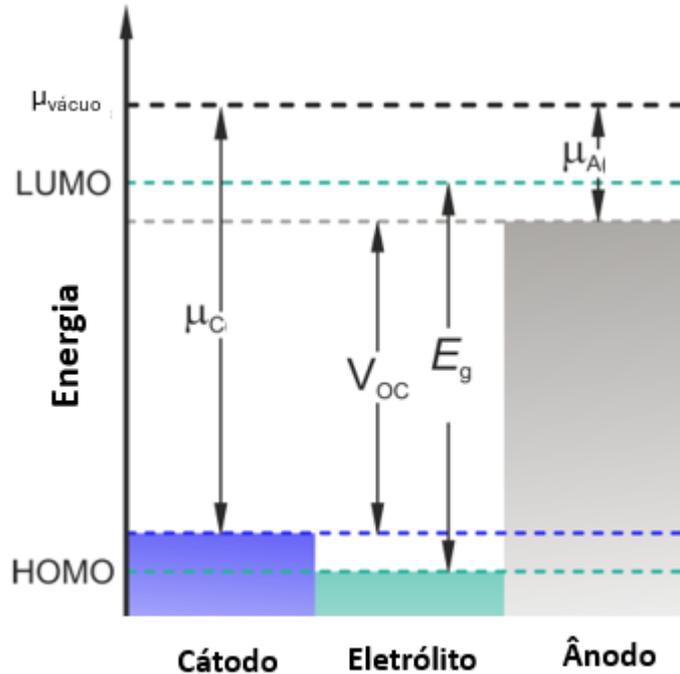
Com isso, a voltagem da célula ou do circuito aberto (V_{oc}) pode ser expresso pela Equação 4, no qual é dado pela diferença dos potenciais químicos dos elétrons dos pares redox ($\mu_{\text{cátodo}}$, $\mu_{\text{ânodo}}$) dividido pela constante de Faraday (F) e pelo número de elétrons inseridos (z)³⁰.

$$V_{OC} = - \frac{\mu_{\text{cátodo}} - \mu_{\text{ânodo}}}{zF} \quad \text{Equação 4}$$

Para que a bateria funcione de forma eficiente existe uma janela de estabilidade de atuação do eletrólito, para que não haja a sua degradação química. Com isso, cátodo e ânodo devem possuir potenciais redox dentro desta faixa de estabilidade definida pelos estados HOMO e LUMO do eletrólito. Na Figura 7, pode-se observar uma representação da faixa de estabilidade do eletrólito³¹.

Figura 7: Diagrama de níveis de energia envolvidos em uma bateria de inserção de íons.

Fonte: Adaptado de Zoe Nicola Taylor.³¹



Neste diagrama, para que a bateria funcione de forma eficiente deve-se obedecer aos limites de potencial de cada eletrólito; o potencial químico dos elétrons do cátodo deve estar acima dos estados HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) do eletrólito, enquanto o potencial químico dos elétrons do ânodo deve estar abaixo dos estados LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) do eletrólito. Portanto, a voltagem da célula (V_{oc}) deve estar dentro dessa janela de potenciais para que durante os processos de carga e descarga não haja a degradação do eletrólito.

1.1.4 Eletrólitos

Os eletrólitos não recebem tanta atenção quanto os materiais ativos, pois o eletrodo de trabalho (cátodo) é geralmente o principal responsável por definir características como a densidade energética de uma bateria. No entanto, os eletrólitos também desempenham um papel fundamental nesses sistemas eletroquímicos, pois são responsáveis pelo transporte de íons e pela definição da faixa de operação das baterias³².

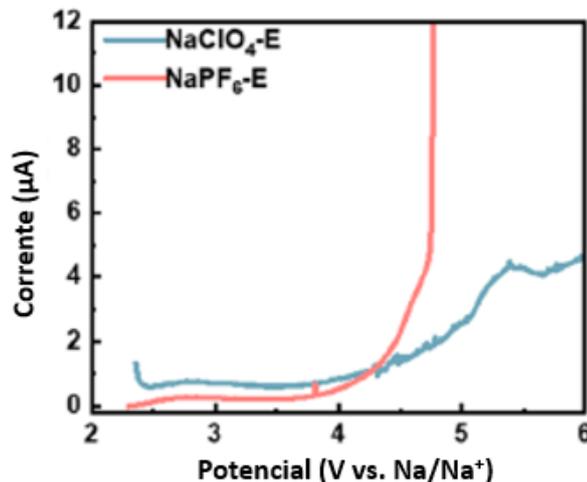
Dessa forma, os eletrólitos líquidos utilizados em baterias de inserção iônica são de extrema importância, pois determinam o desempenho, a vida útil, a capacidade e a segurança das baterias. Basicamente, o eletrólito deve apresentar algumas características essenciais, como

ser quimicamente, eletronicamente e termicamente estável, além de possuir alta condutividade iônica, baixa toxicidade e baixo custo. Ele atua como meio de transporte dos íons durante os ciclos de carga e descarga, permitindo o fluxo de íons de sódio, no caso das SIBs, do ânodo para o cátodo e vice-versa^{33,34}.

Usualmente, existem eletrólitos aquosos, não aquosos e sólidos, e a principal diferença entre eles está na composição química, na faixa de estabilidade, nos mecanismos de transporte e no desempenho. Os eletrólitos não aquosos são os mais utilizados, sendo compostos por um sal de sódio dissolvido em solventes orgânicos, como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dietila (DEC) e carbonato de dimetila (DMC). Entre os sais utilizados nessas baterias de sódio, destacam-se o NaPF_6 , NaClO_4 , NaTFSI , NaFSI e NaBF_4 . Dentre esses, o NaPF_6 é amplamente utilizado nesses sistemas eletroquímicos devido à sua boa estabilidade, ampla faixa de potencial, baixa toxicidade e alta condutividade iônica³⁵.

Figura 8: Curvas de voltametria linear de células de aço inoxidável/Na em diferentes eletrólitos.

Fonte: Adaptado de Fangyuan Cheng.³³



A janela de estabilidade eletroquímica do eletrólito pode ser definida como a faixa de potencial na qual não ocorrem reações de oxidação ou redução do próprio eletrólito, podendo ser determinada por técnicas de voltametria cíclica. A faixa de potencial em que o eletrólito se mantém estável corresponde ao intervalo de operação no qual a bateria deve atuar. Na Figura 8, é apresentado um estudo comparativo entre dois eletrólitos, NaClO_4 e NaPF_6 , em que os sais de sódio foram dissolvidos separadamente em solventes PC/EMC/DMC/FEC para a obtenção

do eletrólito a partir desses sais. A partir do gráfico, é possível observar que o NaPF_6 permanece estável até 4,2 V; acima desse valor, o eletrólito apresenta certa instabilidade, possivelmente devido à sua decomposição.

1.2 Óxidos de alta entropia

Devido à necessidade de buscar novas tecnologias para a substituição das LIBs, estudos e pesquisas foram voltados para o desenvolvimento de novos dispositivos, como as SIBs. No entanto, esses dispositivos enfrentam desafios. O raio relativamente grande dos íons de sódio, comparado aos íons de lítio, gera instabilidade na estrutura cristalina. Nos processos de inserção/desinserção iônica, isso pode causar distorções estruturais irreversíveis, que afetam a eficiência, ciclabilidade e a capacidade das baterias^{36,37}. Dessa forma, as SIBs apresentam baixa estabilidade cíclica, baixa densidade energética e menor tempo de vida quando comparado com as LIBs, o que prejudica sua eficiência para aplicações como fonte de energia para dispositivos eletrônicos e veículos elétricos e híbridos³⁸.

Visto isso, materiais catódicos têm sido estudados para aplicação nas SIBs, com o objetivo de melhorar suas características e torná-las uma opção viável para uso em baterias. Dessa forma, os óxidos de alta entropia (OAE) ganham destaque para aplicação nesse tipo de sistema. A definição de entropia é antiga, tendo sido proposta em 1865 por Clausius, e foi utilizada para descrever a quantidade física de desordem ou de microestados de um sistema. O termo 'alta entropia' se refere a um sistema que apresenta uma alta desordem configuracional, vibracional e de dipolo magnético³⁹. Portanto, esses óxidos de alta entropia são sistemas multielementares, compostos por quatro ou mais elementos equimolares ou quase equimolares, que favorece termodinamicamente a cristalização em uma única fase, estabilizando o estado da solução sólida^{40,41}.

O fato de esses materiais apresentarem alta desordem, uma estrutura extremamente complexa e com um comportamento mais isotrópico, pode resultar em materiais com excelentes propriedades, como alta resistência química e mecânica, bom desempenho em altas e baixas temperaturas, boas propriedades de armazenamento de energia, com melhoria da estabilidade de ciclagem, maiores capacidades e maior retenção de capacidade em diferentes taxas⁴². Como pode ser visto em Anang et. al, que sintetizaram um material de alta entropia com estrutura do tipo $\text{Na}_{0,8}(\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{O}_2$, o material apresentou uma capacidade reversível de 107 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ e boa estabilidade de ciclagem, com retenção de capacidade de 90% após 100 ciclos^{43,44}.

1.3 Proposta de Trabalho

A proposta de pesquisa para este trabalho é baseada nos temas abordados ao longo da introdução e nos estudos preliminares já realizados pelo Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos para Armazenamento de Energia – DQ/UFMG. Estudos preliminares para o desenvolvimento de óxidos de alta entropia aplicados a baterias de lítio já estão sendo desenvolvidos e estudados. De maneira análoga, reconhecendo a importância da pesquisa em baterias de sódio e pela similaridade estrutural entre os compostos LiMO_2 e NaMO_2 , foi proposta uma abordagem semelhante àquela realizada para materiais contendo lítio. O trabalho proposto é desenvolver cátodos com a composição NaMO_2 , onde M representa diferentes metais de transição, cada um com suas características únicas. Isso visa aprimorar e proporcionar maior capacidade e estabilidade às baterias SIBs, proporcionando maiores coeficientes de difusão e assim maiores densidades de potência; além de permitir obter materiais com maior estabilidade estrutural nos ciclos consecutivos de carga e descarga, com o uso sinérgico de metais selecionados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

As atividades deste projeto de pesquisa envolvem o desenvolvimento de materiais do tipo óxidos de alta entropia com estrutura lamelar do tipo NaMO_2 (Na:M – 1:1) e $\text{Na}_{2/3}\text{MO}_2$ (Na:M – 2/3:1) no qual serão realizados estudos físico-químicos e eletroquímicos desses óxidos para aplicação em baterias de íons sódio. Para a obtenção destes óxidos foram selecionados diversos metais, sintetizando óxidos com sete e quatro metais referente a “M” na estrutura lamelar anteriormente mostrada, com M = Mn, Fe, Nb, Li, Ni, Co, Al e Mg.

2.2 Objetivos específicos

Os estudos deste trabalho envolvem a síntese dos novos materiais do tipo óxidos de alta entropia utilizando uma metodologia clássica chamada de ‘método Pechini’, aqui adaptada para o uso de diferentes metais com diferentes propriedades químicas. Estes materiais serão submetidos ao estudo e caracterização físico-química para o entendimento de suas propriedades químicas, estruturais, eletrônicas, térmicas e morfologia, utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopias Eletrônicas de Varredura e de Transmissão (MEV, STEM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), entre outras. Materiais selecionados serão estudados para aplicação em baterias através do preparo de eletrodos e no estudo eletroquímico em célula tipo moeda (*coin cell*) CR2032, utilizando eletrólito não aquoso NaPF_6 em EC:DMC. Com isso espera-se obter informações sobre parâmetros energéticos como capacidade de energia em diferentes taxas de carga/descarga e reversibilidade do sistema.

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese dos óxidos de alta entropia

O método Pechini é uma metodologia clássica utilizado na química de materiais para obtenção de óxidos de metais. Tipicamente envolve a mistura de uma solução aquosa de nitratos dos metais de interesse com ácido cítrico. O objetivo é a obtenção de complexos citrato destes metais. Em seguida se adiciona etileno glicol e a mistura é aquecida para evaporação do excesso de água e para promover a polimerização entre o ácido cítrico e o etileno glicol, através de uma reação de esterificação. Este método resulta idealmente em uma resina fluida e homogênea que pode ser submetida a calcinação em alta temperatura para obtenção do óxido desejado⁴⁵⁻⁴⁷.

O uso deste método para obtenção dos óxidos de alta entropia traz muitas dificuldades, pois, os diferentes metais apresentam propriedades químicas diversas na complexação com o ácido cítrico, diferentes comportamentos químicos sob mudanças do pH, e frequentemente alguns podem precipitar durante a reação, resultando em precursores inadequados e não homogêneos. Nesta condição, após a calcinação, uma mistura de óxidos é obtida. O uso deste método envolve uma escolha muito cuidadosa dos precursores utilizados, agentes complexantes, controle do pH, controle de temperatura e homogeneização durante o processo de complexação e polimerização.

Os materiais estudados neste trabalho foram sintetizados utilizando esta metodologia, a qual foi adaptada com a modificação dos agentes complexantes, proporções, escolha dos reagentes e um controle muito rigoroso na ordem de mistura dos precursores, controle do pH, da temperatura e na homogeneização do sistema.

3.1.1 Materiais Desenvolvidos

Os óxidos foram sintetizados misturando-se monoetilenoglicol e ácido cítrico em proporções previamente definidas. Em seguida adicionou-se EDTA (forma ácida) ou EDTA-Tetrassódico (ácido etilenodiamino tetra-acético), dependendo da reação explorada, conforme indicado nas Tabelas 1 e 2. Essa mistura foi submetida a agitação e aquecimento em uma placa aquecedora até 60°C, seguido da adição de hidróxido de amônio até a total solubilização da mistura. Após essa etapa os nitratos e demais precursores dos metais de interesse foram devidamente inseridos e solubilizados na mistura de forma sequencial como evidenciado nas tabelas, evitando-se a formação de precipitados. Para obtenção da solução homogênea, ajustes no pH foram feitos constantemente de forma a permitir a obtenção de uma solução límpida e sem corpo de fundo. O pH foi controlado adicionando-se gotas de ácido nítrico e/ou hidróxido de amônio conforme o necessário.

Com a solução homogênea e o pH controlado, subiu-se a temperatura da solução até 160°C para a evaporação da água em excesso e obtenção de uma resina fluida polimerizada. Essa resina foi submetida a calcinação em uma mufla em temperaturas diversas, variando de 500°C à 900°C dependendo do material de interesse. Dessa forma, por meio dessa metodologia adaptada, diversas sínteses foram realizadas.

Tabela 1: Quantidades nominais em mmol dos reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos de alta entropia equimolares com estrutura NaMO_2 .

Reagentes	Síntese 1	Síntese 2	Síntese 3
Monoetilenoglicol	176,40 mmol	176,40 mmol	176,40 mmol
Ácido Cítrico	44,10 mmol	42,17 mmol	42,17 mmol
EDTA-Ácido	-	1,92 mmol	1,92 mmol
EDTA-Tetrassódico	1,92 mmol	-	-
Mn(NO₃)₂.4H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
Ni(NO₃)₂.8H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
Co(NO₃)₂.6H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
Fe(NO₃)₂.9H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
Al(NO₃)₂.9H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	-
Mg(NO₃)₂.6H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
Li(NO₃)	-	-	1,00 mmol
Na(NO₃)	-	7,70 mmol	7,70 mmol

As quantidades utilizadas dos reagentes nas sínteses foram determinadas utilizando proporções molares de 1:3 de metal para ácido cítrico, 1:4 de ácido cítrico para o monoetilenoglicol e com um excesso de nitrato de sódio de até 10% para aquelas sínteses que utilizam EDTA-ácido. O EDTA-Tetrassódico foi utilizado de modo a tentar obter materiais de sódio sem a necessidade de adicionar um reagente a mais na solução que é o nitrato de sódio.

A partir dos testes iniciais realizados com as composições da Tabela 1, novos experimentos foram realizados com um dos metais de transição em excesso, criando uma composição não equimolar. A Tabela 2 apresenta as composições utilizadas, onde o reagente utilizado em excesso está destacado com um asterisco (*).

Tabela 2: Quantidades nominais em mmol dos reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos de alta entropia com um reagente em excesso com estrutura NaMO_2 .

Reagentes	Síntese 4	Síntese 5	Síntese 6
Monoetilenoglicol	226,80 mmol	226,80 mmol	226,80 mmol
Ácido Cítrico	56,70 mmol	54,22 mmol	54,22 mmol
EDTA-Ácido	-	2,47 mmol	2,47 mmol
EDTA-Tetrassódico	2,47 mmol	-	-
Mn(NO₃)₂.4H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	3,00 mmol*
Ni(NO₃)₂.8H₂O	3,00 mmol*	3,00 mmol*	1,00 mmol
Co(NO₃)₂.6H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
Fe(NO₃)₂.9H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
Al(NO₃)₂.9H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	-
Mg(NO₃)₂.6H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol	1,00 mmol
Li(NO₃)	-	-	1,00 mmol
Na(NO₃)	-	9,90 mmol	9,90 mmol

A Tabela 3 apresenta por fim as últimas duas sínteses realizadas com os reagentes inseridos com quantidades estequiometricamente diferentes e com apenas quatro metais de transição ao invés de sete como as demais realizadas.

Tabela 3: Quantidades nominais em mmol dos reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos de alta entropia com reagentes estequiometricamente diferentes (Síntese 7 estrutura $\text{Na}_{2/3}\text{MO}_2$ e Síntese 8 com estrutura NaMO_2).

Reagentes	Síntese 7	Síntese 8
Monoetilenoglicol	246,00 mmol	300,00 mmol
Ácido Cítrico	59,37 mmol	71,75 mmol
EDTA-Ácido	2,12 mmol	3,25 mmol
Mn(NO₃)₂.4H₂O	6,00 mmol	6,00 mmol
Fe(NO₃)₂.9H₂O	4,00 mmol	4,00 mmol
NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].H₂O	1,00 mmol	1,00 mmol
Li(NO₃)	1,00 mmol	1,00 mmol
Na(NO₃)	8,50 mmol	13,00 mmol

3.2 Caracterizações Físico-Químicas

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As propriedades estruturais e fases cristalinas foram analisadas por meio da técnica de Difração de Raios X. Os materiais sintetizados na forma de pó foram analisados por DRX pelo núcleo de extensão do departamento de química da UFMG, em um difratômetro de Raios X, modelo Anton Paar com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, gerador de corrente de 50 mA e gerador de voltagem de 40 kV. Foi utilizado um step de $0,0200^\circ$ com contagem de 15 segundos por parte em uma faixa de 10° a 70° (2θ).

3.2.2 Análises Termogravimétricas (TG)

A avaliação da estabilidade térmica e a variação de massa dos materiais foram estudadas por termogravimetria e análise térmica diferencial (DTA), que foram realizadas em colaboração com o Grupo de Tecnologias Ambientais (GruTAm) do departamento de química da UFMG, utilizando o equipamento DTG-60 Shimadzu em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min em um cadinho de alumina sob uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de 900°C .

3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As análises por espectroscopia na Região do Infravermelho, foram realizadas utilizando-se um espectrômetro FTIR BX - Perkim Elmer, também pelo núcleo de extensão do departamento de química da UFMG. A análise foi feita em uma faixa de número de onda 4500 cm^{-1} a 370 cm^{-1} com 64 varreduras, e as amostras foram preparadas como pastilhas com KBr.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características sobre a morfologia e dimensão das partículas dos materiais foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura em equipamento Apreo 2C, Thermo Fisher, no centro de microscopia da UFMG. As amostras foram preparadas por dispersão em álcool isopropílico, utilizando um banho de ultrassom por cinco minutos. Essa dispersão foi depositada em pequenas placas de silício (monocristal polido) e fixadas com fita condutora de carbono em porta amostras padrão de alumínio.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão em modo Varredura (STEM)

Mais aspectos sobre a morfologia, propriedades químicas, estruturais, bem como sobre a homogeneidade dos materiais foram obtidos por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão em modo varredura, no equipamento FEI Titan Cubed Themis com corretor de aberração em modo sonda. As imagens foram obtidas no Laboratório Nacional de

Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas-SP. As amostras foram preparadas também por meio de dispersão em álcool isopropílico e deposição em grades de cobre com malha de 400 mesh recobertas com filme fino de carbono de aproximadamente 5 nm.

3.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A técnica de XPS permite realizar caracterizações como composição elementar, propriedades químicas e estado de oxidação dos elementos presentes. As amostras foram analisadas no equipamento Escalab Xi+ (Thermo Scientific) do Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da UFMG (LCPnano). O equipamento faz uso de fonte K-alpha do alumínio com energia de 1.486,6 eV, sonda com 650 µm de diâmetro, energia de passagem de 20,0 eV e passo de energia de 0,1 eV.

3.2.7 Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A análise de ICP permite uma análise quantitativa dos diversos elementos químicos presentes nas amostras. Os materiais sintetizados foram analisados no equipamento Perkin Elmer Optima 7300DV pelo Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. As amostras foram preparadas com abertura em água-régia, e as leituras foram realizadas com uma potência de plasma de 1300 W, com injetor de Alumina 2,0 mm, e com um fluxo de plasma de 15 L/min.

3.3 Caracterização eletroquímica

3.3.1 Preparação dos eletrodos

Para as caracterizações eletroquímicas foram preparados eletrodos com os materiais previamente selecionados a partir das caracterizações físico-químicas. Assim, utilizou-se o material ativo (MA), polifluoreto de vinilideno (PVDF) e negro de fumo, também conhecido como *carbon black* (CB). Esses reagentes foram empregados na proporção de 73% MA, 12% PVDF e 15% CB.

Após a pesagem adequada de cada material, seguindo a proporção estabelecida, os componentes foram colocados em um almofariz e homogeneizados com o auxílio de um pistilo. Em seguida, adicionou-se 1 mL de 1-Metil-2-Pirrolidona à mistura sólida, e, por meio de agitação manual, formou-se uma pasta que foi espalhada sobre uma folha de alumínio com o auxílio de um *doctor blade*. O material depositado na folha de alumínio foi levado a uma estufa a 100°C para secagem e, após seco, discos de 12 mm de diâmetro foram cortados com o auxílio

de um cortador. Estes eletrodos são posteriormente secos em um forno de vidro sob vácuo e a uma temperatura de 100 °C por cerca de 8 horas.

3.3.2 Célula eletroquímica

Após o preparo dos eletrodos (cátodo), foi possível montar as células tipo botão para iniciar as análises eletroquímicas dos materiais. As células montadas seguiram o modelo CR2032. A montagem foi realizada em uma *glove box* da LABCONCO, conforme ilustrado na Figura 9, utilizando um meio inerte de argônio, sem a presença de umidade do ar.

Figura 9: Glove Box com atmosfera controlada.

Fonte: Disponível em: <https://www.labconco.com/product/protector-combination-glove-boxes>



No interior da glove-box são acondicionados todos os materiais e instrumentos necessários para a montagem das células tipo botão. A Figura 10 mostra uma ilustração da montagem da célula que envolve um empilhamento do eletrodo com material ativo, do ânodo de sódio metálico e da membrana separadora de fibra de vidro. Todos na forma de discos com 12 mm de diâmetro. Este conjunto é acondicionado na célula CR2032, juntamente com a mola e disco espaçador; todos estes componentes em aço inox 316. Uma pequena quantidade de eletrólito (cerca de 100uL) NaPF₆:EC:DMC foi adicionado. Um crimpador (Gelon) para células CR2032 foi utilizado para fechamento permanente da célula. O disco de sódio metálico foi obtido a partir de sódio em pedaços, usualmente imerso em óleo de nafta ou querosene. O fragmento foi limpo e cortado para remoção da camada superficial. Uma lâmina foi cortada e moldada na forma de uma folha fina para corte dos discos de 12 mm. Por fim, a célula lacrada foi removida da glove box e encaminhada para análises eletroquímicas no potenciostato VMP-3 da marca BioLogic, ilustrado na Figura 11.

Figura 10: Componentes das células eletroquímicas e célula após a prensagem.

Fonte: Adaptado de *et al* Zülke, A.⁴⁸

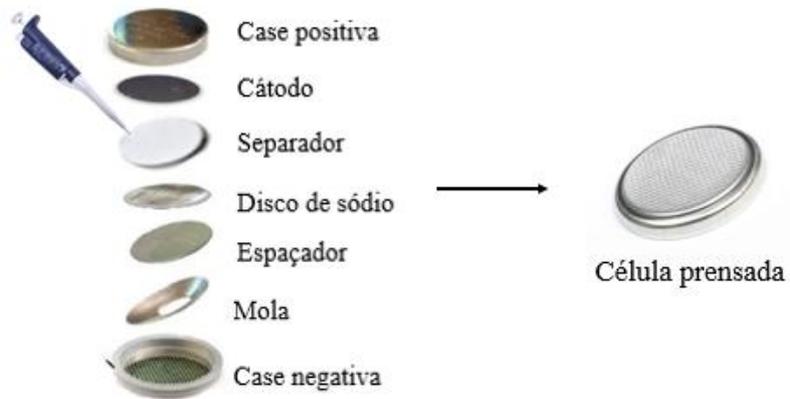


Figura 11: Multipotenciostato BioLogic VMP-3.

Fonte: Disponível em: <https://www.biologic.net/products/vmp-3e-potentiostat/>.



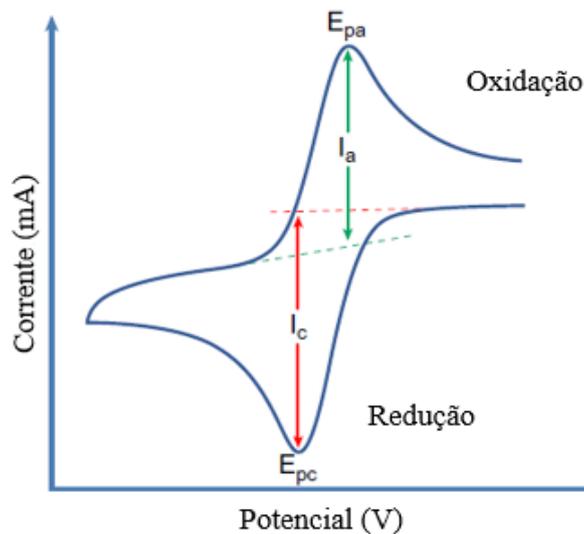
3.3.3 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica é uma técnica amplamente utilizada, pois permite verificar a atividade eletroquímica dos materiais ativos empregados nos eletrodos (cátodos) e avaliar a

reversibilidade do sistema⁴⁹. Por meio dessa análise, estuda-se essencialmente o comportamento redox em uma faixa de potencial previamente estipulada, observando-se os processos de redução e oxidação do material ativo. Como resultado, surgem picos catódicos (E_{pc}) e anódicos (E_{pa}), conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12: Representação de um esquema de voltamograma cíclico.

Fonte: Adaptado de Zhong, Y. & Shahidi.⁵⁰



O voltamograma é obtido aplicando-se uma variação de potencial na célula a uma determinada velocidade de varredura, como, por exemplo, $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Isso significa que o potencial será alterado linearmente a uma taxa de $0,5 \text{ mV}$ por segundo, provocando a oxidação ou redução do cátodo. Como resultado, surgem picos anódicos e catódicos, cada um associado às respectivas correntes de pico. Dessa forma, a VC é representada por corrente versus potencial⁵¹, para essas análises dos materiais desenvolvidos nesse trabalho as velocidades de varreduras foram todas padronizadas em $0,50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $0,75 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $1,00 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $1,50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $1,75 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.3.4 Ciclos Galvanostáticos com limitação de potencial – Carga/Descarga (CGPL)

A CGPL é amplamente utilizada no campo das baterias, pois permite avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais empregados nos cátodos. Essa análise fornece informações sobre a quantidade de carga armazenada pelo material (capacidade específica em $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), a reversibilidade do processo (eficiência coulômbica) e a ciclabilidade, ou estabilidade de ciclagem. A técnica consiste na aplicação de uma corrente constante, promovendo reações de oxidação ou redução dentro de uma faixa de potencial previamente estabelecida, realizando assim ciclos de carga e descarga no sistema^{52,53}. Diferentes taxas de

corrente são utilizadas nestes experimentos, explorando o comportamento da célula em diferentes velocidades de carga/descarga.

Convencionalmente, as correntes aplicadas são definidas antes do experimento, correspondendo a corrente na qual a célula opera em relação à sua capacidade teórica, sendo denominadas taxas "C", a qual indicam a rapidez com que os íons são inseridos e removidos da célula, e são expressas pela Equação 5.

$$C = \frac{I}{Q} \quad \text{Equação 5}$$

A taxa C (h^{-1}) é representada pela relação entre a corrente do sistema (I), normalmente em mA, dividida pela capacidade teórica total (Q), em mA.h. Dessa forma, é possível determinar as correntes a serem aplicadas para diferentes múltiplos de C como 2C, 5C, C/2 e C/5. Além disso, conhecendo a massa de material ativo do cátodo e sua capacidade específica teórica, é possível calcular as correntes utilizadas na análise. Para as células estudadas neste trabalho, foi considerada uma capacidade específica teórica de 100 mA.h.g⁻¹. Assim, supondo uma massa de material ativo (m_{MA}) de 5,84 mg os cálculos das correntes aplicadas nos experimentos foram realizados da seguinte forma:

$$Q = Q_{\text{específico}} \cdot m_{MA} \quad \text{Equação 6}$$

$$Q = 100 \text{ mA.h.g}^{-1} \cdot 5,84 \text{ mg}$$

$$Q = 0,584 \text{ mA.h}$$

Tendo a capacidade teórica total é possível substituir na Equação 5 e determinar a corrente:

$$2C = \frac{I_{2C}}{0,584 \text{ mA.h}}$$

$$I_{2C} = 0,584 \text{ mA.h} \cdot 2h^{-1}$$

$$I_{2C} = 1,168 \text{ mA}$$

As correntes utilizadas em cada taxa C foram, portanto, calculadas dessa forma. Para todos os testes de CGPL realizados neste trabalho, as taxas foram padronizadas em C/5, C/2, C, 2C e 5C, considerando uma capacidade específica teórica estimada em 100 mA.h.g⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

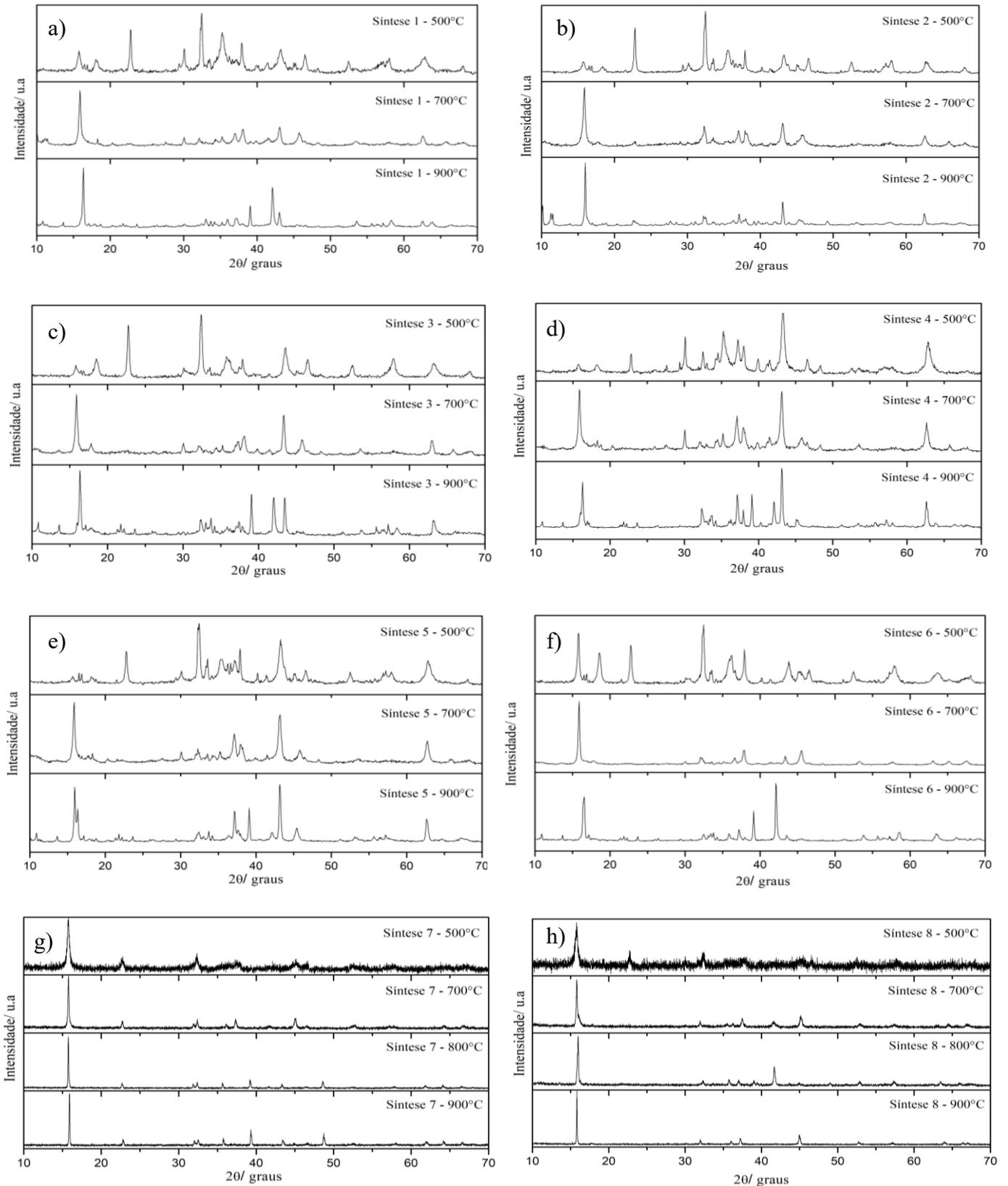
4.1 Obtenção dos óxidos de alta entropia

Inicialmente oito procedimentos de síntese foram realizados, sendo eles planejados com base em estudos da literatura para a obtenção de óxidos com estrutura lamelar. O desenvolvimento e planejamento das composições utilizadas foram definidos a partir de dados da literatura, de resultados prévios do grupo na obtenção de óxidos de alta entropia baseados em lítio, e na análise cuidadosa dos elementos utilizados para conseguir uma compensação de carga adequada na estrutura. As proporções entre metal:etilenoglicol:ácido cítrico são baseadas em condições tipicamente reportadas na literatura para o método Pechini.

O uso do EDTA foi introduzido no grupo como estratégia para obtenção de complexos mais estáveis, uma vez que apenas o ácido cítrico se mostrou ineficiente na formação de um precursor homogêneo. A substituição do nitrato de sódio pelo EDTA-Tetrassódico nas sínteses que empregam esse agente complexante não se mostrou eficaz, como evidenciado na Figura 13, pois resultou na formação de múltiplas fases secundárias. Os metais utilizados foram cuidadosamente selecionados para obtenção de compostos lamelares estáveis e com atividade eletroquímica, buscando-se óxidos com maior estabilidade e maior capacidade. A escolha do par $\text{Nb}^{5+}/\text{Li}^+$ na mistura é particularmente importante na tentativa de obter maior estabilidade química e conseguir uma compensação de cargas adequada na solução sólida do óxido. O estado de oxidação médio entre estas espécies (3+) favorece a substituição química com compensação de carga na estrutura NaMO_2 (M^{3+}), além de possuírem raios iônicos similares. As condições apresentadas na metodologia e nas Tabelas 1, 2 e 3 foram utilizadas na obtenção dos materiais aqui estudados.

De modo a verificar se a síntese levou a obtenção de um óxido de fase única, sem impurezas significativas e fases secundárias, foi utilizada a análise de Difração de Raios X. A Figura 13 mostra os resultados obtidos para todos os materiais nas diferentes composições (Sínteses de 1 a 8) e nas diferentes temperaturas de calcinação. Pode-se observar que a maioria dos difratogramas apresentam muitos picos de difração, tipicamente sobrepostos. A mistura complexa de elementos nestes materiais pode levar a formação de uma infinidade de diferentes compostos e fases, tornando a identificação precisa dos componentes nestes materiais uma tarefa extremamente desafiadora. No entanto, como o objetivo envolve a obtenção de materiais predominantemente em fase única na forma de óxidos lamelares de alta entropia, a análise e identificação destes componentes se torna desnecessário. Entre estes materiais obtidos, alguns se destacam por apresentarem padrões característicos das fases lamelares e foram assim selecionados para este estudo e analisados de maneira mais detalhada e cuidadosa. Os materiais

selecionados foram: i) Síntese 6 – 700°C (Figura 13f), ii) Síntese 7 – 700°C e Síntese 7 – 900°C (Figura 13g) e Síntese 8 – 900°C (Figura 13h).

Figura 13: Difratomogramas de Raios X (DRX) dos materiais sintetizados.**Fonte:** Próprio autor.

4.2 Óxidos NaMO_2 (Na:M – 1:1)

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

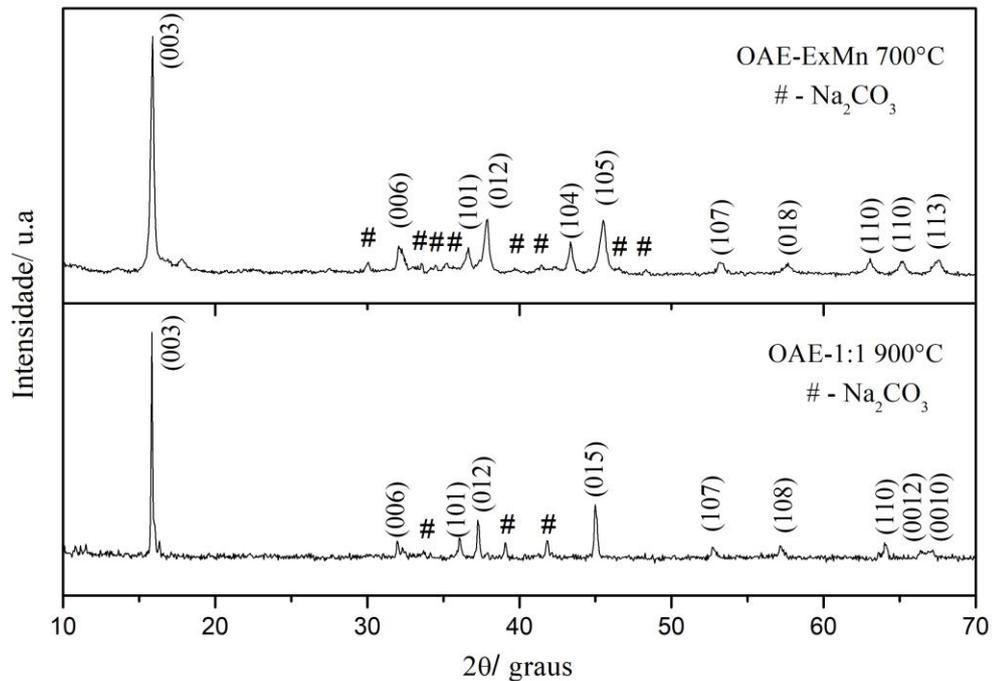
Dentre os materiais previamente analisados por Difração de Raios X (DRX), dois deles foram obtidos com uma quantidade estequiométrica de sódio na composição (Na:M – 1:1), indicando que na fórmula nominal do óxido Na_xMO_2 temos $x = 1$. Esses materiais foram os compostos obtidos na Síntese 6 – 700°C e Síntese 8 – 900°C. O material obtido na Síntese 6, calcinado a 700 °C, foi denominado “OAE-ExMn 700 °C”, em referência à utilização de manganês em excesso na formulação inicial, e composição que pode ser inicialmente representada por $\text{Na}(\text{Mn},\text{Ni},\text{Co},\text{Fe},\text{Mg},\text{Nb},\text{Li})\text{O}_2$. Por sua vez, o material derivado da Síntese 8 recebeu a denominação “OAE-1:1 900 °C”, uma vez que foi sintetizado com uma razão molar de 1:1 entre sódio (Na) e metais (M) e possui composição que pode ser inicialmente representada por $\text{Na}(\text{Mn},\text{Fe},\text{Nb},\text{Li})\text{O}_2$.

A Figura 14 apresenta os difratogramas destes dois materiais, o padrão de difração da amostra OAE-ExMn 700 °C (Figura 14a) é semelhante ao padrão calculado por Birgisson e Christiansen⁵⁴ (ICSD 179866), o qual foi indexado na fase cristalina pertencente ao grupo espacial R3-m (romboédrico, sistema hexagonal). Já o OAE-1:1 900°C (Figura 14b) embora apresente diversas similaridades com o óxido contendo excesso de manganês, exibe um padrão de difração distinto. Essa diferença pode ser atribuída principalmente às variações na composição e alterações estruturais. Esse padrão foi também reportado por Birgisson e Chistiansen⁵⁴ (ICSD 179929), tendo sido indexado na fase lamelar com grupo espacial R3-m (romboédrico, sistema hexagonal).

Os picos nestes difratogramas foram indexados com seus respectivos índices de Miller (hkl), e apresentam pequenas diferenças quanto a posição e intensidades em relação aos padrões utilizados. Estas diferenças podem ser atribuídas a variações nas estruturas e fatores de espalhamento atômico, uma vez que os padrões são óxidos constituídos unicamente de Na-Mn-Fe, e aqui há uma grande mistura de diferentes elementos com significativa desordem estrutural. Dessa forma, ambos materiais sintetizados podem ser classificados como de estrutura tipo O3, uma vez que os índices de Miller indexados coincidem com os reportados na literatura para óxidos com essa estrutura.

Figura 14: DRX dos materiais a) OAE-ExMn 700°C e b) OAE-1:1 900°C.

Fonte: Próprio autor.



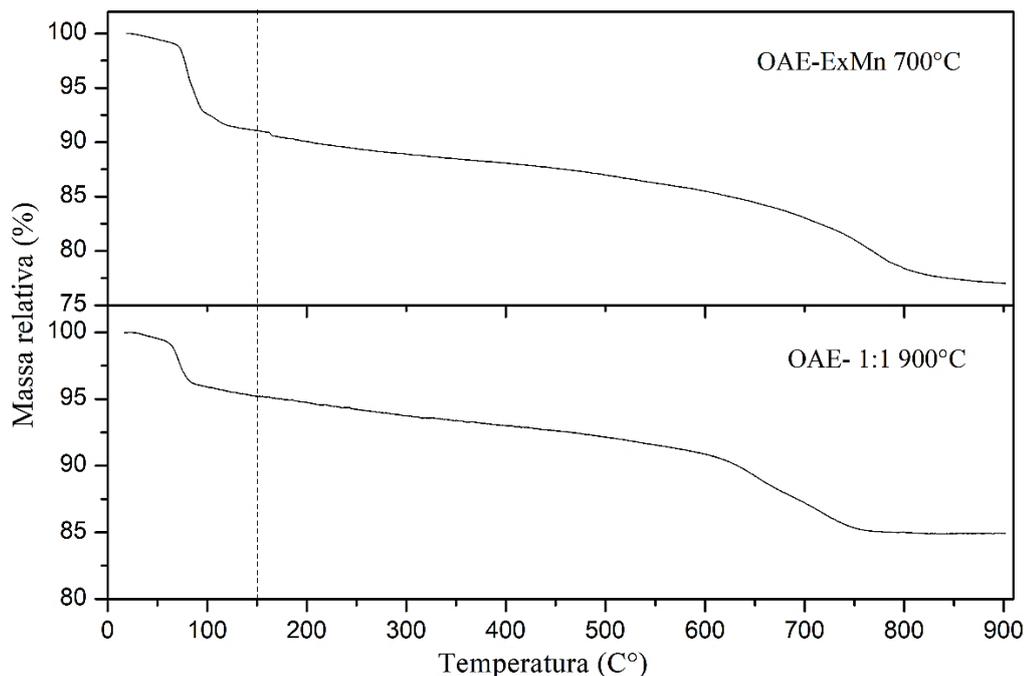
No entanto, além dos picos principais observa-se a presença de pequenos picos devido a impurezas na amostra ou fases secundárias. Uma análise cuidadosa mostra que estes picos adicionais, representado por “#”, são principalmente devido a formação de carbonato de sódio (ICSD 60311; PDF # 01-077-2082)⁵⁵. Materiais recém preparados e analisados por DRX apresentam estes picos com baixa intensidade, mas materiais armazenados em atmosfera por um longo período de tempo sofreram um aumento significativo na intensidade destes picos. Isso sugere uma degradação destes materiais em contato com a atmosfera, principalmente gás carbônico e água, com formação de carbonato de sódio. A lavagem destes materiais com água e posterior análise por DRX mostra uma redução significativa na intensidade dos picos, revelando que a degradação ocorre superficialmente. Isso pode indicar uma baixa estabilidade destes materiais em atmosfera e a necessidade de armazenagem em ambiente controlado e livre de água e gás carbônico.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Para a verificação da estabilidade térmica dos óxidos sintetizados, foram realizadas análises termogravimétricas (TG), cujos resultados estão apresentados na Figura 15.

Figura 15: Resultados da Análise Termogravimétrica dos materiais OAE-ExMn 700°C e OAE-1:1 900°C.

Fonte: Próprio autor.



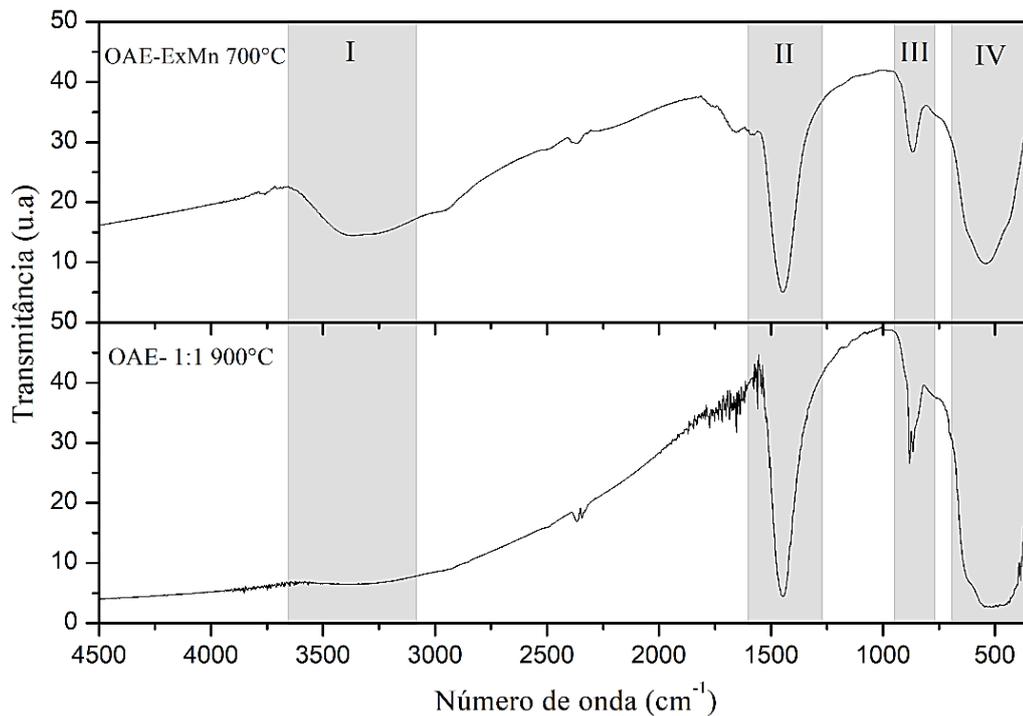
Os materiais OAE-ExMn 700 °C e OAE-1:1 900 °C apresentaram perdas de massa totais de aproximadamente 23% e 15%, respectivamente. Uma vez que estes materiais foram calcinados em altas temperaturas (700 e 900°C) estas perdas de massa são resultado da decomposição dos produtos formados na superfície dos materiais pelo contato com a atmosfera. Como indicado por DRX, este produto é essencialmente o carbonato de sódio. As perdas de massa podem ser divididas em três faixas principais. Na primeira faixa, até 150 °C, a perda está certamente relacionada à liberação de moléculas de água adsorvidas na superfície dos óxidos, correspondendo a aproximadamente 8,8% para o OAE-ExMn 700 °C e 4,7% para o OAE-1:1 900 °C. Na segunda faixa, entre 150 °C e 600 °C, a perda de massa é atribuída à decomposição de carbonatos presentes na estrutura (Na_2CO_3). Acima de 600 °C, observa-se uma perda adicional de 7,45% e 5,8%, possivelmente relacionada à liberação de oxigênio da rede e carbonatos residuais^{56,57}.

4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A Figura 16 refere-se aos espectros obtidos na região do infravermelho para os óxidos analisados.

Figura 16: Resultados de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os materiais OAE-ExMn 700°C e OAE-1:1 900°C.

Fonte: Próprio autor.



Na região I, observa-se uma banda larga para o material OAE-ExMn 700 °C, enquanto o OAE-1:1 900 °C apresenta apenas uma elevação discreta, e não uma banda definida. Essa banda, centrada em 3340 cm^{-1} , é característica da vibração de estiramento da ligação O–H, atribuída à água adsorvida na superfície dos materiais e eventualmente grupos hidroxila. A presença da água é também indicada pela presença de modos de deformação em torno de 1600 cm^{-1} . Já na região II, uma banda estreita e bem definida é perceptível em ambos os óxidos, em torno de 1450 cm^{-1} . Esta banda é característica do estiramento assimétrico da ligação C–O do grupo carbonato, proveniente da decomposição dos compostos em contato com a atmosfera e da presença de impurezas como carbonato de sódio (Na_2CO_3) com as vibrações da ligação Na–O nos óxidos^{58,59}.

As regiões III e IV, localizadas em torno de 860 cm^{-1} e 540 cm^{-1} , respectivamente, podem ser atribuídas a deformação fora do plano do grupo carbonato, que aparece tipicamente

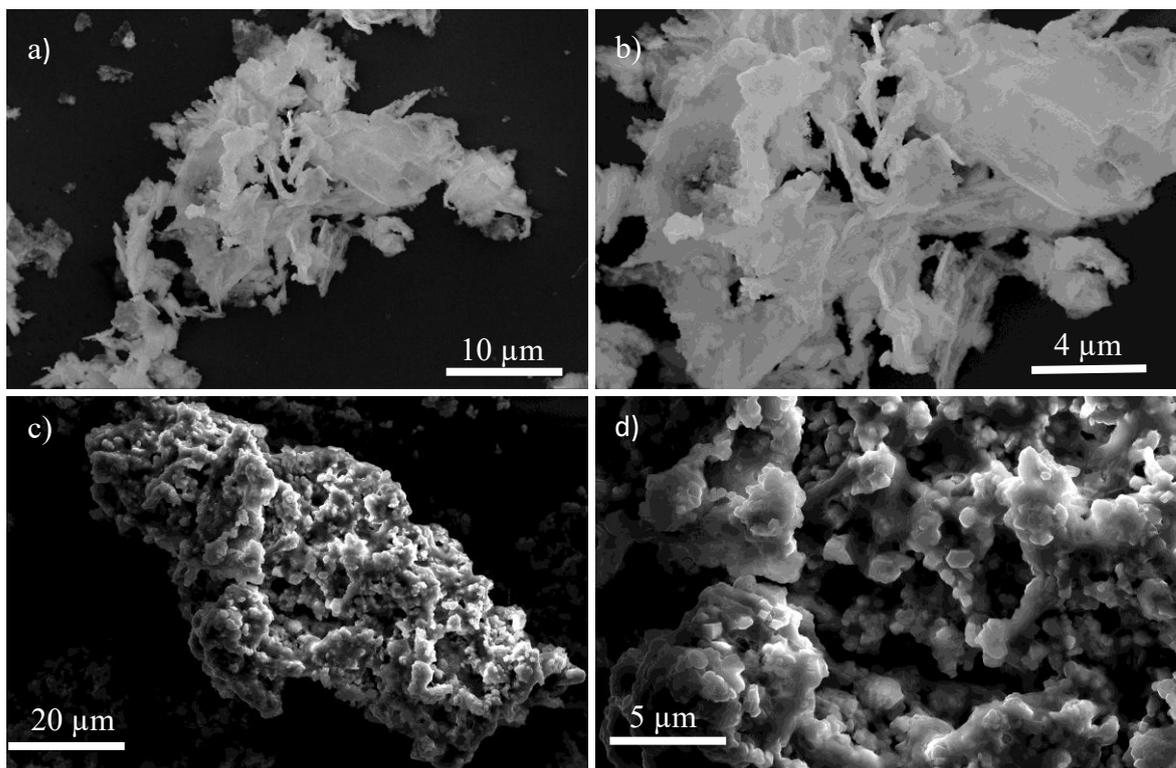
em 880 cm^{-1} e as vibrações de estiramento das ligações metal–oxigênio (M–O) nos octaedros presentes na estrutura lamelar. A presença de múltiplos cátions metálicos contribui para o estiramento das ligações nessa faixa de número de onda com a sobreposição de bandas nessa região^{60,61}.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão em modo Varredura (STEM)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada como uma ferramenta preliminar para caracterização das propriedades morfológicas e de dimensão das partículas dos materiais. A microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura com alta resolução foi utilizada para um estudo mais avançado das propriedades estruturais dos materiais, bem como para a análise por mapeamento químico por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS).

Figura 17: Imagens representativas obtidas por MEV a-b) OAE-ExMn 700°C c-d) OAE- 1:1 900°C.

Fonte: Próprio Autor.



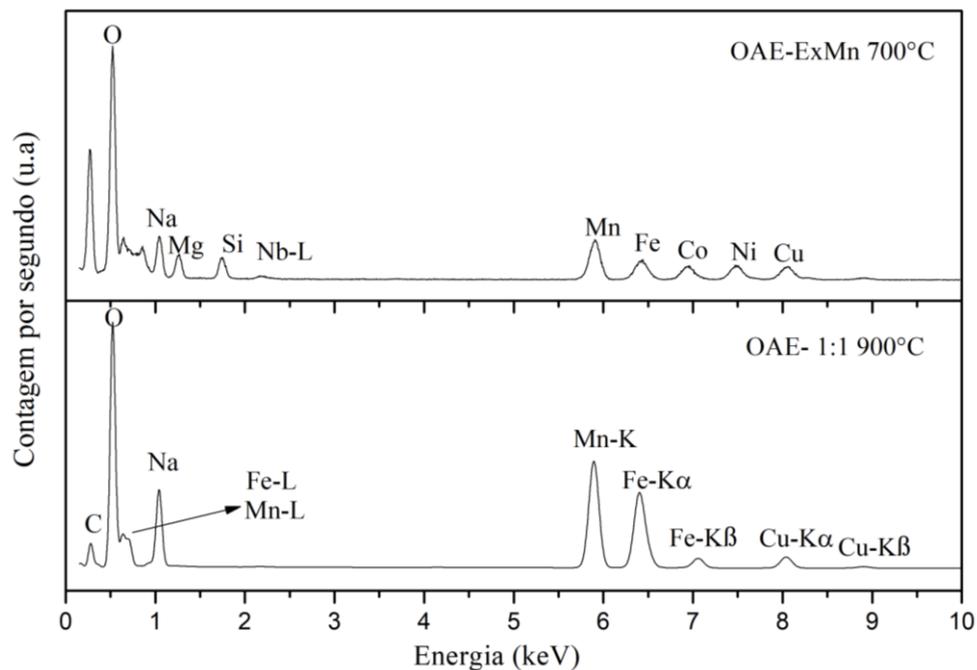
Algumas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentadas na Figura 17. As imagens “a” e “b”, correspondentes ao óxido OAE-ExMn 700 °C, revelam que este material é formado por agregados de partículas com tamanhos variáveis e de formatos irregulares, situados na faixa de micrômetros (μm). As partículas

apresentam morfologia em forma de lamelas ou folhas. Já nas imagens “c” e “d”, referentes ao óxido OAE-1:1 900 °C, também se observa a formação de aglomerados de partículas irregulares com dimensões de poucos micrometros. A morfologia das partículas neste material é significativamente diferente do anterior, provavelmente devido ao uso de uma maior temperatura de calcinação. Neste caso as partículas têm formato mais arredondado e algumas vezes com facetamento e planos bem definidos. Neste caso, percebe-se que a agregação das partículas confere certa porosidade aos materiais^{62,63}.

Quanto ao mapeamento por EDS ilustrado na Figura 18, observa-se a presença dos metais incorporados durante a síntese, evidenciada no espectro obtido. Para o óxido OAE-ExMn 700 °C, nota-se a presença dos seis metais utilizados na formação dos octaedros da rede lamelar. Apenas o lítio não foi detectado, uma vez que a técnica de EDS não é sensível à análise desse elemento. Também são identificados o sódio e o oxigênio pertencentes à estrutura do óxido, confirmando a formação do óxido de alta entropia e a eficácia da metodologia de síntese empregada⁶⁴.

Figura 18: Resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) integrada ao Microscópio de Transmissão (STEM) dos óxidos OAE-ExMn 700°C e OAE- 1:1 900°C.

Fonte: Próprio autor.

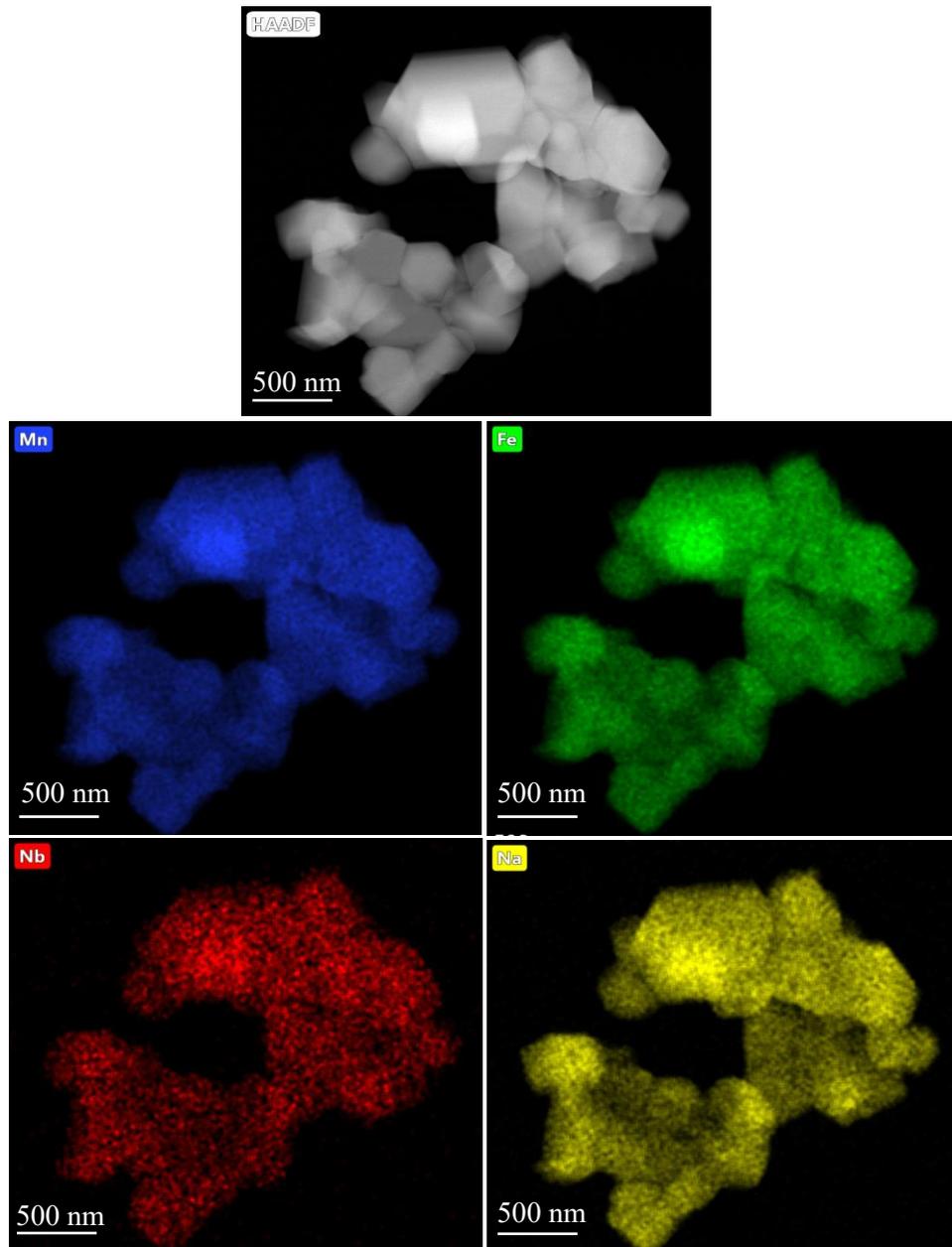


Para o material OAE-1:1 900 °C, a mesma análise pode ser realizada, sendo possível verificar a presença dos metais incorporados durante a síntese, incluindo o oxigênio e o sódio. Contudo, também foram detectados cobre, carbono e silício em ambas as amostras, cuja

presença está relacionada às grades de cobre revestidas com filme de carbono utilizadas como porta-amostras na realização da análise. Dessa forma, apenas os demais elementos estão associados ao óxido sintetizado. Além disso, a distribuição elementar observada está de acordo com as proporções utilizadas na síntese, corroborando a eficácia da metodologia empregada⁶⁵.

Figura 19: Mapeamento químico por EDS do material OAE- 1:1 900°C realizado por STEM.

Fonte: Próprio autor.

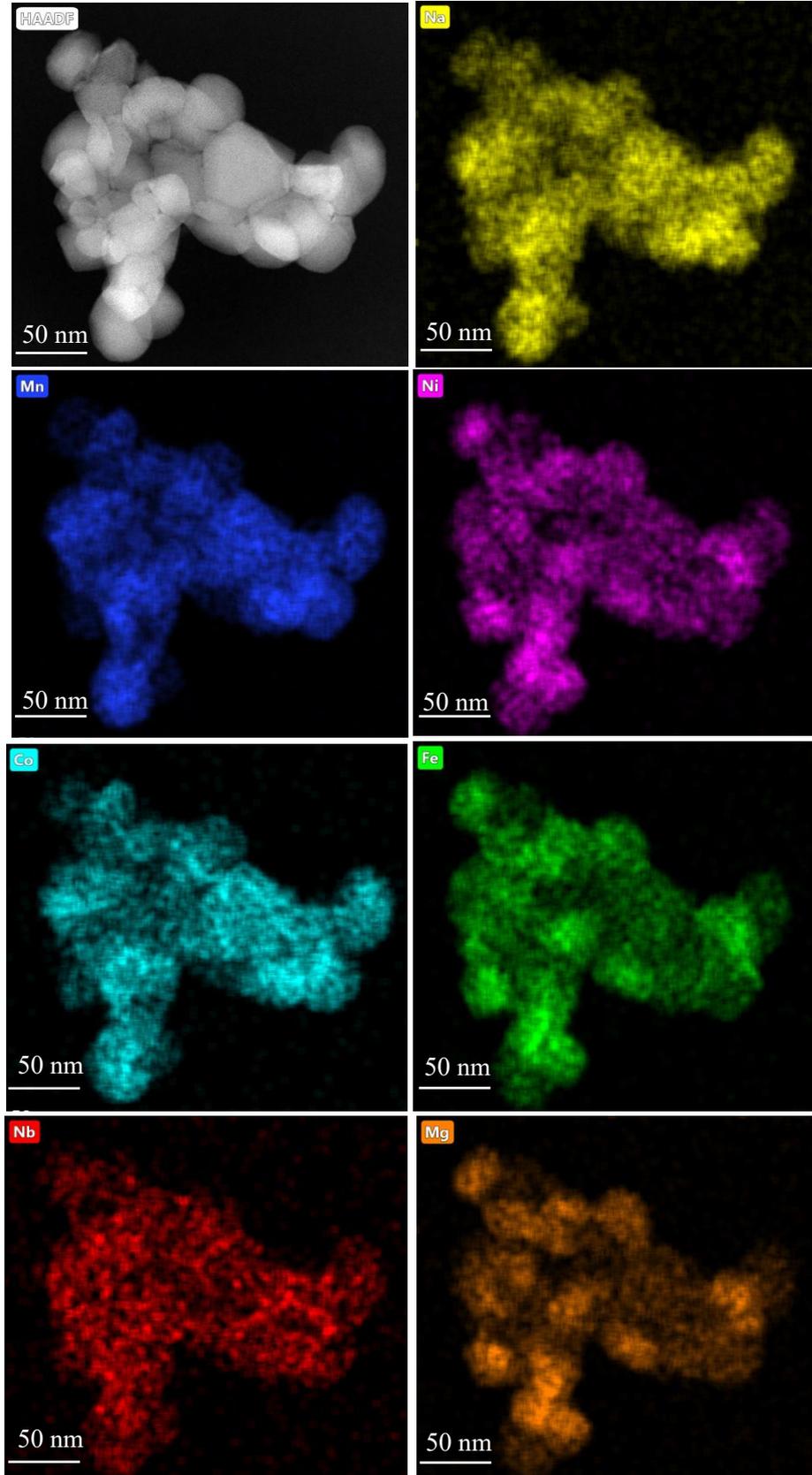


A Figura 19 apresenta o mapeamento químico obtido por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo de Varredura (STEM). Essa imagem fornece informações adicionais sobre a morfologia e a homogeneidade do óxido analisado. A partir dos resultados, pode-se inferir que a metodologia de síntese empregada foi eficaz na obtenção de um material com distribuição química homogênea entre as partículas, reforçando, assim, a formação do óxido de alta entropia.

Na Figura 20, a mesma análise foi realizada para o óxido OAE-ExMn 700 °C. As imagens obtidas por mapeamento de EDS confirmam a formação de um óxido com distribuição homogênea dos elementos, sem evidências de segregação de fases ou partículas. Os resultados também comprovam a presença dos metais introduzidos na etapa de síntese, corroborando a obtenção bem-sucedida do óxido de alta entropia.

Figura 20: Mapeamento químico por EDS do material OAE- ExMn 700°C realizado por STEM.

Fonte: Próprio autor.



A microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM) foi utilizada para analisar em detalhes a estrutura e composição dos materiais obtidos. O equipamento utilizado no LNNano/CNPEM (Campinas/SP) é um microscópio de alta resolução com corretor de aberração esférica no modo sonda, e permite assim obter mapeamentos químicos e imagens em alta resolução. Como já apresentado, os mapeamentos químicos por EDS-STEM foram elucidativos em demonstrar a homogeneidade química do material e eventual segregação de fases secundárias.

Na Figura 21, são mostrados alguns resultados obtidos para o óxido OAE-ExMn 700°C, onde na Figura 21a e Figura 21b são mostradas imagens de uma partícula típica e representativa deste material. Observam-se partículas da ordem de centenas de nanômetros, mas com característica policristalina; sendo constituídas por cristalitos com algumas dezenas de nanômetros. O contraste de campo claro (a) é baseado na detecção do feixe direto, transmitido sem espalhamento elástico significativo através da amostra. O contraste nesse tipo de imagem está relacionado a massa e espessura da amostra, além de efeitos de difração do feixe em partículas orientadas em condição de Bragg. Este efeito é evidente no cristalito indicado por uma seta vermelha na imagem (a), que indica que essa partícula se encontra orientada em um eixo de zona e difrata de maneira significativa. A Imagem em (b) foi obtida com detecção de campo escuro anular em alto ângulo (HAADF), e corresponde a coleção de sinal espalhado na amostra em alto ângulos, sendo assim extremamente dependente da massa da amostra. Quando utilizada na obtenção de imagens de alta resolução (contraste atômico), permite a visualização direta das posições de colunas atômicas. Neste tipo de imagem, elementos mais pesados (maior número atômico) e mais leves (menor número atômico) podem ser distinguidos pelo contraste gerado por este detector, sendo frequentemente chamado de contraste em Z (Z -contrast).

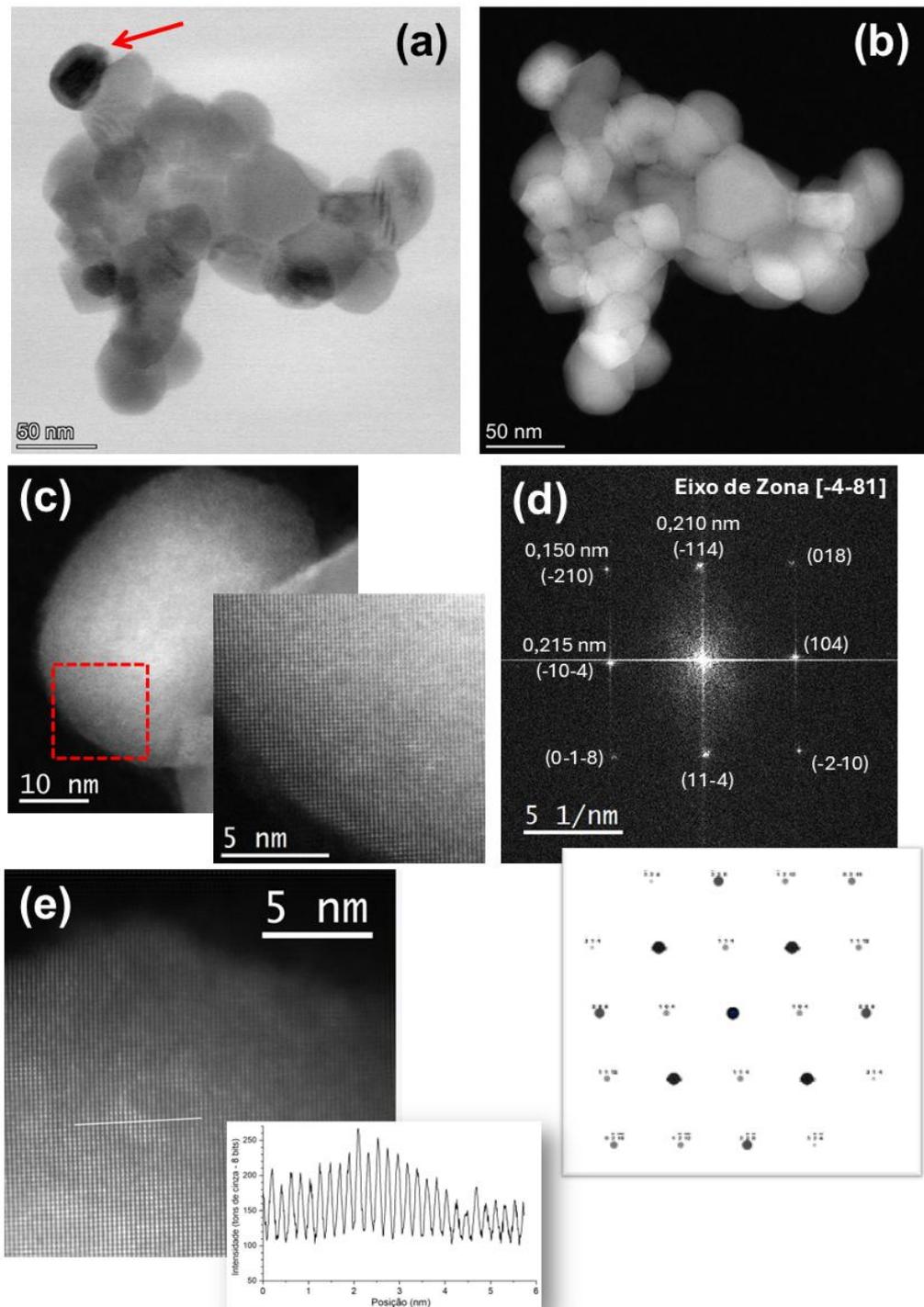
Na Figura 21c é mostrado o cristalito orientado indicado em (a), em que o recorte inserido permite visualizar o padrão atômico em alta resolução, evidenciando as posições de colunas atômicas com um contraste definido pelos átomos de metais de transição presentes na amostra. A transformada de Fourier (FFT – *Fast Fourier Transform*) desta partícula é mostrada na Figura 21d, e corresponde a uma transformação matemática que transfere a imagem para um espaço de frequências, equivalente (ou similar) ao padrão de difração de elétrons na partícula. A análise deste padrão de FFT permitiu identificar que este cristalito do material previamente atribuído a fase hexagonal R-3m, está orientado no eixo de zona $[-4-81]$. Esta identificação foi realizada de maneira inequívoca para essa orientação, mas apresenta uma importante diferença em relação ao padrão esperado (ou simulado) para a fase R-3m a partir de um material de

referência como o NaCoO_2 . No padrão simulado o ângulo entre os planos (11-4) e (0-1-8) é de $48,15^\circ$, mas na amostra analisada ele é próximo de 45° , o que releva distorções estruturais que devem ser analisadas de maneira mais cuidadosa. Para isso os Difrátogramas de Raios X serão futuramente analisados por refinamento de Rietveld, para obtenção de informações mais detalhadas sobre a estrutura, distorções e estado de desordem.

Uma evidência importante sobre a desordem dos metais de transição neste material pode ser obtida nas imagens de alta resolução mostradas nas Figuras 21c 21e. Os diferentes metais envolvidos (Na, Mn, Ni, Co, Fe, Mg e Nb), por possuírem números atômicos distintos, podem ser diretamente observados em solução sólida ao longo da estrutura. Isso fica evidente através das variações localizadas de contraste ao longo das colunas atômicas, e como evidenciado pelo perfil em linha apresentado na Figura 21e. Estas variações locais de intensidade nos tons de cinza, mostram flutuações composicionais ao longo de toda a estrutura; sendo essa característica originada das variações locais nos elementos ao longo das colunas atômicas. Essa característica de aleatoriedade no contraste permite inferir a formação de soluções sólidas na estrutura deste material.

Figura 21: Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo Varredura (STEM) da amostra OAE-ExMn 700°C. a) e b) Imagens de partícula obtida por detecção em campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), respectivamente. c) Imagem em alta resolução (HRSTEM) de cristalito indicado em “a”. d) Transformada de Fourier da imagem em “c” e padrão de difração simulado para a fase R-3m do NaCoO₂. e) Imagem de HRSTEM e perfil em linha ao longo da linha indicada.

Fonte: Próprio Autor.

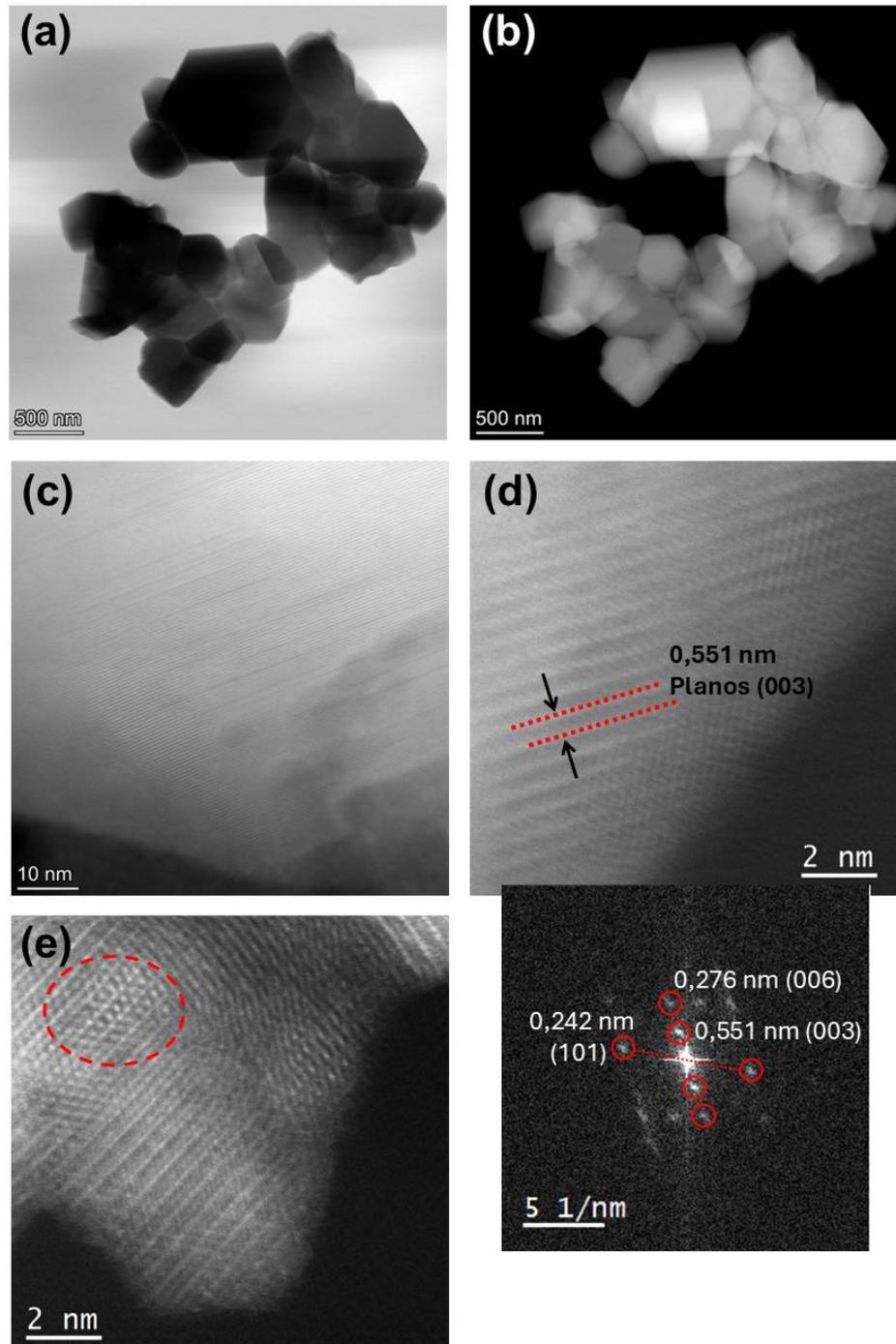


Os resultados obtidos para a amostra OAE-1:1 900°C são mostrados na Figura 22. Nas Figuras 22a e Figura 22b observa-se uma partícula representativa deste material, com dimensão de alguns micrômetros, e evidencia um crescimento significativo dos cristalitos em decorrência de uso de temperaturas mais elevadas (900°C). Os cristalitos, com dimensão de algumas centenas de nanômetros, apresentam comportamento poliédrico com facetamento bem definido. Como as partículas deste material são mais espessas, há uma grande dificuldade em encontrar regiões finas e adequadas para obtenção de boas imagens em alta resolução.

As Figuras 22c e Figura 22d mostram imagens onde se observa de maneira evidente os planos cristalográficos (003), que corresponde ao plano basal da estrutura lamelar deste composto. Em (c) mostra-se a ocorrência de defeitos ou falhas de empilhamento destes planos, e a FFT da imagem em (d) permite ainda identificar os planos (101) da estrutura R-3m hexagonal. Na Figura 22e é possível observar uma região similar com os planos (003) e (101), mas leves alterações de orientação permitem evidenciar alterações estruturais locais ou efeitos de desordem catiônica. A região delimitada mostra uma alteração local no padrão de alta resolução, com elementos mais pesados entre os planos (003), o que pode indicar desordem estrutural ou ainda a nucleação de fases secundárias na estrutura.

Figura 22: Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo Varredura (STEM) da amostra OAE-1:1 900°C. a) e b) Imagens de partícula obtida por detecção em campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), respectivamente. c), d) e e) Imagens em alta resolução (HRSTEM) evidenciando os planos principais da estrutura lamelar (003) e (006), e respectiva transformada de Fourier da imagem mostrada em “d”.

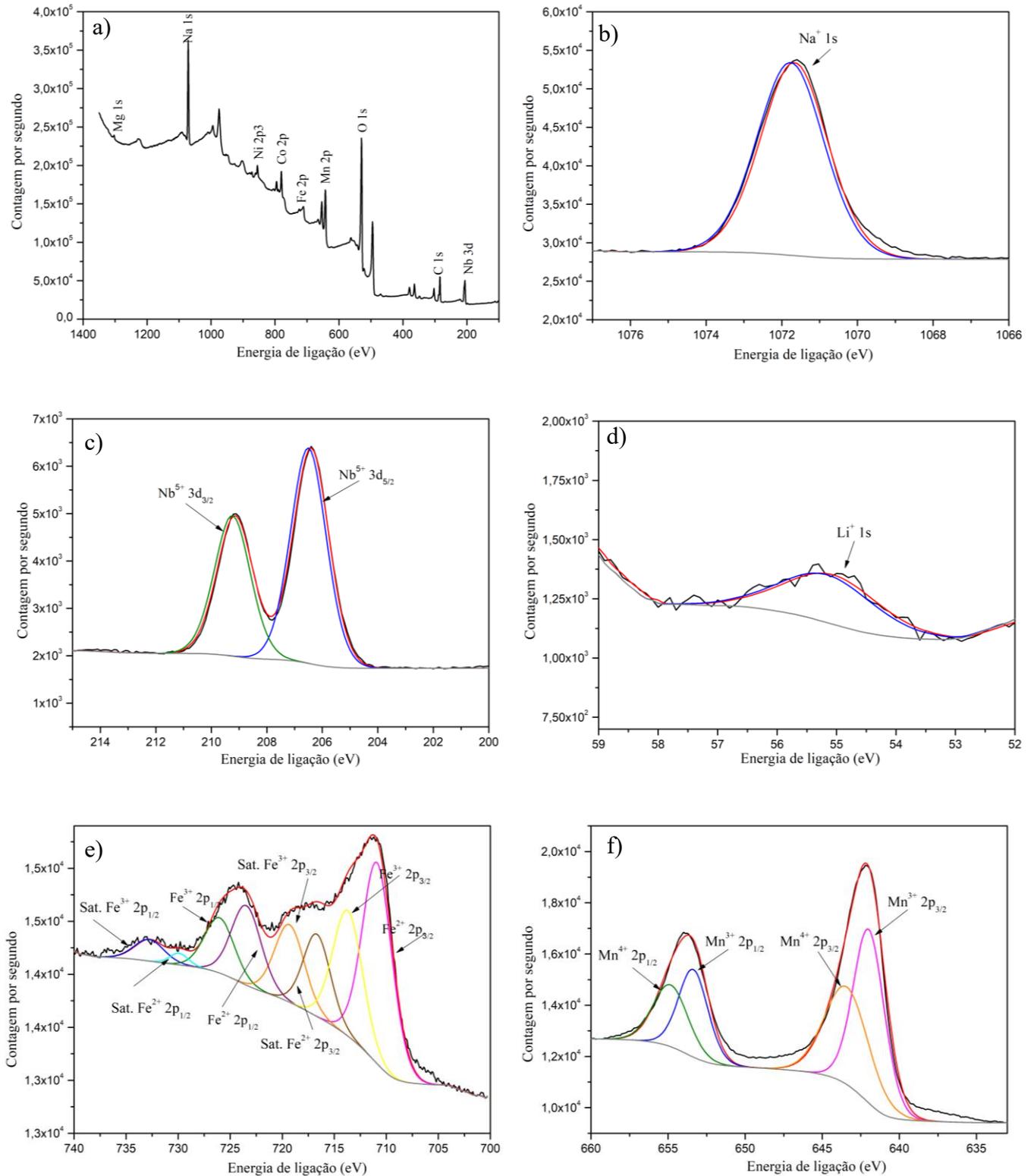
Fonte: Próprio Autor.

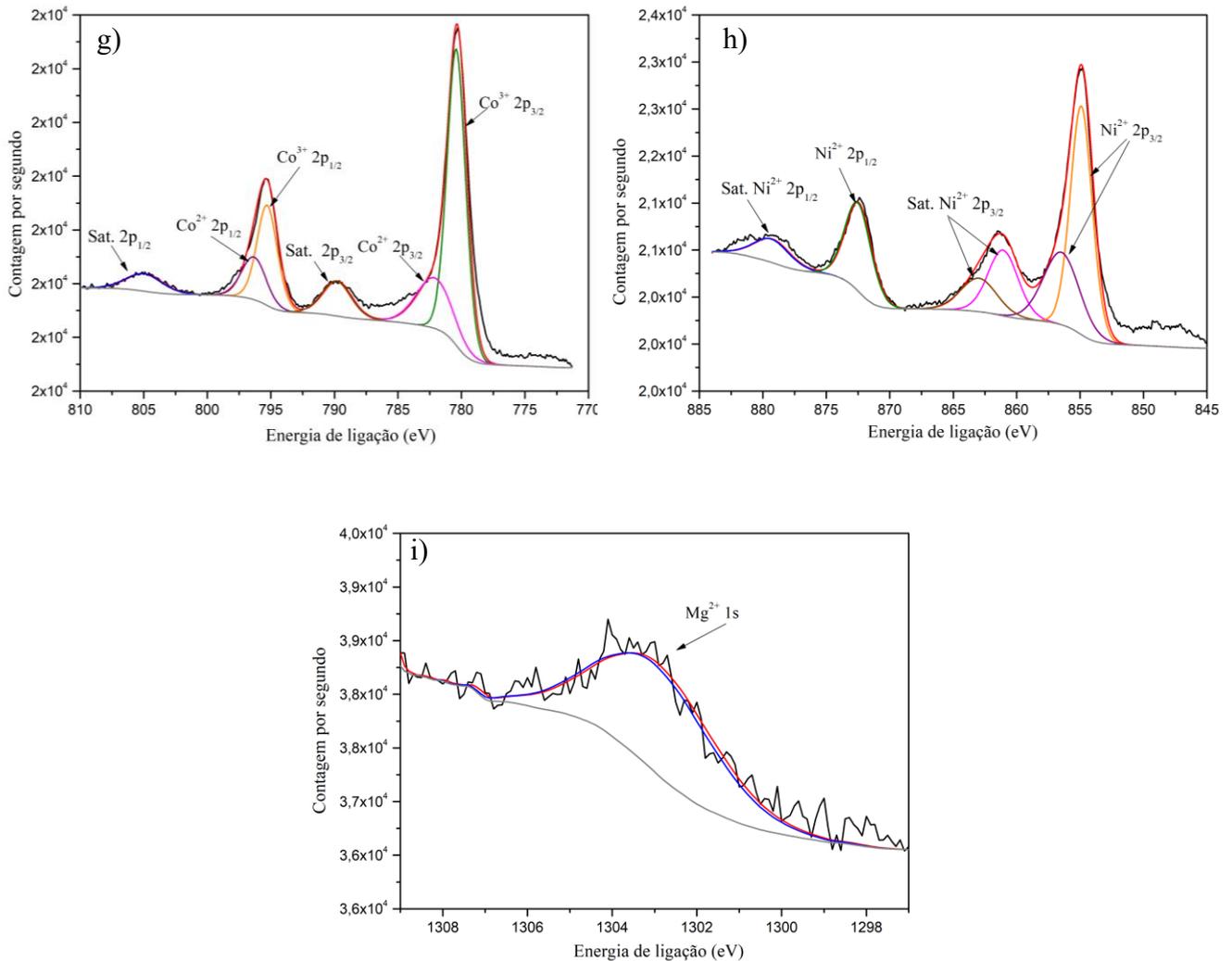


4.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).

Figura 23: Resultados de XPS obtidos para o óxido OAE-ExMn 700°C a) Espectro exploratório b) Espectro do pico Na 1s c) Espectro do pico Nb 3d d) Espectro do pico Li 1s e) Espectro do pico Fe 2p f) Espectro do pico Mn 2p g) Espectro do pico Co 2p h) Espectro do pico Ni 2p i) Espectro do pico Mg 1s.

Fonte: Próprio Autor.





A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foi empregada para investigar a composição superficial e os estados de oxidação dos elementos presentes nos óxidos de alta entropia sintetizados. A varredura exploratória de amplo espectro, Figura 23a, revelou a presença de todos os elementos esperados na superfície, com destaque para os sinais característicos de Mg 1s, Na 1s, Ni 2p, Co 2p, Fe 2p, Mn 2p, Nb 3d. A análise dos espectros de alta resolução confirmou a presença de sódio e lítio por meio dos picos localizados em $\sim 1071,6$ eV para o $Na^+ 1s$ e $\sim 55,2$ eV para $Li^+ 1s$ (Figura 23b e 23d respectivamente). Percebe-se que o sinal do Li apresenta baixa intensidade e alto nível de ruído. Este efeito é tipicamente observado devido ao baixo número atômico deste elemento, com baixa probabilidade de ionização; além da região de 50 – 60 eV apresentar maior interferência por elétrons Auger e ruído eletrônico^{66,67}. O espectro de Nb 3d (Figura 23c) mostrou dois picos bem definidos em $\sim 206,4$ e $\sim 209,2$ eV, atribuídos aos componentes $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ do Nb^{5+} , confirmando o estado de oxidação predominante do nióbio. Para o ferro (Figura 23e) os picos centrados em $\sim 711,4$ e $\sim 724,3$ eV

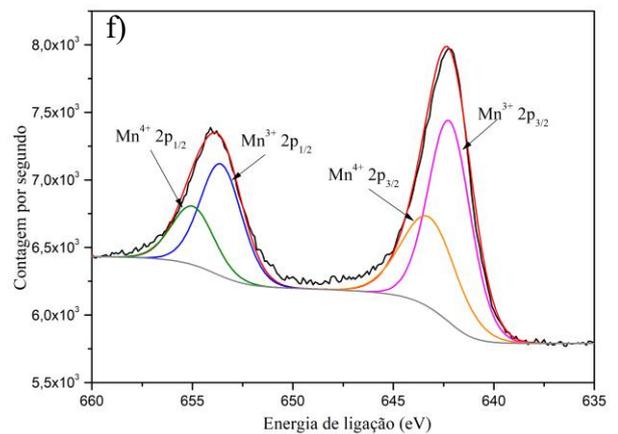
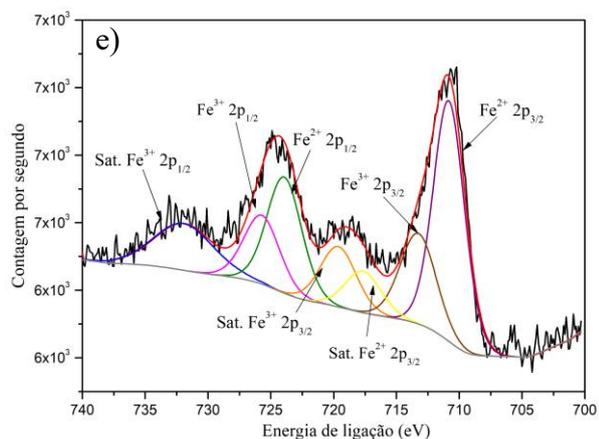
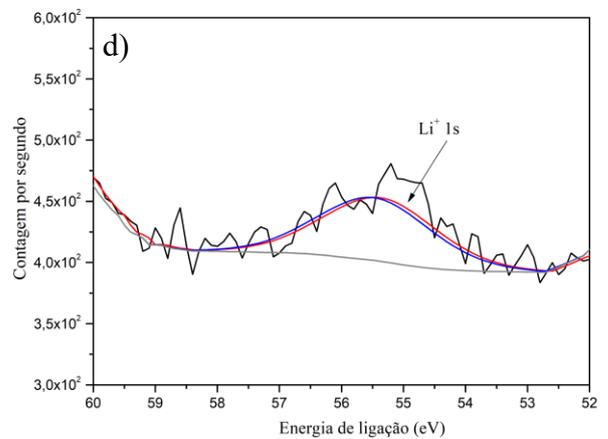
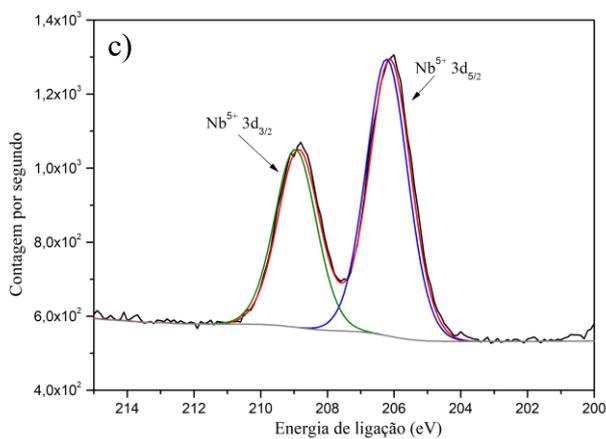
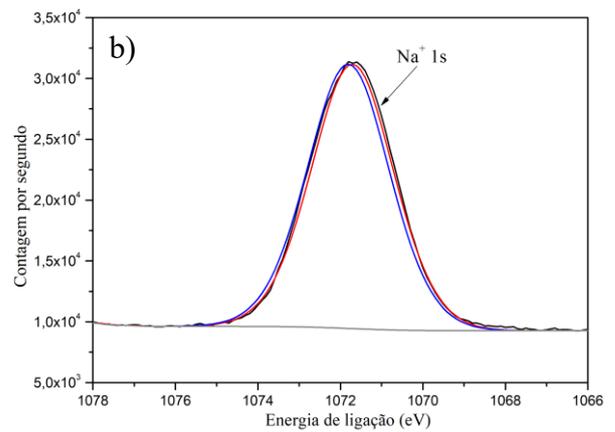
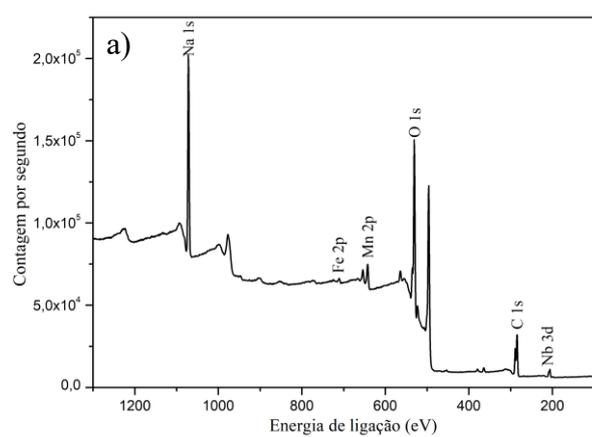
correspondem ao $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, respectivamente, além de satélites que reforçam a presença de múltiplos estados de oxidação⁶⁸.

De maneira análoga, os picos de Mn 2p (Figura 23f) indicam a coexistência de Mn^{3+} e Mn^{4+} , com múltiplos componentes na deconvolução observados em $\sim 642,1$ e $653,9$ eV⁶⁹. Picos distintos de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ em ~ 780 ($2p_{3/2}$) e ~ 796 eV ($2p_{1/2}$), foram identificados, bem como satélites intensos, que são uma forte evidência da presença de cobalto bivalente (Figura 23g), para o níquel (Figura 23h), os picos observados em ~ 855 e ~ 873 eV correspondem ao Ni^{2+} e níquel em ambientes químicos diferentes, juntamente com bandas satélites que sustentam essa valência. A presença bem definida de dois pares Ni $2p_{3/2}$ + satélite e Ni $2p_{1/2}$ + satélite é uma evidência clara da presença do Ni^{2+} ⁷⁰⁻⁷². Por fim, para o magnésio (Figura 23i) o pico identificado em ~ 1303 eV está relacionado com o Mg^{2+} 1s⁷³. Esses resultados evidenciam a complexidade eletrônica do material, característica típica de óxidos de alta entropia.

Uma análise semelhante foi realizada para o óxido OAE-1:1 900 °C, conforme apresentado na Figura 24, a qual exhibe os espectros de XPS obtidos para esse material. A partir da varredura exploratória (Figura 24a) foi possível identificar os principais elementos químicos presentes na superfície do óxido, com destaque para Na, Fe, Mn e Nb. Por meio dos espectros de alta resolução, foi possível inferir os estados de oxidação desses elementos. A presença de sódio foi confirmada por um pico localizado em aproximadamente 1071,7 eV, correspondente ao nível Na^+ 1s (Figura 24b), enquanto o lítio foi identificado com um pico em $\sim 55,4$ eV, atribuído ao nível Li^+ 1s (Figura 24d)^{66,67,71}. O estado de oxidação do nióbio foi evidenciado pelos picos bem definidos em ~ 206 e $\sim 208,8$ eV (Figura 24c), correspondentes às componentes Nb^{5+} $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, respectivamente⁷⁴. Para o ferro (Figura 24e), os picos centrados em $\sim 710,8$ e $\sim 724,4$ eV são atribuídos ao $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, além de satélites característicos que indicam a coexistência de múltiplos estados de oxidação⁷⁵. Já os picos para o manganês (Figura 24f) revelam a presença simultânea de Mn^{3+} e Mn^{4+} , com múltiplos componentes de deconvolução situados na faixa de $\sim 642,2$ a $653,9$ eV, confirmando a multivalência do manganês nesse sistema⁶⁹.

Figura 24: Resultados de XPS obtidos para o óxido OAE-ExMn 700°C a) Espectro exploratório b) Espectro do pico Na 1s c) Espectro do pico Nb 3d d) Espectro do pico Li 1s e) Espectro do pico Fe 2p f) Espectro do pico Mn 2p.

Fonte: Próprio autor.



4.2.6 Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Os resultados obtidos por meio da técnica de ICP-OES são essenciais para a determinação da composição química dos óxidos sintetizados, e foram utilizados para o cálculo da composição estequiométrica para ambos os compostos estudados. Estes resultados estão apresentados nas Tabelas 4 e 5. Todos os cálculos para a obtenção da fórmula química real foram realizados de forma padronizada para todos os óxidos deste trabalho. A fórmula química nominal adotada nos cálculos para esta seção foi $\text{Na}_x\text{M}_1\text{O}_2$, em que M representa os metais Co, Fe, Li, Mg, Mn, Nb e Ni para o OAE-ExMn 700°C, e Fe, Li, Mn e Nb para o OAE-1:1 900°C.

Tabela 4: Resultados da análise de ICP-OES para o óxido OAE-ExMn 700°C.

Elementos	Análise 1	Análise 2	Média	Estequiometria Final
Co	5,08	4,96	5,02	0,141
Fe	4,30	4,40	4,35	0,115
Li	0,54	0,55	0,54	0,113
Mg	1,84	1,87	1,85	0,112
Mn	11,55	11,27	11,41	0,304
Na	18,36	17,85	18,10	1,16
Nb	6,61	6,59	6,60	0,104
Ni	4,38	4,48	4,43	0,110

Tabela 5: Resultados da análise de ICP-OES para o óxido OAE- 1:1 900°C.

Elementos	Análise 1	Análise 2	Média	Estequiometria Final
Fe	14,93	14,33	14,63	0,36
Li	0,40	0,41	0,41	0,078
Mn	20,09	19,66	19,85	0,49
Na	19,72	19,57	19,64	1,17
Nb	5,43	4,48	4,95	0,072

As análises foram realizadas em duplicata, e o valor utilizado nos cálculos é a média dos valores obtidos. O cálculo foi realizado de modo que a soma do número de mols dos metais presentes na estrutura (M) seja igual a 1, conforme a fórmula química geral. Portanto, essa soma dos números de mols foi normalizada e multiplicados pelo número de mol calculado para cada elemento, de modo a obter resultados normalizados, os quais estão apresentados nas tabelas sob a designação de “Estequiometria Final”. A Tabela 6 apresenta, portanto, a fórmula química final proposta para os materiais analisados neste tópico.

Tabela 6: Fórmula química proposta para os materiais estudados.

Materiais	Fórmula Química
OAE-ExMn 700°C	$\text{Na}_{1,16}[\text{Mn}_{0,304}\text{Ni}_{0,11}\text{Co}_{0,141}\text{Fe}_{0,115}\text{Mg}_{0,112}\text{Nb}_{0,104}\text{Li}_{0,113}]\text{O}_2$
OAE- 1:1 900°C	$\text{Na}_{1,17}[\text{Mn}_{0,49}\text{Fe}_{0,36}\text{Nb}_{0,072}\text{Li}_{0,078}]\text{O}_2$

A quantidade de sódio em excesso na fórmula obtida para os óxidos pode ser atribuída ao excesso de nitrato de sódio utilizado na síntese. Esse excesso é frequentemente utilizado neste tipo de síntese de modo a minimizar perdas de sódio durante a calcinação e favorecer a formação das fases desejadas. No entanto, neste trabalho, pode ter levado a formação de fases secundárias como o carbonato de sódio evidenciado pelas diversas técnicas utilizadas na caracterização dos materiais^{76,77}. Alguns trabalhos reportados na literatura relatam que em óxidos de alta entropia baseados em lítio, há um enriquecimento com lítio na estrutura, devido a presença de lítio em sítios octaédricos característicos dos metais M. No entanto, em compostos baseados em sódio, este efeito não deveria ser observado. O maior raio iônico dos íons sódio, quando comparado aos metais M, torna essa substituição incompatível, podendo levar a sérias distorções e instabilidades na estrutura⁷⁸.

A regra de Goldschmidt, baseada em critérios de semelhança entre raios iônicos, cargas e coordenação, é amplamente utilizada para prever a estabilidade estrutural de materiais cerâmicos complexos, incluindo óxidos de alta entropia aplicados em baterias de íons sódio e pode ser utilizada para prever se o sódio em excesso entraria nos octaedros dos óxidos alterando a fórmula química proposta para os mesmos⁷⁹. Segundo essa regra, a substituição de um cátion na estrutura cristalina tende a ser estável quando a diferença relativa entre os raios iônicos for inferior a 15%. Na estrutura do tipo O3, os cátions metálicos ocupam posições octaédricas de coordenação 6, e os principais constituintes dos óxidos são representados na Tabela 7 nesse estado de coordenação junto com seus respectivos raios iônicos.

Tabela 7: Valores dos raios iônicos dos metais contidos na estrutura dos óxidos⁸⁰.

Raio Iônico (Å)										
Na ⁺	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Ni ²⁺	Mg ²⁺	Nb ⁵⁺	Li ⁺
1,16	0,67	0,785	0,92	0,785	0,885	0,75	0,83	0,86	0,78	0,90

Os diferentes estados de oxidação dos elementos se referem aos estados dos elementos contidos nos óxidos obtidos a partir da técnica de XPS, para o OAE-ExMn 700°C contendo (Mn⁴⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Nb⁵⁺, Li⁺) em que apresentam raios compatíveis entre si, resultando em uma média de aproximadamente 0,816 Å. No entanto, o cátion Na⁺ possui raio iônico de 1,16 Å, o que representa uma diferença relativa de aproximadamente 42,15% em relação à média dos demais cátions. Esse valor excede significativamente o limite tolerado pela regra de Goldschmidt, indicando que o sódio não é estruturalmente compatível para ocupação de sítios octaédricos para esse óxido. A mesma análise pode ser realizada para o OAE-1:1 900°C contendo (Mn⁴⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Nb⁵⁺, Li⁺) no qual a média dos metais em sua composição é de aproximadamente 0,805 Å, e o raio iônico do sódio representa uma diferença relativa de aproximadamente 44,0%.

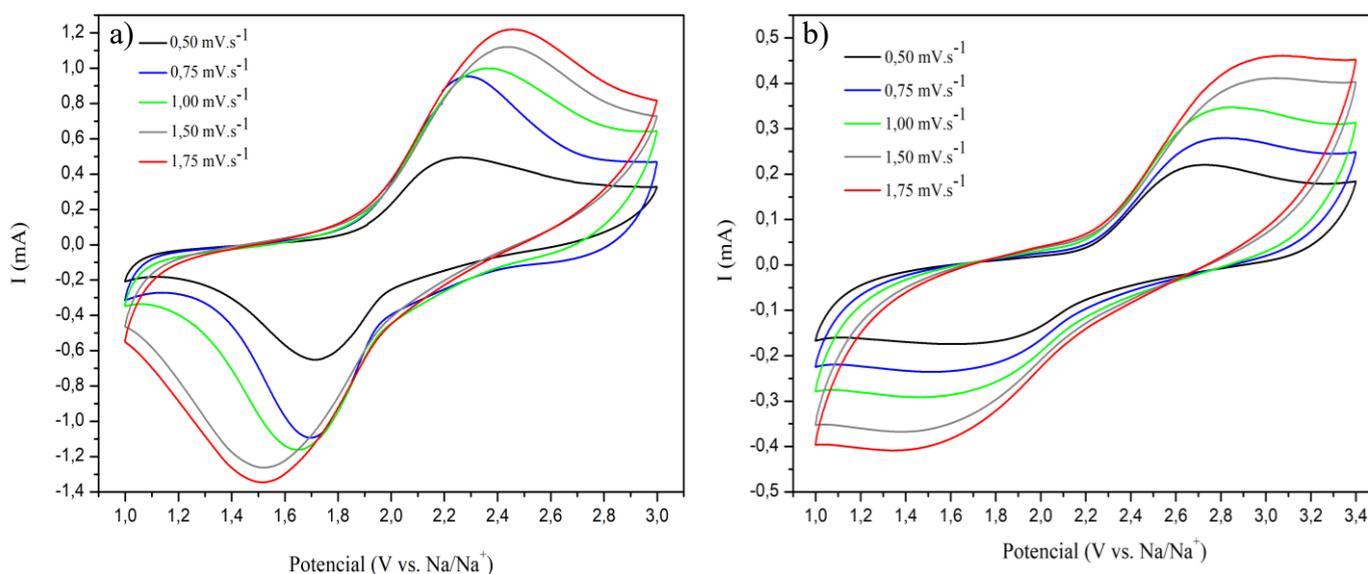
Dessa forma, o Na⁺ tende a se localizar em camadas intersticiais entre as folhas octaédricas da estrutura lamelar, assegurando assim maior estabilidade estrutural e facilitando a difusão iônica durante os processos de carga e descarga, confirmando a confiabilidade das fórmulas químicas propostas para os óxidos.

4.2.7 Voltametria cíclica (VC)

O estudo eletroquímico inicia-se pela voltametria cíclica, em que é possível verificar resultados preliminares da cinética de inserção dos materiais. Avaliações de processos de oxirredução podem ser obtidos por meio dessa técnica, na Figura 25 são expostos os voltamogramas dos óxidos dessa seção.

Figura 25: Voltamogramas para os óxidos a) OAE-ExMn 700°C b) OAE- 1:1 900°C.

Fonte: Próprio autor.



As curvas de voltametria cíclica (VC) foram obtidas na faixa de potencial de 1,0 a 3,0 V para a Figura 25a e de 1,0 a 3,4 V para a Figura 25b. Essa escolha baseou-se em testes preliminares realizados com os materiais, nos quais foi verificado que, nessas faixas de potencial, o eletrólito não apresentava degradação. Ambas as curvas foram analisadas em cinco diferentes velocidades de varredura, variando de 0,5 a 1,75 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com o objetivo de verificar se o óxido exibe comportamento controlado por difusão ou por capacitância.

Ao analisar os voltamogramas, observa-se a presença de picos de oxirredução claramente definidos, confirmando a atividade eletroquímica dos óxidos e com o aumento da velocidade de varredura, os picos apresentam um deslocamento linear. Para o material OAE-ExMn 700°C, os picos anódicos, correspondentes ao processo de oxidação, situam-se na faixa de 2,2 e 2,4 V, dependendo da velocidade de varredura; enquanto os picos catódicos, referentes à redução, ocorrem entre 1,7 e 1,5 V. Já para o material OAE-1:1 900°C, os picos de oxidação e redução encontram-se aproximadamente em 2,8 V e 1,5 V, respectivamente⁸¹. A atribuição precisa desses eventos redox é complexa, especialmente considerando que esses óxidos de alta entropia contêm diversos metais em sua estrutura, dessa forma, a identificação exata dos processos de oxirredução requer estudos adicionais, como técnicas espectro-eletroquímicas e medições *in situ*, que possibilitem investigar as alterações nos estados eletrônicos de cada elemento durante os ciclos eletroquímicos.

Nesta técnica, a velocidade de varredura aplicada controla os processos de inserção e desinserção dos íons sódio na estrutura do cátodo. A partir do estudo realizado com diferentes velocidades, é possível determinar o comportamento eletroquímico dos óxidos analisados. Para sistemas onde as reações são controladas, ou limitadas, pelo processo de difusão dos íons, a corrente de pico (I_p) observada nos voltamogramas pode ser estimada por meio da Equação 7 de Randles-Sevcik^{82,83}:

$$I_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} AD^{1/2} C_{Na^+} v^{1/2} \quad \text{Equação 7}$$

onde:

I_p é a corrente de pico (A), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), n representa o número de elétrons transferidos, A é a área da superfície do eletrodo (cm^2), C é a concentração dos íons envolvidos ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), v é a velocidade de varredura ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$).

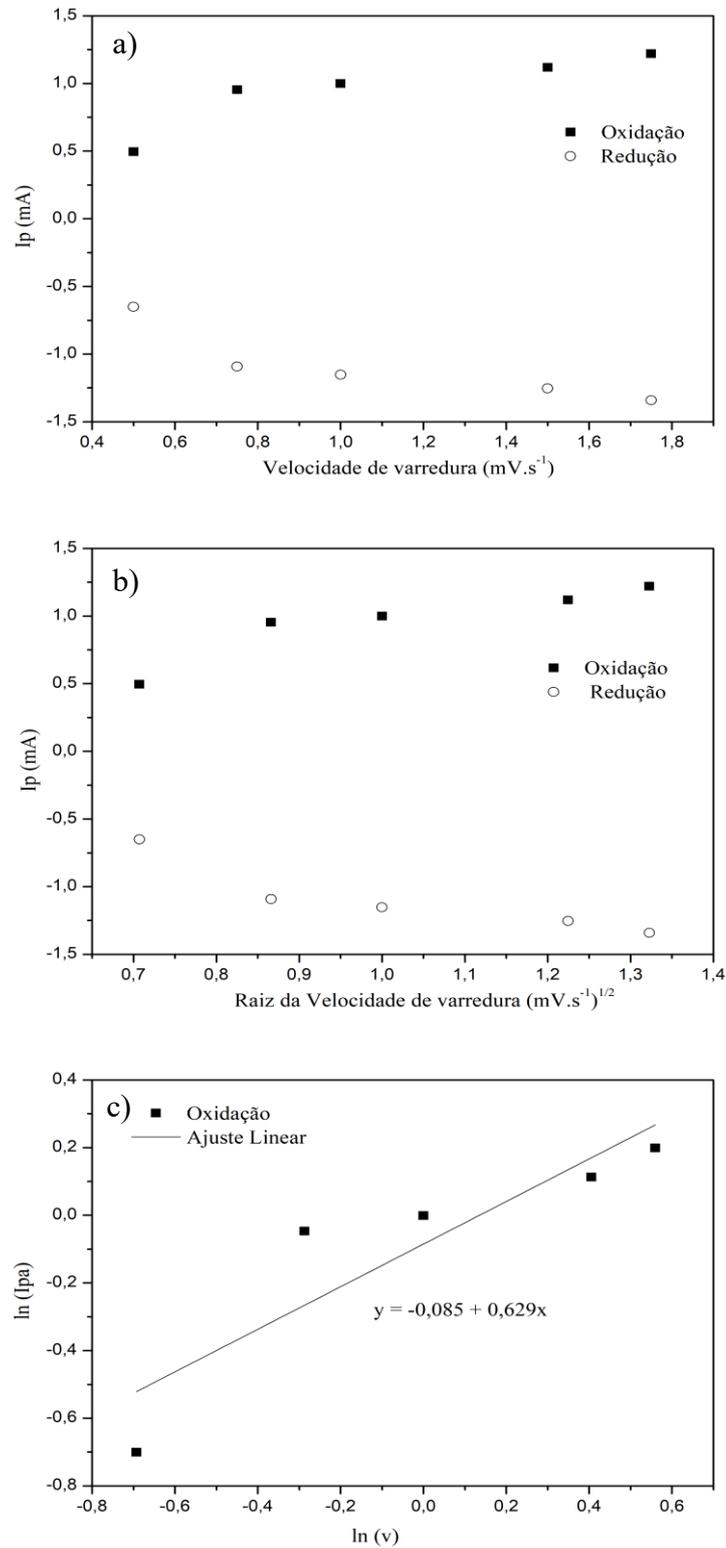
Dessa forma, a Equação de Randles-Sevcik descreve a dependência da corrente de pico (I_p) em relação à velocidade de varredura. Assim, pode-se empregar a equação empírica: $I_p = a\cdot v^b$, em que a representa uma constante de proporcionalidade e b é um parâmetro que, geralmente, assume os valores 1 ou $1/2$. O valor de b indica a predominância de processos em que a corrente é controlada pela área superficial do eletrodo ($I_p \propto v$) ou de reações limitadas por difusão ($I_p \propto v^{1/2}$). Esta equação empírica pode ser linearizada obtendo a Equação 8, abaixo.

$$\ln I_p = \ln a + b \cdot \ln v \quad \text{Equação 8}$$

A partir da aplicação de uma regressão linear da equação mencionada, obtida a partir do gráfico de $\ln I_p$ anódico vs $\ln v$, o coeficiente angular (b da Equação 8) permite inferir o mecanismo dominante no comportamento eletroquímico do óxido. Na Figura 26c, o coeficiente angular obtido para o material OAE-ExMn 700°C foi de 0,63, indicando que o processo no cátodo é predominantemente controlado por difusão^{84,85}.

Figura 26: Curva corrente de pico vs. a) velocidade de varredura, b) raiz da velocidade de varredura e c)- \ln da corrente de pico anódico vs. \ln da velocidade de varredura do OAE-ExMn 700°C.

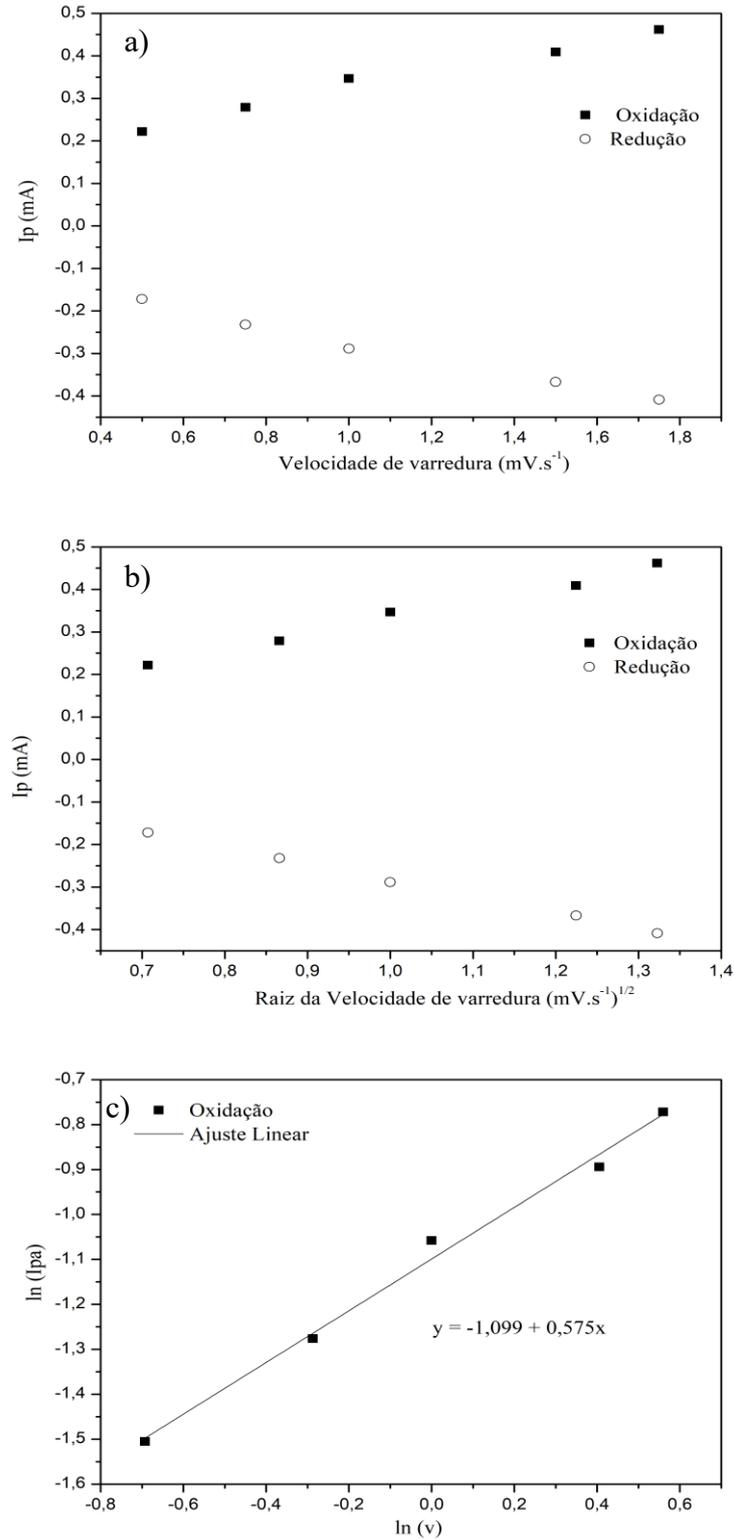
Fonte: Próprio autor.



E para o óxido OAE- 1:1 900°C, demonstrado na Figura 27c, o coeficiente angular referente a regressão linear do gráfico “c” foi de 0,57 indicando que esse cátodo apresenta também um comportamento controlado por difusão. Estes resultados mostram assim um comportamento típico dos compostos de inserção iônica, onde a resposta eletroquímica ocorre através da transferência eletrônica no material, associada a atividade redox, de maneira concomitante ao transporte iônico na estrutura. Em reações eletroquímicas em solução, esse transporte ocorre na interface eletrodo/eletrólito na formação da dupla camada elétrica. No entanto, na eletroquímica em estado sólido envolvendo eletrodos de inserção iônica, o processo limitante é usualmente a difusão dos íons no interior da estrutura cristalina. Um processo significativamente mais lento que o transporte de íons em solução. Entretanto, em alguns materiais com maior área superficial, a curva $\ln(I_{pa})$ vs $\ln(v)$ pode apresentar desvios em velocidades de varredura mais altas, com um coeficiente angular mais próximo de 1.

Figura 27: Curva corrente de pico vs. a) velocidade de varredura, b) raiz da velocidade de varredura e c)- \ln da corrente de pico anódico vs. \ln da velocidade de varredura do OAE-1:1 900°C.

Fonte: Próprio autor.



4.2.8 Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial - Carga/Descarga (CGPL)

A avaliação do desempenho energético dos materiais foi realizada por meio da técnica de ciclagem galvanostática com limitação de potencial, permitindo a determinação da capacidade específica dos materiais em diferentes taxas C . Conforme mencionado anteriormente, as análises foram conduzidas considerando uma capacidade teórica de $100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ para o cálculo das correntes aplicadas nos experimentos. No entanto, com os valores exatos das massas molares dos óxidos obtidos por meio da técnica de ICP-OES, é possível calcular a capacidade teórica real dos materiais utilizando a Equação 9.

$$C = \frac{F \cdot x}{3,6 \cdot MM} \quad \text{Equação 9}$$

Nessa equação, C representa a capacidade teórica específica ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), x corresponde ao número de elétrons transferidos durante o processo de oxirredução, MM é a massa molar do material ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o fator 3,6 é utilizado para a conversão de unidades. Neste caso, o parâmetro x envolve apenas os elementos eletroativos na estrutura. No caso do composto OAE-ExMn 700°C , os elementos eletroativos na oxidação (carga) são o Mn, Ni, Co e Fe (excluindo Mg, Nb e Li); o que corresponde a uma estequiometria $x = 0,67$. Já no caso do OAE-1:1 900°C , os elementos envolvidos são o Mn e Fe, com $x = 0,85$. Com base nesses parâmetros foi possível calcular as capacidades teóricas, cujos valores estão apresentados na Tabela 8.

É importante destacar que raramente as capacidades teóricas são obtidas experimentalmente, ocorrendo apenas em alguns materiais utilizados em baterias de lítio como o grafite e os fosfatos como LiFePO_4 . Em óxidos lamelares a capacidade é sempre reduzida, sendo usualmente a metade da capacidade teórica, como no LiCoO_2 , e algumas vezes podendo chegar a 70% como nos óxidos lamelares ricos em lítio. Em materiais para baterias de sódio observa-se uma redução experimental muito mais significativa devido as maiores distorções estruturais e alterações nas propriedades eletrônicas.

Tabela 8: Óxidos estudados nesta seção, com suas respectivas massas molares e capacidade teórica, x indica o número máximo de elétrons transferidos.

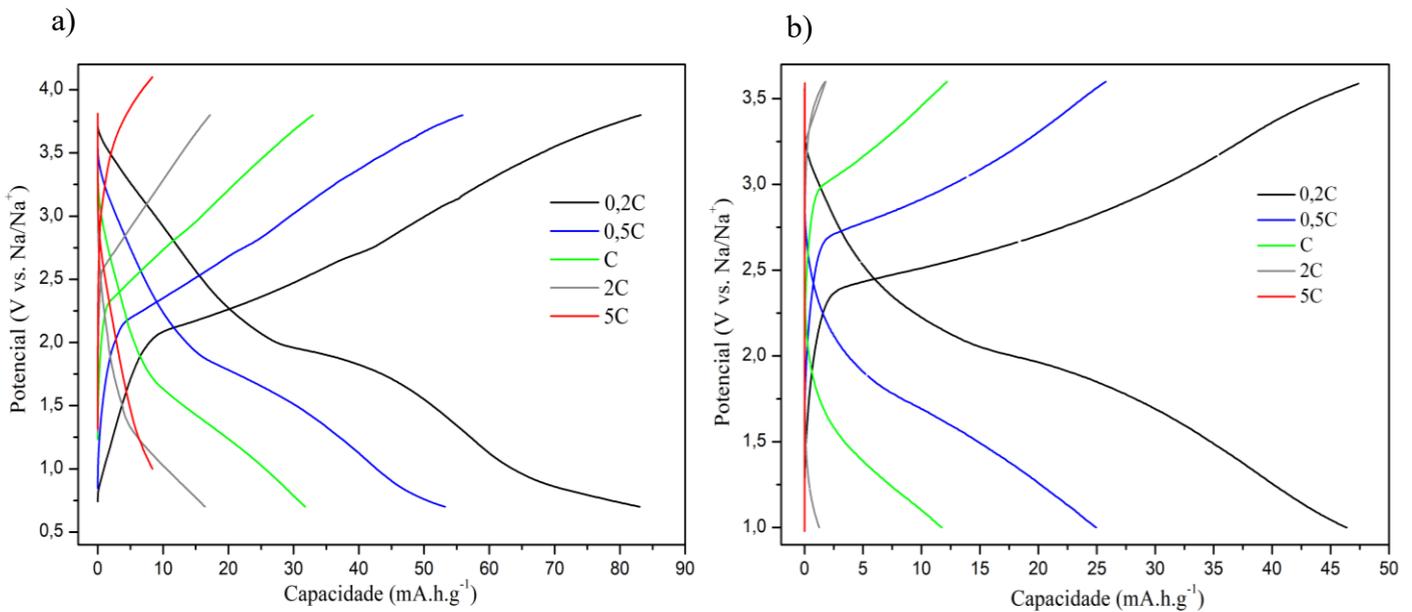
Óxido	MM ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	x ($1e/M$)	Capacidade Teórica ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)
OAE-ExMn 700°C	108,75	0,67	165,12
OAE- 1:1 900°C	113,16	0,85	201,32

As curvas de CGPL obtidas para ambos os óxidos foram registradas em faixas de potencial distintas: de 0,7 a 3,8 V para o material OAE-ExMn 700°C e de 1,0 a 3,6 V para o OAE-1:1 900°C. Foi estabelecido um padrão de taxas C aplicado a todos os óxidos estudados neste trabalho, com testes realizados em 0,2C, 0,5C, 1C, 2C e 5C, com o objetivo de avaliar o desempenho dos materiais em condições de carga e descarga tanto rápidas (5C) quanto lentas (0,2C).

A Figura 28 apresenta as curvas de CGPL para o material OAE-ExMn 700°C, em que foi registrada uma capacidade máxima de 83 mA·h·g⁻¹ na taxa de 0,2C, valor inferior ao teórico calculado, porém condizente com o desempenho geralmente observado em materiais à base de sódio. Já o material OAE-1:1 900°C apresentou uma capacidade máxima de 46 mA·h·g⁻¹ na mesma taxa de 0,2C. A queda acentuada de capacidade observada na transição das taxas C pode indicar um processo de transição de fase do tipo O3 para P3⁸⁶. No entanto, para confirmar com precisão dessa hipótese, são necessárias análises adicionais, como Difração de Raios X *in situ* e/ou *ex situ*. Estes resultados mostram ainda que os dispositivos não operam com taxas elevadas de carga/descarga, sofrendo uma redução muito significativa na sua capacidade.

Figura 28: Curvas de CGPL para os óxidos a) OAE-ExMn 700°C e b) OAE- 1:1 900°C.

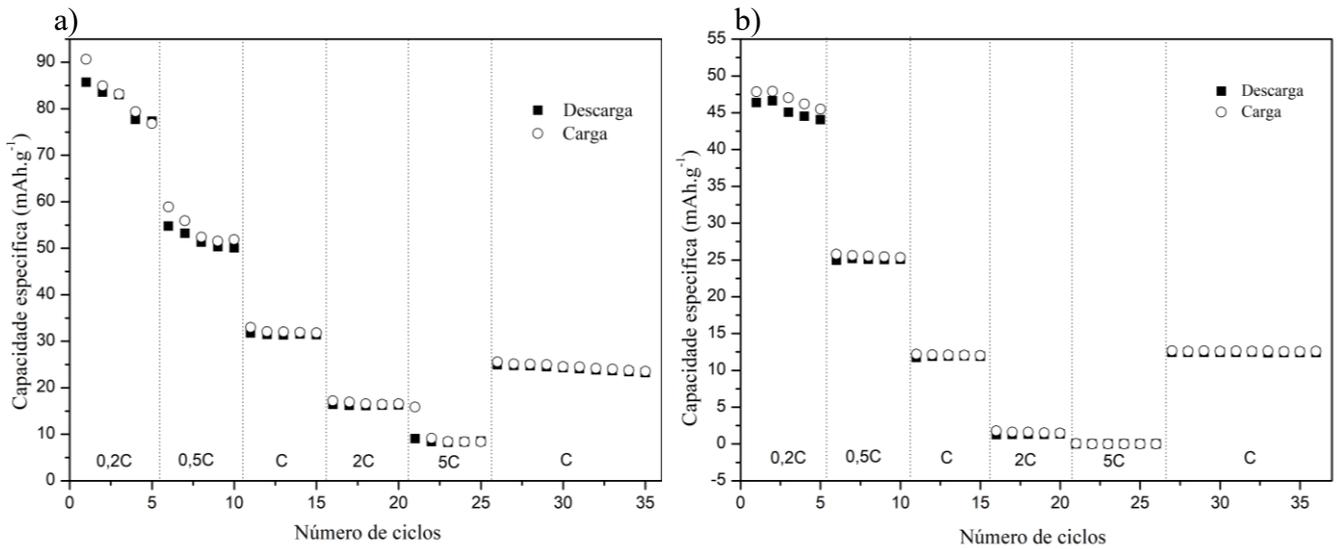
Fonte: Próprio autor.



A Figura 29 apresenta as capacidades específicas dos óxidos em função do número de ciclos. Esses resultados permitem avaliar o desempenho dos materiais em cada taxa C, bem como a reversibilidade dos processos eletroquímicos associados a cada óxido.

Figura 29: Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o a) OAE-ExMn 700°C e b) OAE- 1:1 900°C.

Fonte: Próprio autor.



Com base nos resultados apresentados na Figura 29, observa-se que os óxidos não apresentam bom desempenho em taxas elevadas, como 2C e 5C, alcançando capacidades próximas de zero na taxa de 5C para ambos os materiais. Essa queda acentuada na capacidade é usualmente observada em materiais para baterias de sódio e pode ser atribuída à menor mobilidade destes íons na estrutura do cátodo, que pode ser ainda prejudicada pela geração de falhas de empilhamento sob altas tensões⁸⁷. Além disso, a baixa capacidade obtida, especialmente no caso do material OAE-1:1 900°C, pode estar relacionada ao elevado teor de sódio presente na estrutura dos óxidos, conforme já reportado em estudos da literatura em que evidências indicam que materiais com menor concentração de sódio na estrutura tendem a ter maiores capacidades^{76,88}.

No entanto, um aspecto mais relevante que deve ser abordado para explicar esse baixo desempenho dos materiais, tanto na capacidade específica, mas principalmente pela resposta em taxas elevadas, são as condições experimentais utilizadas no trabalho. Durante este estudo

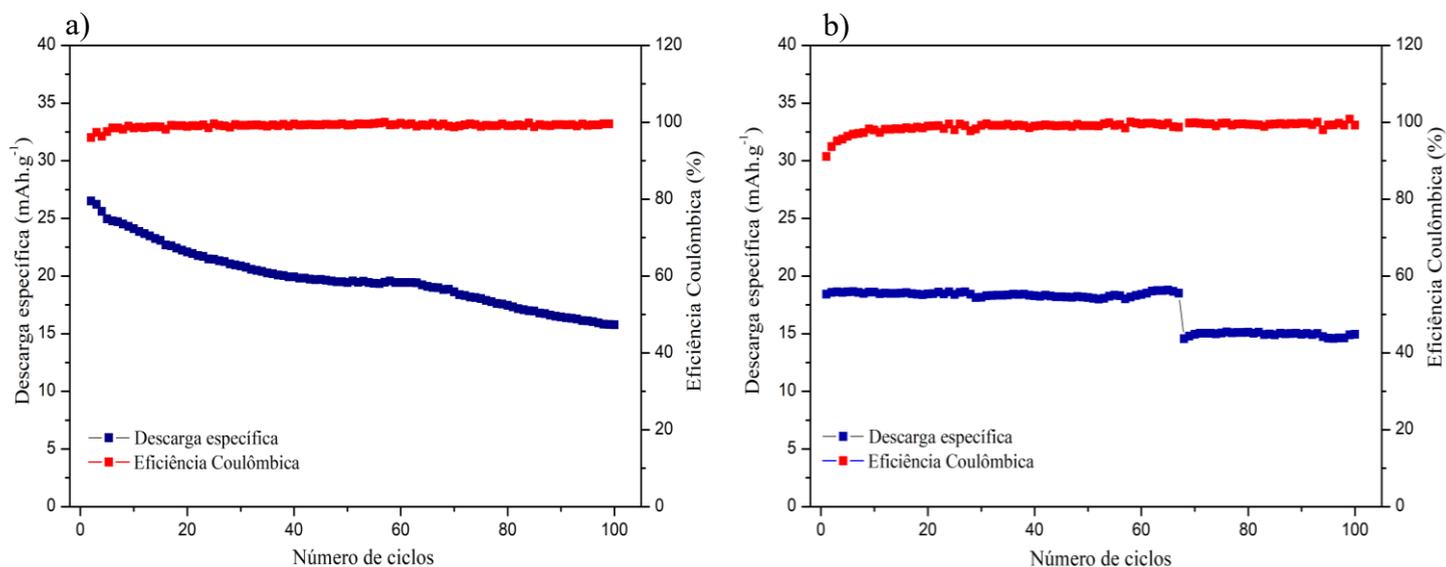
percebeu-se que estes compostos de sódio são muito mais sensíveis as condições de preparo e armazenagem que os análogos de lítio. Como ficou claramente evidenciado nos resultados apresentados, há uma decomposição na superfície dos materiais com a formação de carbonato de sódio. Esses materiais, apesar de poderem se comportar como bons condutores iônicos, são isolantes eletrônicos e podem prejudicar severamente a operação em altas taxas. Além disso, os discos de sódio metálico utilizado na montagem das células foram preparados a partir da manipulação de sódio em pedaços, o que leva a alterações na superfície destes eletrodos que podem aumentar a sua resistividade. Eletrodos comerciais de sódio são tipicamente sustentados em folhas metálicas e são protegidos em ambos os lados por filmes plásticos para evitar degradação superficial. Outro aspecto que deve ser considerado é o eletrólito utilizado neste estudo. Ele foi preparado a partir da mistura de solventes e sais comerciais, sem tratamentos adicionais para secagem e purificação. Pode assim apresentar água residual, o que diminui sua janela de estabilidade para operação. Isso foi de fato observado nos experimentos, o que exigiu que a faixa de potencial na ciclagem fosse reduzida pois foram observadas instabilidades e decomposição de eletrólito.

Adicionalmente, alguns óxidos de alta entropia podem apresentar uma redução na capacidade eletroquímica quando modificados com elementos eletroquimicamente inativos na estrutura, os quais não contribuem significativamente para o desempenho do material⁸⁹. Apesar dessas limitações, os óxidos estudados demonstraram boa reversibilidade, mesmo após a quase total perda de capacidade observada na taxa de 5C, a aplicação subsequente de taxas menores resultou na recuperação da capacidade correspondente, como observado no experimento realizado na taxa C representado na Figura 29.

A Figura 30 apresenta a retenção de capacidade após 100 ciclos e a eficiência coulômbica dos materiais testados na taxa C. Observa-se que ambos os óxidos exibem alta eficiência coulômbica e boa estabilidade cíclica, evidenciada pela pequena variação nos valores de eficiência ao longo dos ciclos. Na Figura 30a, o material apresentou uma retenção de capacidade em torno de 61%, enquanto o óxido representado na Figura 30b demonstrou uma retenção de aproximadamente 82%^{90,91}. Entretanto esse óxido, OAE-1:1 900°C, apresentou uma boa estabilidade até o ciclo 63, com eficiência coulômbica próxima de 100% e capacidade específica em torno de 18 mAh·g⁻¹, a partir do ciclo 64, houve uma queda brusca na capacidade, que se estabilizou em ~14 mAh·g⁻¹. A eficiência coulômbica, porém, manteve-se estável, indicando que a célula continuou operando de forma reversível, essa queda pode estar relacionada a uma reorganização estrutural irreversível no cátodo, passivação parcial do sódio metálico ou perda de contato elétrico no eletrodo.

Figura 30: Variação da descarga específica e eficiência coulômbica do a) OAE-ExMn 700°C e b) OAE-1:1 900°C em taxa C para 100 ciclos.

Fonte: Próprio autor.



Dessa forma, os resultados indicam que o óxido OAE-ExMn 700°C apresentou melhor desempenho eletroquímico, com maior capacidade específica em baixas taxas (0,2C), mesmo apresentando uma menor capacidade teórica. No entanto, esse material demonstrou uma menor retenção de capacidade quando comparado ao óxido OAE-1:1 900°C. Mas esse problema pode também estar relacionado a qualidade do eletrodo de sódio e do eletrólito utilizado.

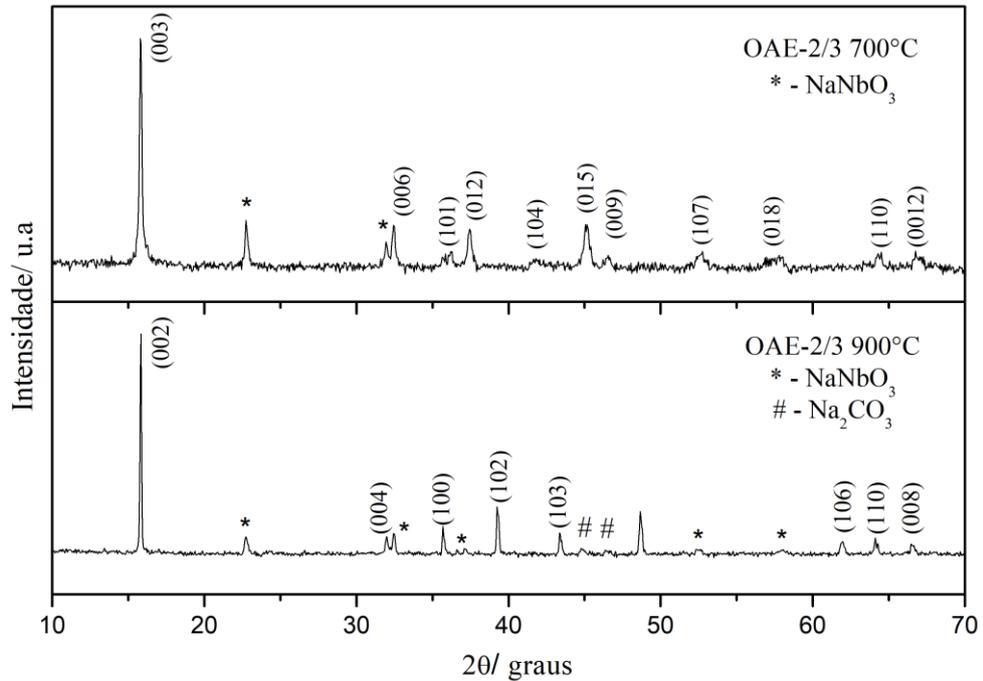
4.3 Óxidos Na_{2/3}MO₂ (Na:M – 2/3:1)

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Como visto anteriormente, dois outros materiais foram obtidos por meio das sínteses realizadas. A Síntese 7, em particular, resultou na formação da fase lamelar desejada após a calcinação a 700 °C e 900 °C. Essa síntese foi conduzida com uma deficiência de sódio, seguindo a estrutura típica dos materiais Na_xMO₂, com x = 2/3; característica de compostos que tendem a formar estrutura do tipo P2. Dessa forma, os óxidos foram nomeados de acordo com sua estrutura e temperatura de calcinação, sendo o material obtido a 700 °C denominado OAE-2/3 700 °C, e o obtido a 900 °C, OAE-2/3 900 °C.

Figura 31: DRX dos materiais a) OAE- 2/3 700°C e b) OAE- 2/3 900°C.

Fonte: Próprio autor.



A Figura 31 apresenta os difratogramas de Raios X dos dois materiais deficientes em sódio. O padrão de difração do óxido OAE-2/3 700 °C (Figura 31a) foi comparado ao padrão calculado por Birgisson e Christiansen⁵⁴ (ICSD 179866), sendo, portanto, indexado na mesma fase cristalina descrita na literatura, correspondente ao grupo espacial R-3m (romboédrico, sistema hexagonal). Por outro lado, o óxido OAE-2/3 900 °C (Figura 31b), embora tenha sido sintetizado com os mesmos reagentes e nas mesmas proporções, apresentou um padrão de difração distinto em razão da variação na temperatura de calcinação.

O DRX apresentado na Figura 31b foi comparado ao padrão calculado por Stansby⁹² (ICSD 25236) e, por esse motivo, foi indexado na mesma fase cristalina descrita na literatura, pertencente ao grupo espacial P 63/mmc (sistema hexagonal) característico dos óxidos denominados por P2. Os picos nos difratogramas foram identificados de acordo com seus respectivos índices de Miller (hkl), característicos dessas fases. Diferenças nas intensidades dos picos e pequenos deslocamentos em “2θ (graus)” são esperados, uma vez que a variação na quantidade e proporção dos elementos incorporados à rede cristalina contribui para pequenas

alterações na estrutura, ocasionando leves distorções em relação aos padrões calculados disponíveis na literatura.

Além disso, é possível identificar a presença de fases secundárias não pertencentes à estrutura lamelar nos DRX. Esses picos adicionais foram indicados pelos símbolos “#” e “*”. Como relatado também nos óxidos anteriores, o símbolo “#” está associado à formação de carbonato de sódio (Na_2CO_3 , ICSD 60311; PDF #01-077-2082), resultante da reatividade do óxido com o ar atmosférico, bem como de possíveis impurezas provenientes do próprio tratamento térmico. Já os picos indicados por “*” correspondem à formação de uma fase secundária atribuída ao niobato de sódio (NaNbO_3), conforme o padrão de difração reportado por Swanson e McMurdie⁹³ (PDF # 00-033-1270). A formação deste NaNbO_3 é algo indesejável, pois reduz a quantidade de material eletroativo presente no material; consumindo parte do sódio e do nióbio, que não são incorporados a solução sólida no óxido. No entanto, traz informações interessantes para o entendimento destes sistemas.

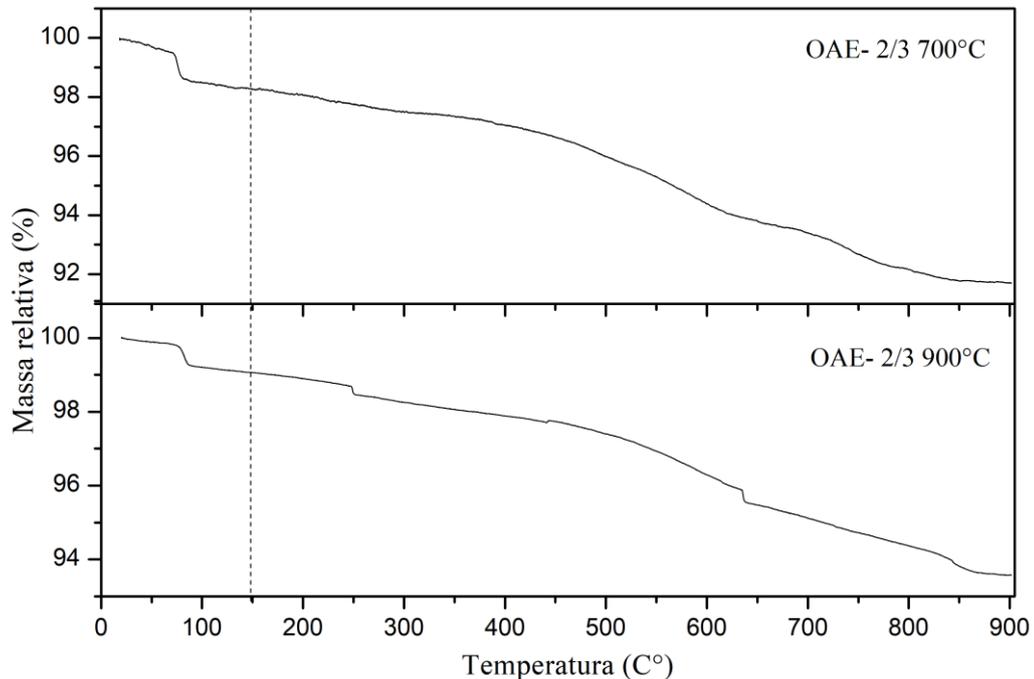
Os compostos descritos anteriormente, que possuem maior quantidade de sódio, não levaram a formação deste niobato. Ou seja, a disponibilidade de uma quantidade adicional de sódio não é um fator que leva a formação do NaNbO_3 . Isso está provavelmente relacionado a solubilidade do Nb^{5+} na solução sólida. Por ser um íon relativamente diferente dos demais, tanto pelos ambientes típicos de coordenação, carga e eletronegatividade, ele deve apresentar baixa solubilidade nos óxidos lamelares estudados. Entretanto, a solubilidade do Nb^{+5} parece estar relacionada a quantidade nominal de sódio no sistema; sendo menor com a presença de menores quantidades de sódio. Isso pode ser interpretado em função do raio iônico das espécies, uma vez que o maior raio iônico do sódio pode favorecer a solubilização do Nb^{+5} . Mas outro aspecto mais importante é o caráter básico na estrutura dos óxidos. Uma maior quantidade de íons Na^+ presentes (íon de baixa carga e grande raio) tornam a matriz mais básica; ou seja, com maior tendência a doar densidade eletrônica e estabilizar a presença dos íons Nb^{+5} (com alta carga e pequeno raio), facilitando a sua coordenação e solubilização.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TG)

O estudo sobre estabilidade térmica foi realizado pela técnica de TG para os óxidos dessa seção como ilustrado na Figura 32.

Figura 32: Resultados da Análise Termogravimétrica dos materiais OAE-2/3 700°C e OAE-2/3 900°C.

Fonte: Próprio autor.



Os resultados na imagem acima mostram uma perda de massa total de 8,25% para o OAE-2/3 700 °C e de 6,36% para o OAE-2/3 900 °C. Essas perdas podem ser distribuídas em três faixas principais. A primeira, até 150 °C, está destacada por tracejados na Figura 32 e corresponde à liberação de água adsorvida na superfície do material, adquirida durante a exposição ao ar atmosférico. Para o óxido OAE-2/3 700 °C, a perda nessa faixa foi de 1,63%, enquanto para o OAE-2/3 900 °C foi de apenas 0,89%.

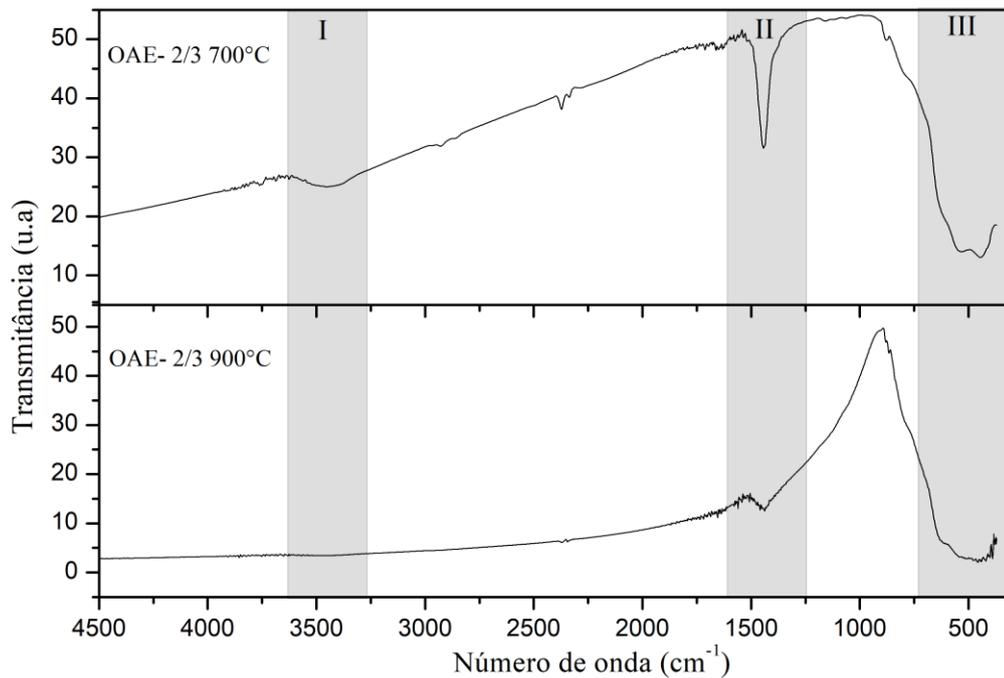
Assim como discutido anteriormente, as demais perdas de massa estão associadas à decomposição de outras substâncias presentes nos óxidos e perda de massa devido a carbono residual presente nos materiais. Especificamente para o óxido OAE-2/3 900 °C, que apresentou picos correspondentes à presença de carbonatos de sódio no difratograma, a perda de massa nessa faixa também pode ser atribuída à decomposição desse composto⁵⁶. Acima de 600 °C, observa-se uma perda de massa sutil, porém semelhante para ambos os materiais 2,6% para o OAE-2/3 700 °C e 2,7% para o OAE-2/3 900 °C, a qual pode estar relacionada à liberação de oxigênio da estrutura cristalina^{57,94,95}.

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A Figura 33 mostra os resultados obtidos pela técnica de IV para os óxidos estudados nessa seção.

Figura 33: Resultados de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os materiais OAE-2/3 700°C e OAE-2/3 900°C.

Fonte: Próprio autor.



Com base na imagem, observa-se na região designada por I uma banda larga e de baixa intensidade para o material OAE-2/3 700 °C, centrada em 3436 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento da ligação O–H da água adsorvida na superfície do material. Por outro lado, o óxido OAE-2/3 900 °C não apresenta essa banda, o que também é coerente com os dados de TG, que indicam uma perda mínima de massa na faixa de 0 a 150 °C, referente as moléculas de água como descrito anteriormente.

A região indicada por II apresenta bandas perceptíveis em torno de 1441 cm^{-1} para ambos os materiais. Essa região está associada ao estiramento da ligação C–O do grupo carbonato e às vibrações das ligações Na–O⁵⁹. Por fim, na região III, observa-se uma banda larga e bem definida em torno de 500 cm^{-1} para os dois óxidos, atribuída às vibrações de estiramento das ligações metal–oxigênio. A atribuição exata dos metais responsáveis por essa

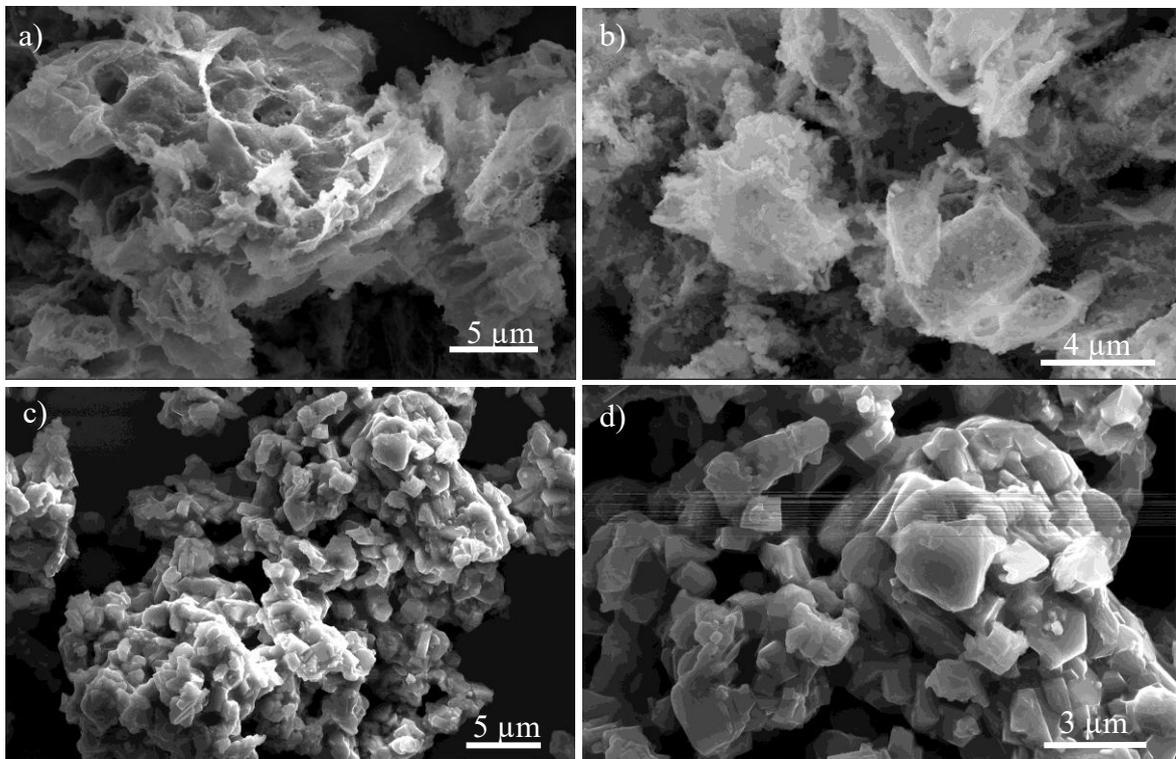
absorção é complexa, pois os compostos contêm múltiplos metais, cujas bandas de estiramento podem se sobrepor nessa faixa de número de onda, dificultando a distinção individual⁶¹.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo Varredura (STEM)

A morfologia, estrutura e composição química desses óxidos foram investigadas por microscopia eletrônica. Na Figura 34, são apresentados os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 34: Imagens representativas obtidas por MEV a-b) OAE-2/3 700°C c-d) OAE-2/3 900°C.

Fonte: Próprio autor.

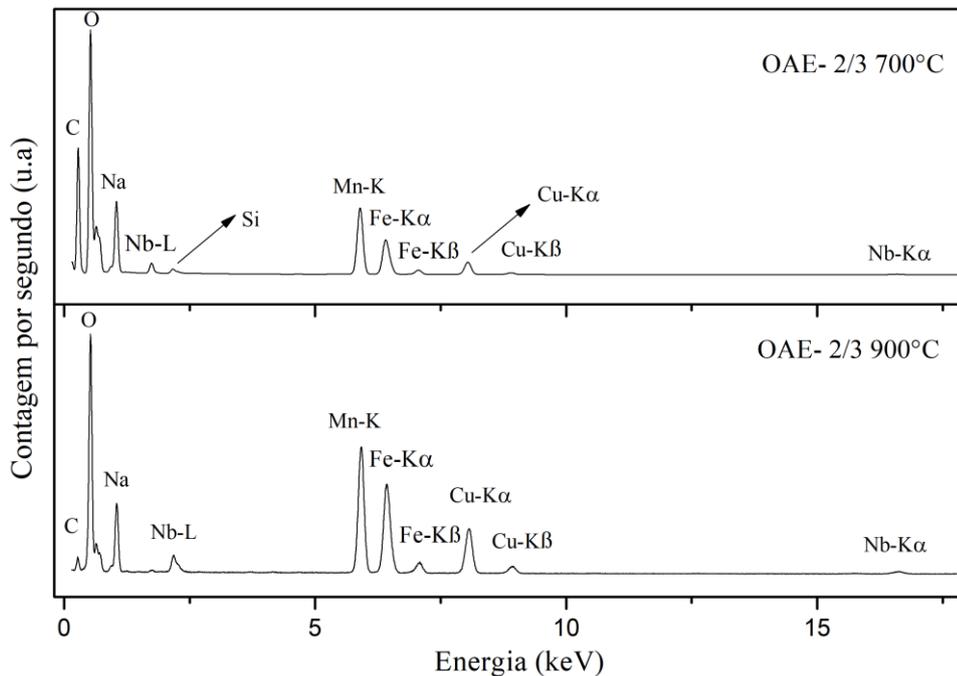


As micrografias “a” e “b”, correspondentes ao óxido OAE-2/3 700 °C, evidenciam a formação de agregados compostos por partículas de formatos irregulares e tamanhos variados, predominantemente na faixa micrométrica. Essas partículas exibem uma morfologia em lamelas ou folhas, típica de materiais com estrutura lamelar, obtidos em temperaturas baixas ou moderadas. De modo semelhante ao observado anteriormente, nas imagens “c” e “d”, referentes ao óxido OAE-2/3 900 °C, observa-se a presença de aglomerados irregulares com dimensões da ordem de alguns micrômetros onde se observam partículas poliédricas e com facetamento. Apesar da aglomeração e sinterização das partículas em altas temperaturas, as partículas continuam apresentando evidências da sua estrutura lamelar dessa fase cristalina.

A composição dos óxidos foi estudada por Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDS) acoplada a STEM. Na Figura 35 são mostrados os espectros coletados de maneira representativa ao longo dos materiais.

Figura 35: Resultados de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) integrada ao Microscópio de Transmissão (STEM) dos óxidos OAE-2/3 700°C e OAE-2/3 900°C.

Fonte: Próprio autor.



A partir dos espectros obtidos, é possível confirmar a presença dos metais incorporados durante a síntese (Fe, Mn e Nb), bem como de oxigênio e sódio, elementos constituintes da estrutura do óxido para ambos os materiais. Apenas o lítio não foi detectado, uma vez que a técnica utilizada não possui a capacidade de analisar elementos muito leves. O detector possui finas janelas constituídas de materiais poliméricos e silício, bloqueando ou absorvendo fótons de Raios X com baixa energia. É importante destacar que os sinais de cobre e carbono observados no espectro estão relacionados aos componentes da grade utilizada na preparação das amostras para análise em Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), que são constituídas de cobre recoberto com filme de carbono. O carbono, no entanto, pode ser ainda atribuído a algum carbono residual proveniente dos precursores utilizados.

A Figura 36 apresenta o resultado do mapeamento químico obtido por Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo de Varredura (STEM) com EDS de uma partícula representativa do óxido OAE-2/3 700 °C. A partir dessas imagens, é possível obter informações

adicionais sobre a morfologia e a homogeneidade do material. As imagens obtidas em campo claro (BF) e campo escuro anular em alto ângulo (HAADF) mostram que as partículas do material são policristalinas, com cristalitos tipicamente da ordem de 100 nm e com hábito e facetamento bem definidos. Os mapas químicos mostram que os elementos Mn, Fe e Na estão homogeneamente distribuídos ao longo das partículas, mas o Nb encontra-se bastante segregado em alguns cristalitos da partícula. Como foi evidenciado por DRX, neste material há a formação de niobato de sódio, que se torna evidente neste tipo de mapeamento químico.

A Figura 37, mostra os resultados de mapeamento químico do óxido OAE-2/3 900 °C. As imagens de campo claro e campo escuro permitem observar que as partículas e cristalitos apresentam dimensão da ordem de alguns micrômetros, com hábito poliédrico. Os mapas químicos permitem observar a distribuição dos metais na partícula, onde se nota uma boa homogeneidade na distribuição dos elementos Mn, Fe e Na. Como já evidenciado por DRX, o Nb também se encontra segregado na forma de pequenos domínios cristalinos de niobato de sódio com dimensão de centenas de nanômetros. Estes pequenos cristais de niobato se encontram intrinsecamente distribuídos ao longo das partículas do óxido lamelar, evidenciando a segregação em função da baixa solubilidade do Nb^{5+} na estrutura do material, e não em função de heterogeneidade da mistura precursora.

Dessa forma, a análise conjunta das imagens de mapeamento químico permite confirmar a presença de todos os elementos incorporados durante a etapa de síntese. No entanto, evidencia-se que composição utilizada, com menor concentração de sódio, empregada para essa classe de materiais, favorece a segregação do nióbio.

Figura 36: Mapeamento químico por EDS do material OAE-2/3 700°C realizado por STEM.

Fonte: Próprio autor.

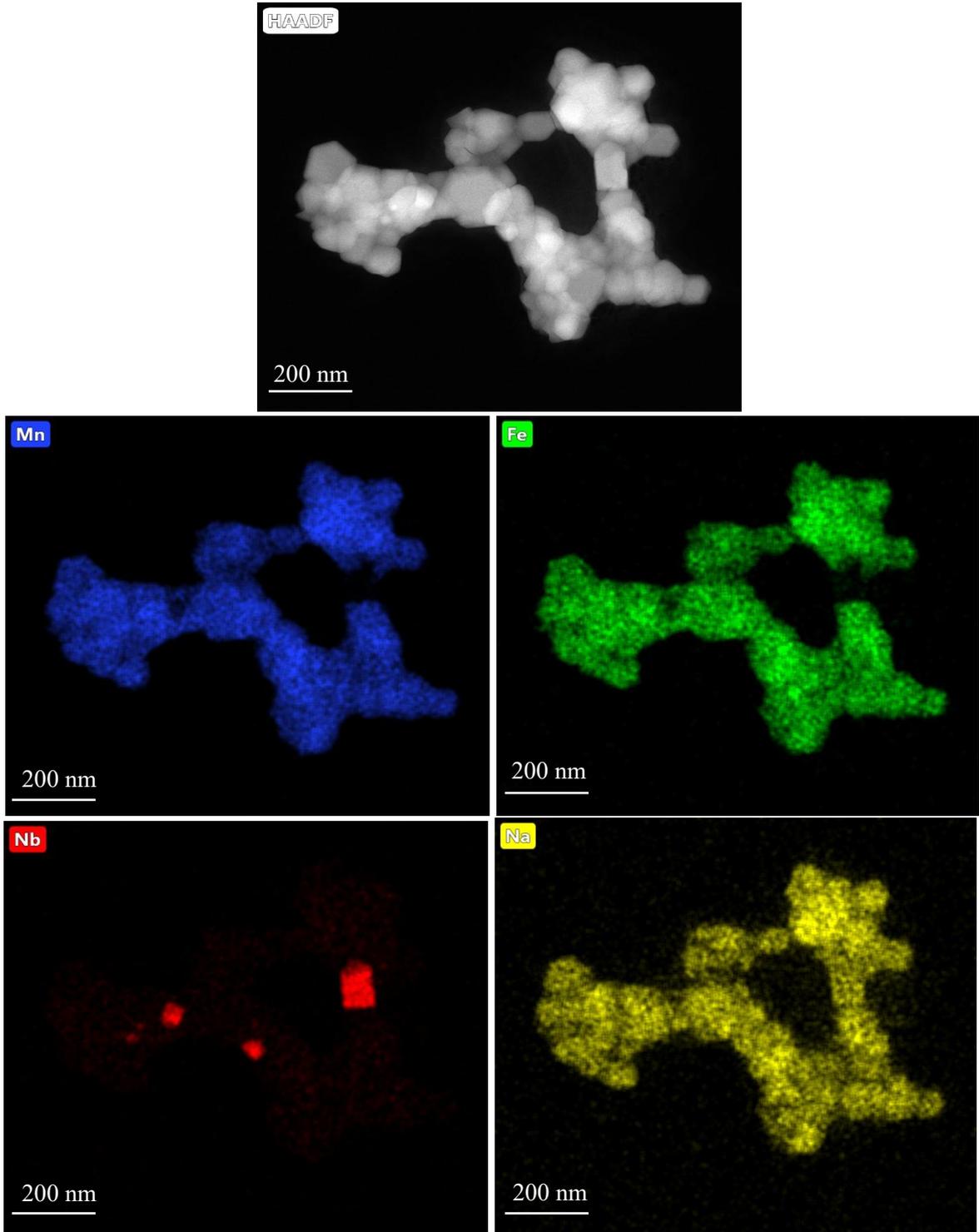
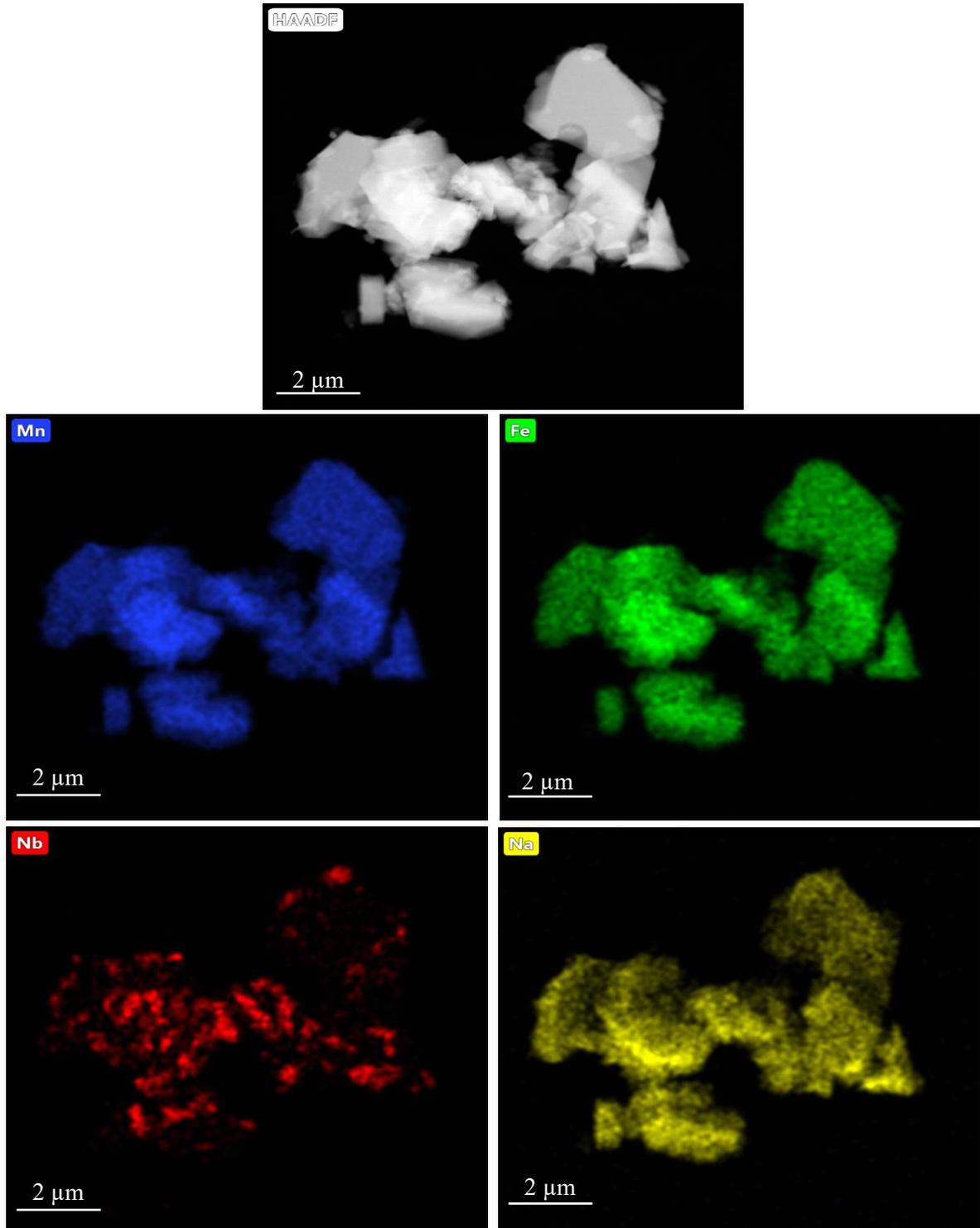


Figura 37: Mapeamento químico por EDS do material OAE-2/3 900°C realizado por STEM.

Fonte: Próprio Autor.



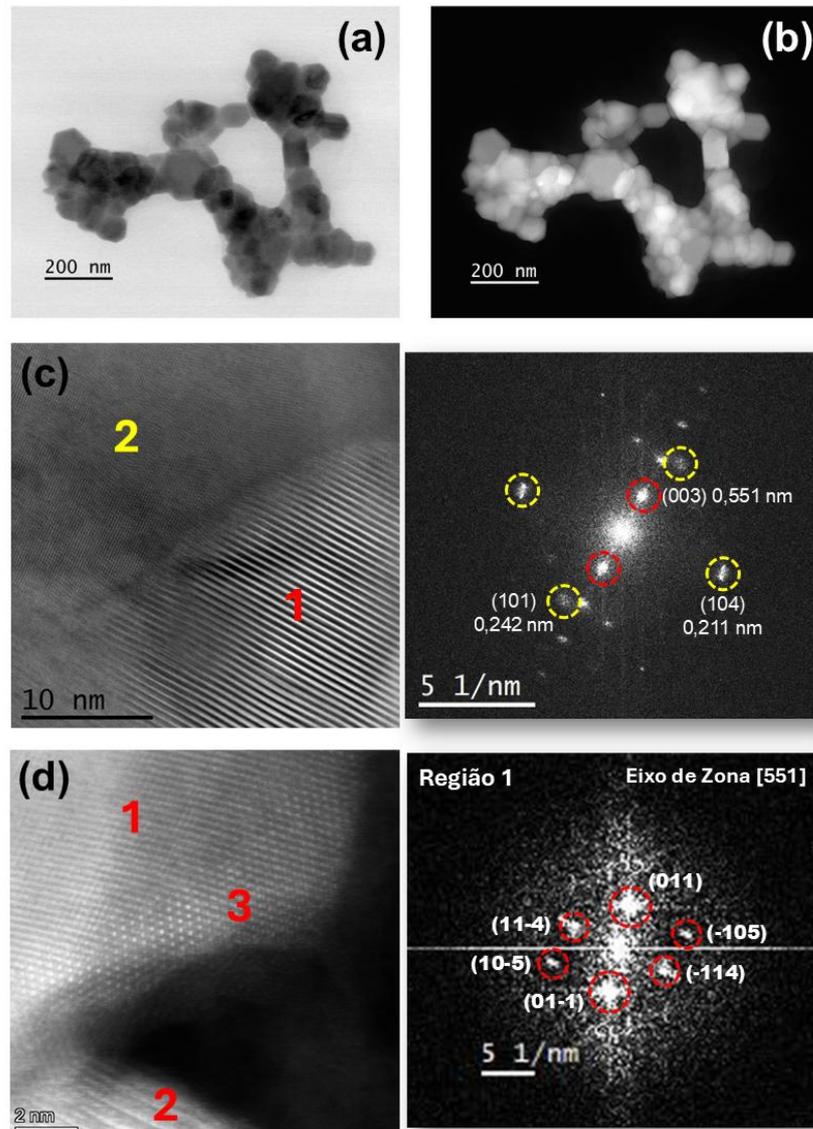
Na Figura 38 são apresentadas algumas imagens de STEM referentes ao composto OAE-2/3 700°C. Como foi observado anteriormente, as Figuras 38a e 38b mostram que os

materiais obtidos em temperaturas moderadas (700 °C) apresentam partículas da ordem de centenas de nanômetros constituídas por cristalitos com dezenas de nanômetros. As variações de intensidade nos cristalitos da partícula em (a) são principalmente decorrentes de efeitos de difração e orientação cristalográfica.

A Figura 38c mostra uma região da partícula com a interface entre dois cristalitos. A análise do padrão de FFT torna evidente a estrutura hexagonal R-3m, onde se observam os planos (003) na região indicada por 1; e os planos (101) e (104) na região 2. Na Figura 38d é mostrada outra região da partícula em alta resolução, onde diferentes domínios cristalinos são observados. A região 2 claramente mostra na parte inferior os planos (003), referentes ao plano basal da estrutura lamelar. A região 1 se encontra perfeitamente orientada em um eixo de zona, e a sua FFT é mostrada ao lado. A análise deste padrão permite identificar que esta região está orientada no eixo de zona [551]. Há ainda uma terceira região (3), onde se observa um padrão de alta resolução muito distinto, com colunas atômicas de alta intensidade em um arranjo hexagonal distorcido. Pela maior intensidade no tom de cinza destas colunas atômicas, quando comparado ao restante da partícula, pode-se suspeitar da ocorrência de segregação de elementos mais pesados; certamente o nióbio. Com isso, acredita-se que possa estar ocorrendo a nucleação muito localizada e eventual de alguma fase secundária rica em nióbio, como um óxido ou niobato.

Figura 38: Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo Varredura (STEM) da amostra OAE-2/3 700°C. a) e b) Imagens de partícula obtida por detecção em campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), respectivamente. c) Região com interface entre cristalitos, e respectiva transformada de Fourier. d) Detalhe de partícula e a transformada de Fourier da região 1, indexada no eixo de zona [551].

Fonte: Próprio Autor.

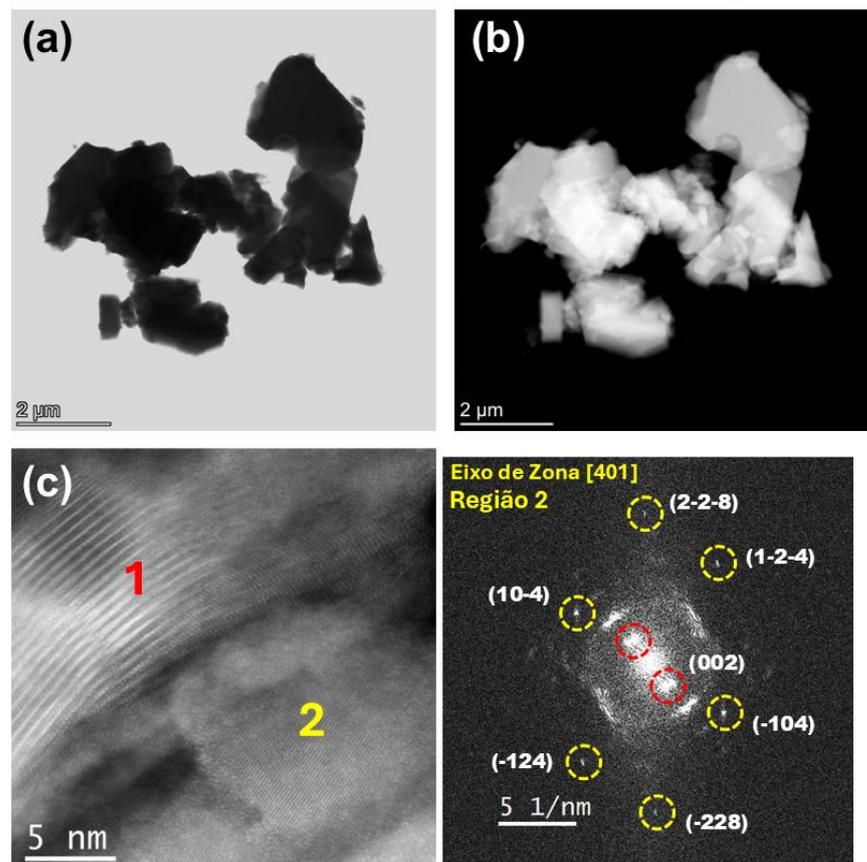


O composto OAE-2/3 900°C foi também analisado e os resultados são mostrados na Figura 39. As Figuras 39a e 39b, obtidas em contraste de campo claro e campo escuro anular, respectivamente, mostram uma partícula representativa deste material. As partículas e cristalitos possuem dimensão de alguns micrômetros, decorrentes da maior temperatura de calcinação utilizada na sua preparação. Devido à grande espessura média destas partículas, há

uma grande dificuldade na obtenção de boas imagens em alta resolução. Poucas regiões observadas permitem evidenciar de maneira clara a estrutura cristalina deste material. Como apresentado anteriormente, este material se encontra em uma estrutura com grupo de espaço P 63/mmc, diferente dos demais compostos obtidos. A região analisada e mostrada na Figura 39c mostra a presença de diferentes domínios cristalinos, com variações de orientação e defeitos estruturais do tipo falha de empilhamento ou deslocações (região 1). A transformada de Fourier desta imagem é mostrada ao lado, onde é possível identificar os planos (002) da estrutura P 63/mmc na região 1. Além disso, o pequeno cristalito mostrado na região 2 se encontra perfeitamente orientado cristalograficamente, e a indexação do seu padrão na FTT indica que se encontra no eixo de zona [401].

Figura 39: Microscopia Eletrônica de Transmissão em Modo Varredura (STEM) da amostra OAE-2/3 900°C. a) e b) Imagens de partícula obtida por detecção em campo claro (BF) e campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), respectivamente. c) Região com interface entre cristalitos, e respectiva transformada de Fourier, onde a região 2 está orientada no eixo de zona [401] e os planos (002) são observados na região 1.

Fonte: Próprio Autor.



4.3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).

O estudo dos estados de oxidação dos elementos contidos nos óxidos deficientes de sódio foi realizado da mesma forma dos óxidos anteriores estudados por XPS, para o OAE-2/3 700°C os resultados estão ilustrados na Figura 40, e o OAE-2/3 900°C podem ser observados na Figura 41. A partir da varredura exploratória de amplo espectro (Figura 40a e 41a) foi possível identificar os principais elementos químicos presentes nos óxidos, com destaque para o Na, Fe, Mn e Nb e por meio dos espectros de alta resolução, foi possível inferir os estados de oxidação desses elementos.

A presença de sódio foi confirmada por um pico localizado em aproximadamente 1071,7 eV, correspondente ao nível $\text{Na}^+ 1s$ (Figura 40b) e 1071,8 eV, correspondente ao nível $\text{Na}^+ 1s$ com estado de oxidação +1 (Figura 41b), a presença de lítio também foi verificada por meio do pico localizado em aproximadamente 54,8 eV (Figura 40d) e 55,1 eV (Figura 41d) referente ao $\text{Li}^+ 1s$, embora com baixa intensidade^{66,67}. O espectro de alta resolução do nióbio (Figura 40c) exibe dois picos bem definidos, centrados em ~207,5 eV e ~210,2 eV, ~206,2 eV e ~209 eV (Figura 41c), característicos dos $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ do Nb^{5+} .

No caso do ferro (Figura 40e e 41e), observa-se a sobreposição de sinais associados a Fe^{2+} e Fe^{3+} , com a presença de satélites bem definidos, o que aponta para uma composição multivalente em ambos os óxidos^{74,75}. A análise do manganês (Figura 40f) também revela múltiplos estados de oxidação, atribuídas a Mn^{3+} e Mn^{4+} , distribuídas na faixa de 641 e 654 eV, e na faixa de 642,2 ($2p_{3/2}$), 653,7 ($2p_{3/2}$) eV (Figura 41f).⁶⁹

Figura 40: Resultados de XPS obtidos para o óxido OAE-2/3 700°C a) Espectro exploratório b) Espectro do pico Na 1s c) Espectro do pico Nb 3d d) Espectro do pico Li 1s e) Espectro do pico Fe 2p f) Espectro do pico Mn 2p.

Fonte: Próprio Autor.

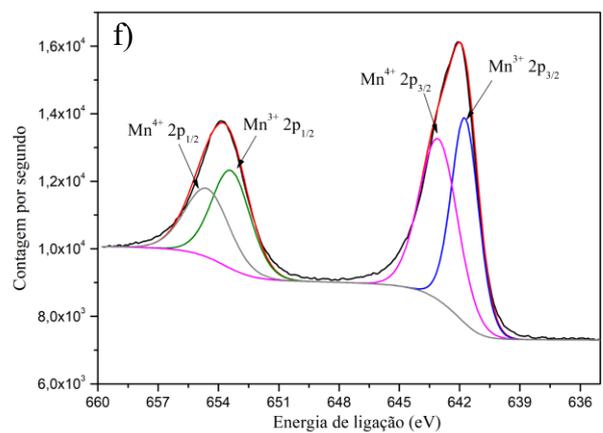
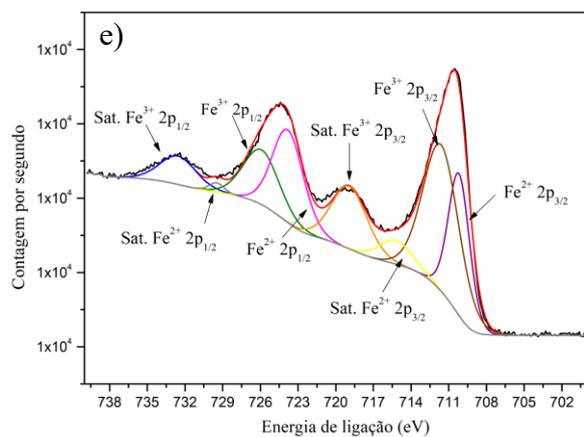
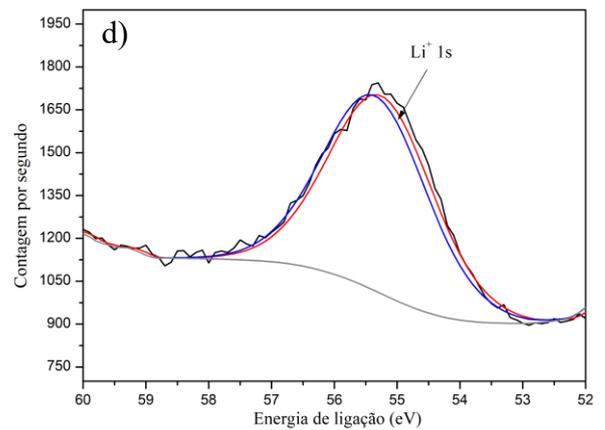
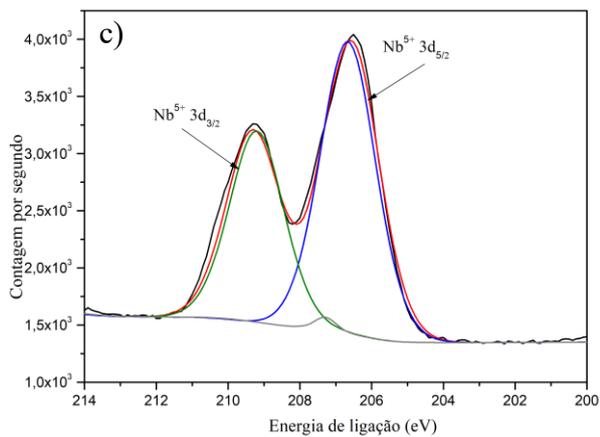
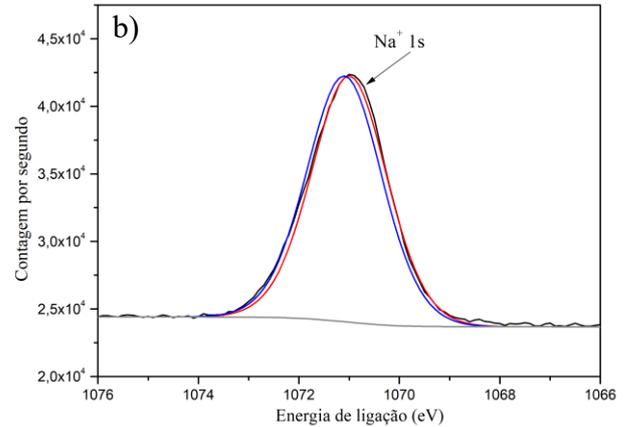
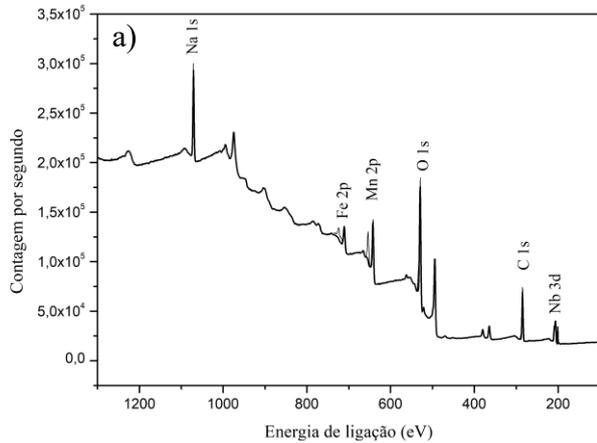
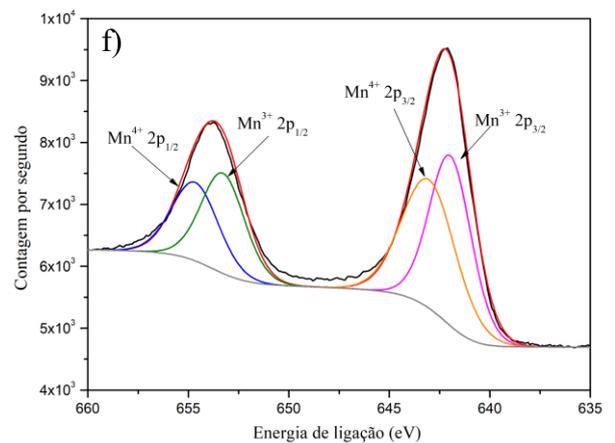
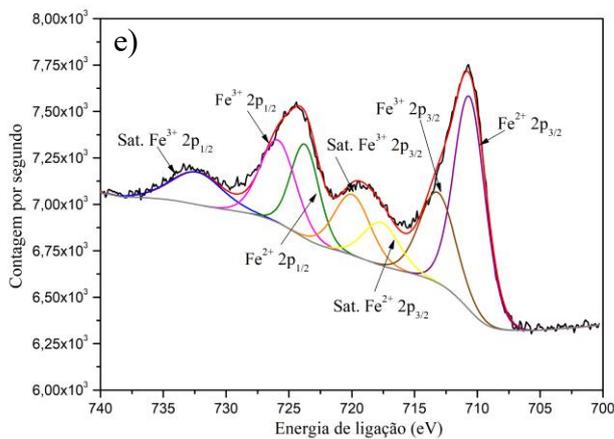
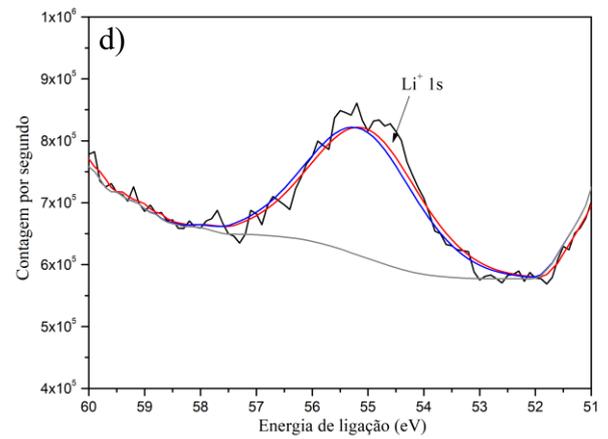
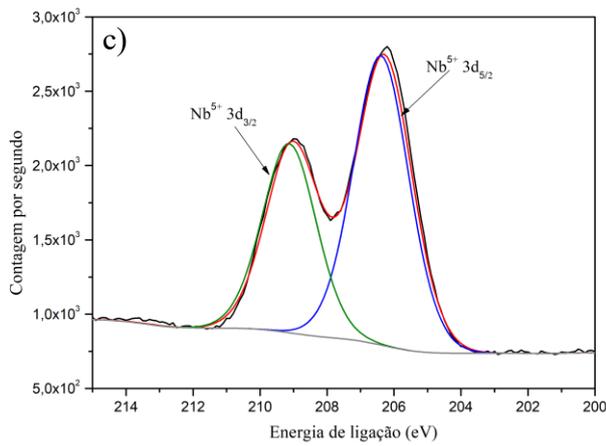
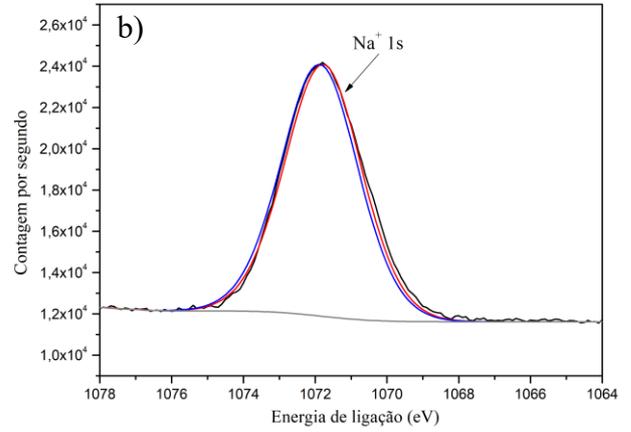
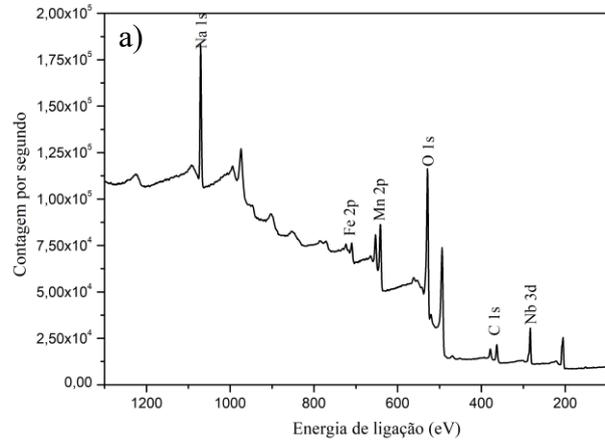


Figura 41: Resultados de XPS obtidos para o óxido OAE-2/3 900°C a) Espectro exploratório b) Espectro do pico Na 1s c) Espectro do pico Nb 3d d) Espectro do pico Li 1s e) Espectro do pico Fe 2p f) Espectro do pico Mn 2p.

Fonte: Próprio Autor.



4.3.6 Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

As Tabelas 9 e 10 apresentam os resultados da análise química dos óxidos sintetizados, obtidos por meio da técnica de ICP-OES, juntamente com os valores estequiométricos calculados para cada elemento. Para esta seção, foi adotada a fórmula química nominal $\text{Na}_x\text{M}_1\text{O}_2$, sendo M composto pelos metais Fe, Li, Mn e Nb, presentes tanto no OAE-2/3 700 °C quanto no OAE-2/3 900 °C.

Tabela 9: Resultados da análise de ICP-OES para o óxido OAE-2/3 700°C.

Elementos	Análise 1	Análise 2	Média	Estequiometria Final
Fe	18,18	17,93	18,05	0,38
Li	0,50	0,52	0,51	0,086
Mn	24,51	23,91	24,21	0,52
Na	14,30	14,19	14,24	0,73
Nb	0,80	0,81	0,80	0,01

Tabela 10: Resultados da análise de ICP-OES para o óxido OAE- 2/3 900°C.

Elementos	Análise 1	Análise 2	Média	Estequiometria Final
Fe	18,49	18,62	18,55	0,38
Li	0,50	0,50	0,50	0,08
Mn	24,85	24,83	24,84	0,52
Na	14,34	14,36	14,35	0,72
Nb	1,29	1,32	1,305	0,016

A partir da média das massas dos elementos obtidas nas análises 1 e 2, calculou-se a quantidade de mols correspondente para cada metal. Como a fórmula teórica exige que a soma dos mols dos metais (M) seja igual a 1, essa soma foi ajustada por normalização. Em seguida, os valores de números de mol de cada metal foram normalizados, ou seja, multiplicados pela constante obtida para normalização, resultando na chamada “Estequiometria Final”, apresentada nas tabelas mencionadas. Com base nesses dados, foi possível propor as fórmulas químicas final dos óxidos, representado na Tabela 11.

Tabela 11: Fórmula química proposta para os óxidos OAE-2/3 700°C e OAE-2/3 900°C.

Materiais	Fórmula Química
OAE-2/3 700°C	$\text{Na}_{0,73}[\text{Mn}_{0,52}\text{Fe}_{0,38}\text{Nb}_{0,01}\text{Li}_{0,086}]\text{O}_2$
OAE-2/3 900°C	$\text{Na}_{0,72}[\text{Mn}_{0,52}\text{Fe}_{0,38}\text{Nb}_{0,016}\text{Li}_{0,08}]\text{O}_2$

Percebe-se que as composições determinadas por ICP-OES estão em bom acordo com as composições nominais utilizadas na síntese e com o fato de ocorrer segregação de nióbio na formação do material. Importante destacar que a abertura da amostra utilizando água-régia é bastante adequada, uma vez que permite a completa dissolução do óxido na forma de solução sólida, mas preserva o niobato de sódio formado. Após digestão das amostras e centrifugação da mistura, percebe-se a sedimentação de uma pequena quantidade de um sólido branco, o niobato de sódio, que foi removido. A análise química por ICP-OES envolve assim apenas os elementos presentes na solução sólida do óxido.

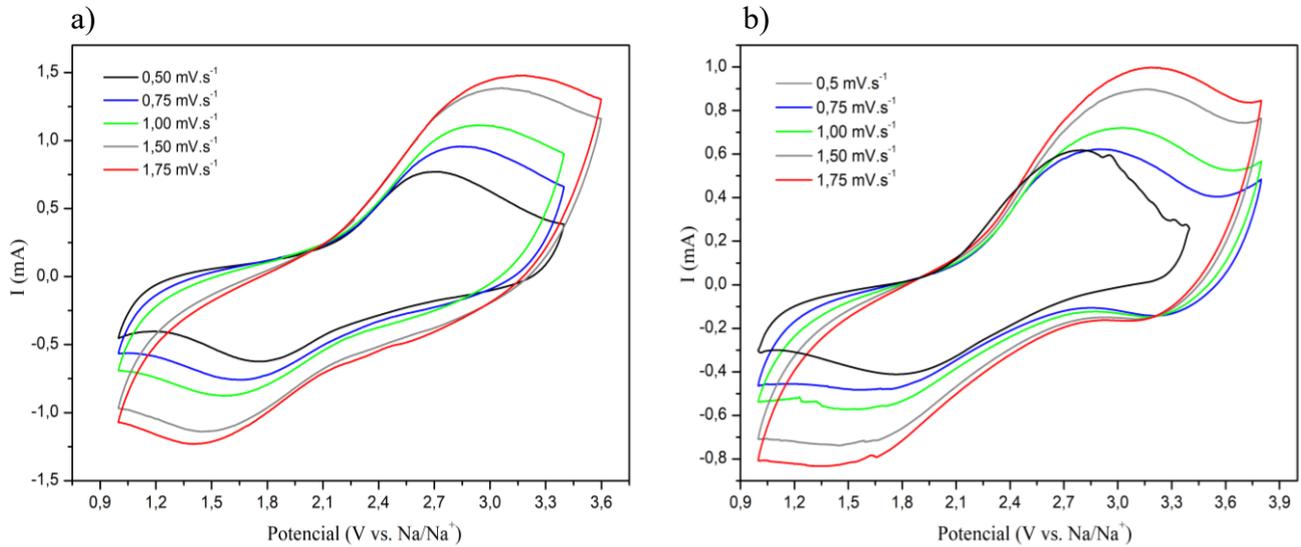
A mistura precursora utilizada na síntese destes materiais apresenta uma composição que levaria a formação de óxidos com composição nominal $\text{Na}_{2/3}(\text{Mn}_{6/12}\text{Fe}_{4/12}\text{Nb}_{1/12}\text{Li}_{1/12})\text{O}_2$, o que equivale a $\text{Na}_{0,67}(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,33}\text{Nb}_{0,083}\text{Li}_{0,082})\text{O}_2$. As análises químicas indicam que, com exceção do Nb, os elementos se encontram muito próximos da concentração estabelecida nominalmente. A maior parte do Nb se encontra segregado, mas uma pequena quantidade ainda permanece em solução; o que deve corresponder ao seu limite de solubilidade neste sistema. No entanto, como esperado, percebe-se que este limite de solubilidade é influenciado pela temperatura; uma vez que uma maior quantidade de Nb está presente na amostra obtida em 900°C. Além disso, devido ao excesso de 10% de sódio utilizado na síntese, sua concentração na amostra é ligeiramente maior que o 2/3 previamente estabelecido.

4.3.7 Voltametria cíclica (VC)

De forma análoga às análises anteriores de voltametria cíclica (VC), os estudos eletroquímicos tiveram início por meio dessa técnica, a qual permite obter informações preliminares sobre os processos redox e a cinética dos materiais. Os processos de oxirredução foram analisados com base nos voltamogramas obtidos, apresentados na Figura 42.

Figura 42: Voltamogramas para os óxidos a) OAE-2/3 700°C b) OAE-2/3 900°C.

Fonte: Próprio autor.



Os resultados ilustrados na imagem foram obtidos realizando uma varredura em uma faixa de potencial de 1,0 a 3,6 V para o óxido OAE-2/3 700 °C (Figura 42a) e de 1,0 a 3,8 V para o óxido OAE-2/3 900 °C (Figura 42b). A definição dos limites de potencial aplicados na técnica baseou-se em medidas preliminares, as quais indicaram a ocorrência de picos de oxirredução dentro dessas faixas, permitindo a obtenção de resultados sem degradação do eletrólito. Ambas as curvas foram obtidas em velocidades de varredura controladas, variando de 0,5 a 1,75 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico dos óxidos e verificar se os processos observados são dominados por mecanismos de difusão ou de natureza capacitiva/superficial⁹⁶.

A análise dos voltamogramas permite observar claramente a presença de picos de oxidação e redução, o que confirma a atividade eletroquímica dos óxidos. Para o óxido OAE-2/3 700 °C, os picos anódicos, correspondentes aos processos de oxidação, encontram-se na faixa de 2,7 e 3,1 V, dependendo da velocidade de varredura aplicada. Já os picos catódicos, associados à redução, estão localizados entre 1,7 e 1,4 V, também variando conforme a velocidade de varredura. No caso do óxido OAE-2/3 900 °C, os picos anódicos situam-se entre 2,7 e 3,2 V, enquanto os catódicos estão na faixa de 1,8 e 1,6 V. Em ambos os materiais, observa-se que o aumento da velocidade de varredura provoca um deslocamento linear dos picos de oxirredução, resultando no aumento do potencial de oxidação e na diminuição do potencial de redução.

A atribuição precisa dos eventos redox nesses materiais é uma tarefa complexa, especialmente devido à presença de múltiplos metais na estrutura dos óxidos. Essa diversidade elementar dificulta a identificação individualizada dos processos de oxidação e redução. Portanto, a elucidação exata das reações redox associadas a cada elemento requer estudos complementares ao longo dos ciclos eletroquímicos, visando uma compreensão mais detalhada dos mecanismos envolvidos.

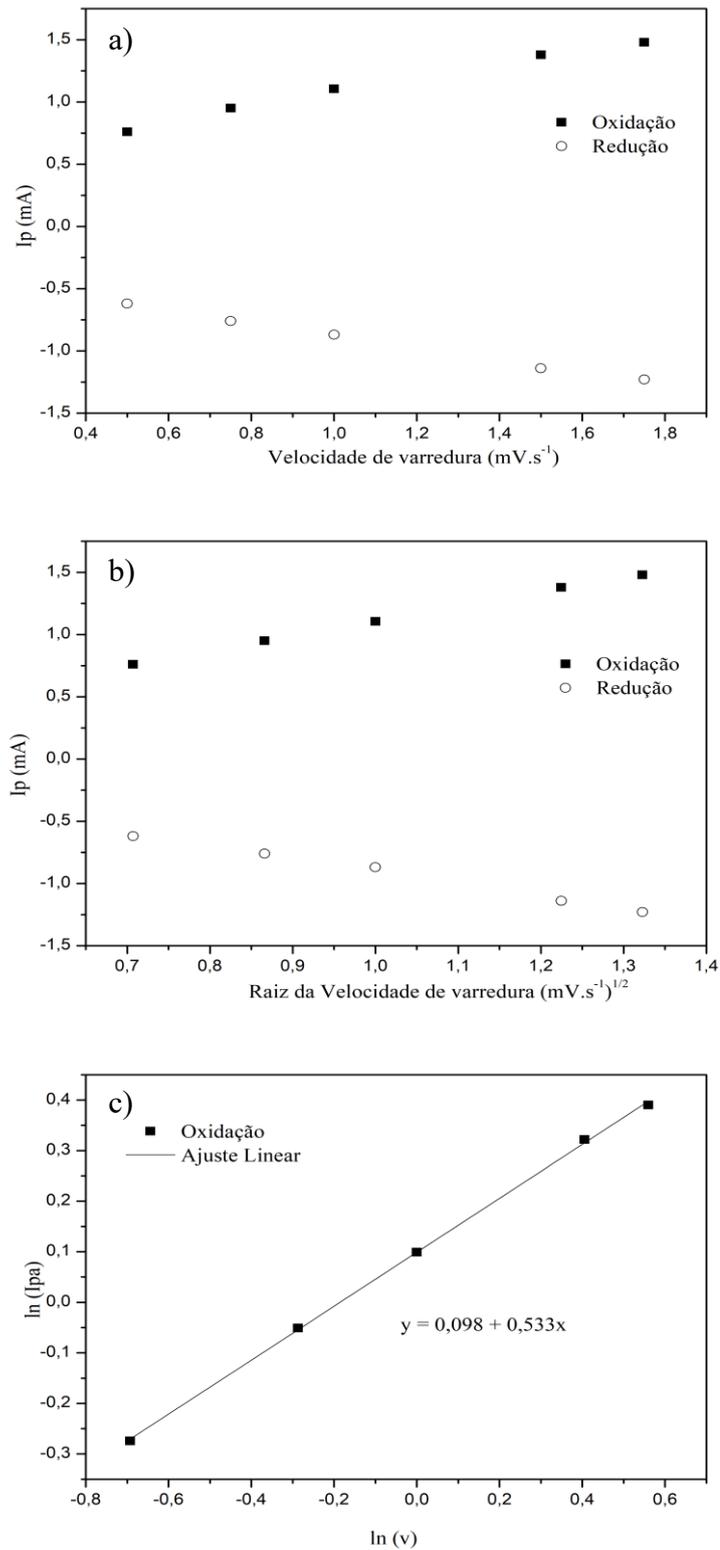
O estudo cinético para determinar o comportamento desses óxidos foi realizado aplicando diferentes velocidades de varredura nas voltametrias cíclicas dos óxidos. A velocidade utilizada nesta técnica regula a inserção e desinserção dos íons sódio na estrutura do cátodo da célula eletroquímica; quanto maior a velocidade, mais rápido ocorre o processo de inserção e remoção dos íons sódio da estrutura. Como foi abordado anteriormente, por meio da Equação 7 de Randles-Sevcik, foi possível observar uma dependência da corrente de pico (I_p) em relação à velocidade de varredura (v). A linearização dessa relação permite derivar a Equação 8, conforme apresentada abaixo e anteriormente mencionada:

$$\ln I_p = \ln a + b \cdot \ln v \quad \text{Equação 8}$$

O valor de b é tipicamente da ordem de $0,5 - 1$, e indica o fenômeno limitante do processo. Quando $b \sim 1$ a corrente de pico é principalmente controlada por efeitos de superfície e pela área superficial do eletrodo ($I_p \propto v$). Quando $b \sim 0,5$ as reações são limitadas pelo transporte de íons ou por difusão na estrutura dos materiais ($I_p \propto v^{1/2}$). Ao aplicar uma regressão linear à equação mencionada, a partir do gráfico de $\ln I_p$ vs $\ln v$, o coeficiente angular da Equação 8 possibilita a identificação do mecanismo dominante no comportamento eletroquímico do óxido. Na Figura 43c, o coeficiente angular obtido para o material OAE-2/3 700°C foi de 0,53, indicando que o processo no cátodo é limitado por difusão⁹⁷.

Figura 43: Curva corrente de pico vs. a) velocidade de varredura, b) raiz da velocidade de varredura e c)- \ln da corrente de pico anódico vs. \ln da velocidade de varredura do OAE-2/3 700°C.

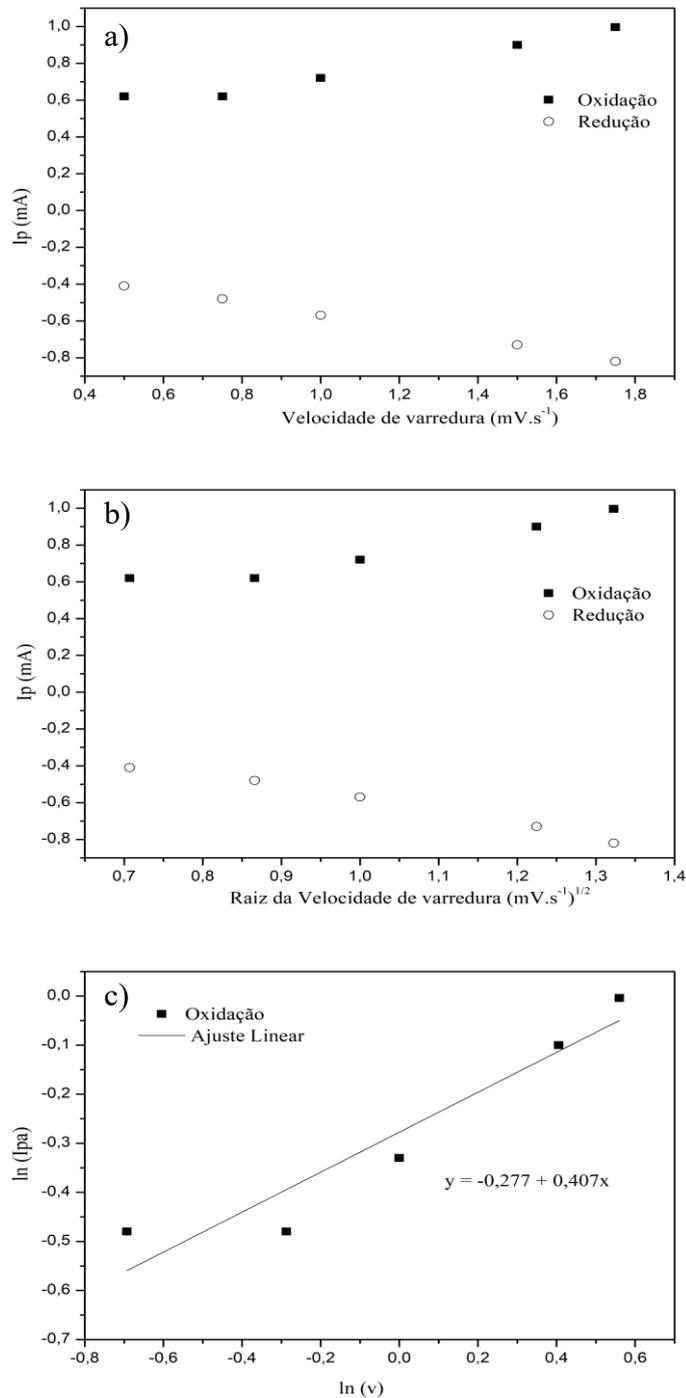
Fonte: Próprio autor.



A mesma análise foi realizada para o óxido OAE-2/3 900°C em que por meio da Figura 44c e a obtenção do coeficiente angular da reta obtido equivalente a 0,407 permite identificar que o óxido atua por meio de um processo limitado por difusão.

Figura 44: Curva corrente de pico vs. a) velocidade de varredura, b) raiz da velocidade de varredura e c)- ln da corrente de pico anódico vs. ln da velocidade de varredura do OAE-2/3 900°C.

Fonte: Próprio autor.



4.3.8 Ciclos Galvanostáticos com Limitação de Potencial Carga/Descarga (CGPL)

O desempenho energético dos óxidos foi avaliado por meio de ciclagem galvanostática com limitação de potencial, aplicada em diferentes taxas C, visando à determinação da capacidade específica dos materiais. Conforme mencionado anteriormente, as análises foram conduzidas utilizando uma capacidade específica teórica de $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ para o cálculo das correntes aplicadas nos experimentos. No entanto, após a obtenção dos resultados de composição elementar por ICP-OES, foi possível estimar a capacidade teórica real de cada óxido com base em suas massas molares efetivas, calculadas a partir da composição experimental. Em relação ao parâmetro x , ele corresponde a quantidade de elétrons envolvidos na transferência de um elétron por metal eletroativo, ou, neste caso, pela estequiometria de sódio presente nos materiais. Para isso, utilizou-se a Equação 9, apresentada na seção anterior, os valores obtidos encontram-se organizados na Tabela 12.

Tabela 12: Óxidos OAE-2/3 700°C e OAE-2/3 900°C, com suas respectivas massas molares e capacidade teórica.

Óxido	MM ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	x ($1e/M$)	Na	Capacidade Teórica ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)
OAE-2/3 700°C	100,00	0,9	0,73	195,65
OAE-2/3 900°C	100,50	0,9	0,72	192,01

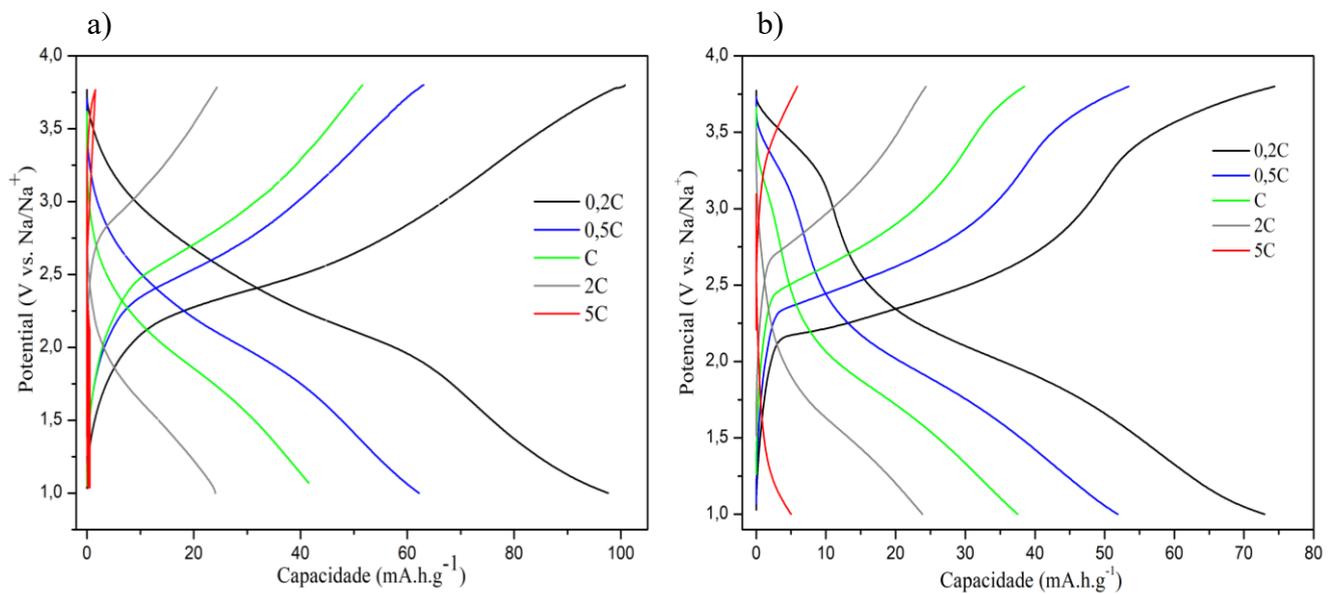
Para os dois óxidos OAE-2/3 calcinados a 700 °C e 900 °C, os ensaios de CGPL foram realizados em uma faixa de potencial de 1,0 a 3,8 V. As taxas de corrente aplicadas foram as mesmas utilizadas nos óxidos da seção anterior: 0,2C, 0,5C, 1C, 2C e 5C. A escolha dessas taxas teve como objetivo avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais catódicos em condições de carga e descarga tanto lentas, quanto rápidas.

A Figura 45 apresenta os resultados obtidos por meio da técnica de CGPL para ambos os óxidos. Para o material OAE-2/3 700 °C, foi registrada uma capacidade específica máxima de $97 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ na taxa de 0,2C. Embora esse valor seja inferior à capacidade teórica previamente calculada, ele está em consonância com o desempenho de diversos materiais de alta entropia para baterias de íons sódio já reportados na literatura. No caso do óxido OAE-2/3 900 °C, representado na Figura 45b, a capacidade máxima observada na mesma taxa foi de $73 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

Observa-se uma queda acentuada na capacidade específica com o aumento da taxa C, ou seja, à medida que se altera de condições de carga e descarga mais lentas para mais rápidas. Esse comportamento pode ser explicado pelas mesmas razões discutidas anteriormente, tanto por razões intrínsecas dos materiais (como a formação de carbonato superficial) mas principalmente pelos componentes utilizados na montagem das células.

Figura 45: Curvas de CGPL para os óxidos a) OAE-2/3 700°C e b) OAE-2/3 900°C.

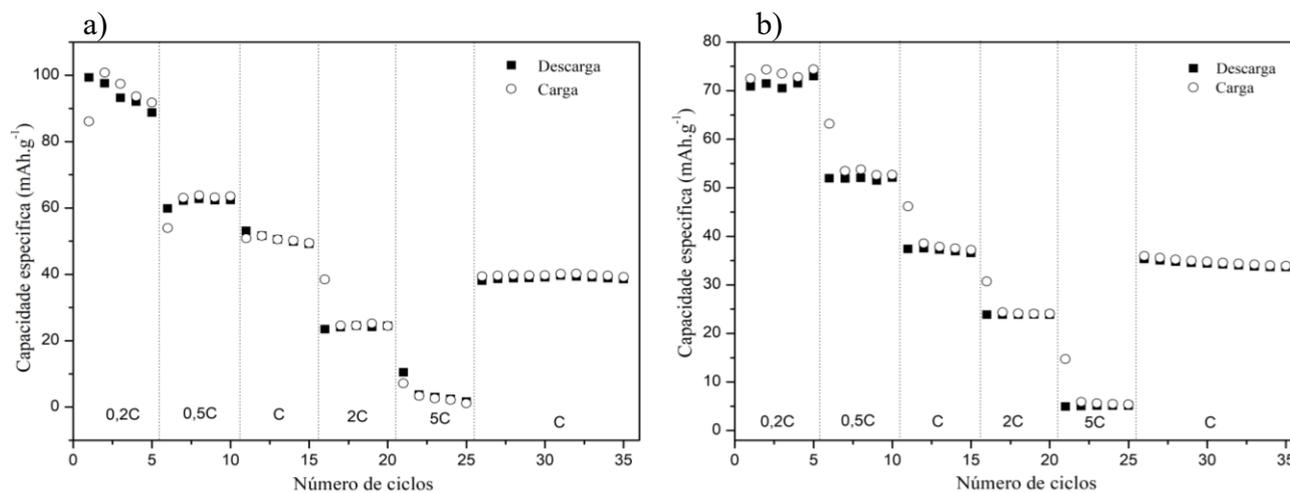
Fonte: Próprio autor.



A Figura 46, também obtida por meio da técnica de CGPL, apresenta os valores de capacidade específica de carga e descarga em função do número de ciclos. Esses resultados permitem avaliar o desempenho eletroquímico dos materiais em cada uma das taxas C aplicadas, bem como analisar a reversibilidade dos processos de inserção e extração de íons sódio nos óxidos estudados.

Figura 46: Retenção da capacidade específica de carga e descarga para as curvas CGPL obtidas para o a) OAE-2/3 700°C e b) OAE-2/3 900°C.

Fonte: Próprio autor.



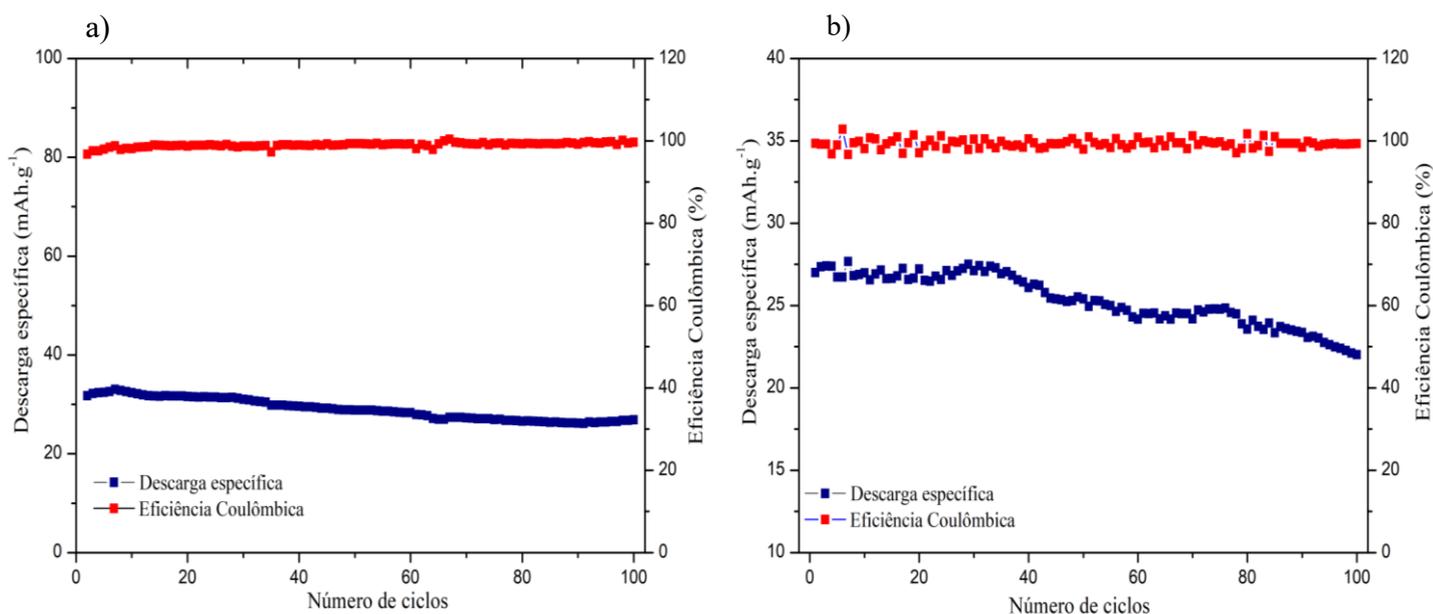
Como observado nas curvas de CGPL, as Figuras 45 e 46 mostram que há uma queda evidente das capacidades específicas com o aumento da taxa C . Esse comportamento pode estar associado a processos de transição de fase, sendo possível ser observado também leves platôs nas curvas do material OAE-2/3 900 °C (Figura 45b), e durante os ciclos em que a taxa de corrente é reduzida novamente para 1C (Figura 46). Nessa etapa em que a taxa é reduzida de 5C para 1C pode-se observar que capacidade de carga/descarga recuperada foi inferior à observada anteriormente para essa mesma taxa, o que sugere que o material pode ter sofrido uma degradação parcial irreversível após o ciclo em 5C. Essa degradação pode estar relacionada ao colapso parcial da estrutura dos óxidos, possivelmente acompanhado por uma redução na mobilidade dos íons sódio dentro da matriz catódica, devido à formação de falhas de empilhamento induzidas por tensões elevadas durante a operação em altas taxas⁹⁸⁻¹⁰¹.

Os resultados obtidos ressaltam a importância da realização de investigações complementares, como Difração de Raios X nas modalidades *ex situ* e *in situ*, além de espectroscopia de impedância eletroquímica, com o objetivo de elucidar os mecanismos de degradação associados à operação em regimes de alta taxa. Apesar das limitações observadas, os óxidos estudados apresentaram boa reversibilidade eletroquímica. Mesmo após a expressiva

perda de capacidade registrada na taxa de 5C, a aplicação subsequente de taxas mais baixas resultou em uma recuperação significativa da capacidade específica, com apenas uma leve perda em relação ao valor inicial¹⁰².

Figura 47: Variação da descarga específica e eficiência coulômbica do a) OAE-2/3 700°C e b) OAE-2/3 900°C em taxa C para 100 ciclos.

Fonte: Próprio autor.



A Figura 47 apresenta a retenção de capacidade após 100 ciclos, bem como a eficiência coulômbica dos materiais testados na taxa de 1C. Observa-se que ambos os óxidos exibem alta eficiência coulômbica e boa estabilidade cíclica, evidenciada pela pequena variação nos valores de eficiência ao longo dos ciclos. Na Figura 47a, o óxido OAE-2/3 700 °C apresentou uma retenção de capacidade em torno de 85%, enquanto o OAE-2/3 900 °C, representado na Figura 47b, alcançou uma retenção de aproximadamente 81%¹⁰³.

Os resultados indicam que o óxido OAE-2/3 700 °C demonstrou desempenho eletroquímico superior, evidenciado por sua maior capacidade específica em baixas taxas (0,2C), elevada reversibilidade e excelente retenção de capacidade após 100 ciclos. De forma análoga, o óxido OAE-2/3 900 °C também apresentou um desempenho satisfatório, com alta reversibilidade e boa estabilidade cíclica, embora com uma capacidade específica inferior na taxa de 0,2C, quando comparado ao material calcinado a 700 °C.

5 CONCLUSÃO

Ao longo deste trabalho, foram sintetizados quatro óxidos de alta entropia (OAE), cada um incorporando diferentes metais em sua estrutura, dentre eles Mn, Ni, Mg, Fe, Co, Nb e Li. A escolha por sistemas multielementares foi fundamentada na premissa de que a entropia configuracional elevada, proporcionada pela presença de múltiplos cátions metálicos, pode estabilizar estruturas cristalinas complexas, além de potencialmente conferir propriedades eletroquímicas superiores, maior estabilidade estrutural e comportamento reversível durante os ciclos de inserção e extração de íons sódio.

Os óxidos sintetizados foram submetidos a um conjunto de análises físico-químicas e eletroquímicas, com o intuito de elucidar suas características estruturais, composição química, morfologia e comportamento eletroquímico. Os resultados obtidos demonstraram que, para dois dos materiais com estrutura do tipo P2 e composição sódica deficiente (OAE-2/3 700 °C e OAE-2/3 900 °C), observou-se a segregação do nióbio na forma de uma fase secundária de niobato de sódio (NaNbO₃). Esse fenômeno influenciou diretamente a homogeneidade do material, limitando a formação de uma única fase sólida estável. Por outro lado, nos óxidos com composição totalmente sodiada e estrutura do tipo O3 (OAE-ExMn 700 °C e OAE-1:1 900 °C), a metodologia de síntese adotada mostrou-se mais eficiente, resultando em materiais com maior uniformidade composicional e distribuição homogênea dos elementos em suas partículas.

A avaliação do desempenho cinético dos materiais confirmou que os óxidos sintetizados são limitados por difusão de íons Na⁺ durante o processo de carga e descarga. Os estudos eletroquímicos revelaram, no entanto, que, apesar do OAE-2/3 700 °C ter sofrido segregação de nióbio e consequente formação de uma fase secundária, este foi o material que apresentou a maior capacidade específica, atingindo 97 mAh·g⁻¹ quando testado à taxa de 0,2C. O segundo melhor desempenho eletroquímico foi observado para o OAE-ExMn 700 °C, que alcançou 83 mAh·g⁻¹ na mesma taxa de corrente.

Ambos os materiais demonstraram alta reversibilidade eletroquímica, com excelente eficiência coulômbica e boa retenção de capacidade ao longo dos ciclos em taxas moderadas. Contudo, verificou-se uma significativa degradação do desempenho quando os cátodos foram submetidos a taxas de corrente elevadas, como 2C e 5C. Em particular, em 5C observou-se uma quase completa perda de capacidade, indicando que, em altas taxas, os materiais tornam-se instáveis e sofrem alterações estruturais. Ainda assim, após o retorno a taxas mais baixas, observou-se uma recuperação parcial da capacidade, inferior a inicial, sugerindo que a estrutura do material sofreu modificações permanentes durante os ciclos em alta taxa, afetando sua integridade e desempenho subsequente.

Por outro lado, os óxidos OAE-2/3 900 °C e OAE-1:1 900°C apresentaram os menores valores de capacidade específica entre os materiais estudados, alcançando $73 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ e $46 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente, na taxa de 0,2C. Embora o desempenho do OAE-2/3 900 °C tenha sido inferior ao dos materiais com maior capacidade específica, os resultados eletroquímicos ainda foram considerados satisfatórios, evidenciando um bom comportamento reversível e estabilidade moderada durante os ciclos. Em contraste, o desempenho significativamente inferior do OAE-1:1 900 °C pode estar relacionado à natureza estrutural do óxido obtido e da montagem das células eletroquímicas, sugerindo que fatores como o grau de ordenamento e a estabilidade da estrutura O3 influenciaram negativamente os processos redox ativos. No entanto, para um entendimento mais aprofundado das causas da baixa capacidade observada, se faz necessário a realização de estudos adicionais voltados à identificação e análise dos mecanismos redox associados aos elementos presentes, bem como a possíveis limitações no transporte de íons.

Como perspectivas futuras, propõe-se a investigação sistemática do impacto da substituição seletiva de determinados cátions na estrutura dos OAEs, a fim de avaliar como tais alterações influenciam nas propriedades como capacidade específica e estabilidade cíclica. Além disso, seria relevante explorar rotas alternativas de síntese que possam minimizar ou eliminar a segregação do nióbio, observada nos materiais com estrutura P2, analisando se esse fenômeno está associado à própria rota sintética empregada ou se se trata de uma característica intrínseca das estruturas com menores teores de sódio.

Complementarmente, o uso de técnicas de caracterização mais avançadas, como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), Difração de Raios X operando *in situ* e *ex situ*, bem como Refinamento de Rietveld, poderá fornecer informações detalhadas sobre a dinâmica dos processos redox, as transformações estruturais durante o ciclo eletroquímico e a natureza das fases formadas. Esses estudos são essenciais para direcionar melhorias no projeto de materiais e no entendimento das limitações enfrentadas em sistemas multielementares complexos.

REFERÊNCIAS

1. Andrade, A. L. *M P RA Munich Personal RePEc Archive CO2 and Economic Growth: An Analysis for Emissions from Burning Fossil Fuels in Liquid Form in Brazil. CORE View Metadata, Citation and Similar Papers at Core.Ac.Uk Provided by Munich Personal RePEc Archive*. <http://mpra.ub.uni-muenchen.de/15313/> (2009).
2. Hu, G. *et al.* Recent developments and challenges in zeolite-based composite photocatalysts for environmental applications. *Chemical Engineering Journal* **417**, 129209 (2021).
3. Olabi, A. G. & Abdelkareem, M. A. Renewable energy and climate change. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **158**, 112111 (2022).
4. Delmas, C. Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research. *Adv Energy Mater* **8**, (2018).
5. Zhao, L. *et al.* Engineering of Sodium-Ion Batteries: Opportunities and Challenges. *Engineering* **24**, 172–183 (2023).
6. Ellis, B. L. & Nazar, L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Curr Opin Solid State Mater Sci* **16**, 168–177 (2012).
7. Xu, Z. & Wang, J. Toward Emerging Sodium-Based Energy Storage Technologies: From Performance to Sustainability. *Adv Energy Mater* **12**, (2022).
8. Zhao, C., Ding, F., Lu, Y., Chen, L. & Hu, Y. High-Entropy Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 264–269 (2020).
9. Akhmetov, N., Manakhov, A. & Al-Qasim, A. S. Li-Ion Battery Cathode Recycling: An Emerging Response to Growing Metal Demand and Accumulating Battery Waste. *Electronics (Basel)* **12**, 1152 (2023).
10. Nasajpour-Esfahani, N. *et al.* Comprehensive review of lithium-ion battery materials and development challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **203**, 114783 (2024).
11. Maria de Fátima N. C. Rosolem, R. F. B. G. R. dos S. V. T. A. Bateria de lítio-íon: conceitos básicos e potencialidades. *Revista Saber Eletrônica* **8**, 59–72 (2012).
12. Nerilso Bocchi, L. C. F. e S. R. Biaggio. Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental. *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA* **11**, (2000).
13. Ziemann, S., Grunwald, A., Schebek, L., Müller, D. B. & Weil, M. The future of mobility and its critical raw materials. *Revue de Métallurgie* **110**, 47–54 (2013).
14. Zhang, L., Li, X., Yang, M. & Chen, W. High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: advances and perspective. *Energy Storage Mater* **41**, 522–545 (2021).
15. S. Rangarajan, S. *et al.* Lithium-Ion Batteries—The Crux of Electric Vehicles with Opportunities and Challenges. *Clean Technologies* **4**, 908–930 (2022).
16. Chen, J. *et al.* Optimization Strategies Toward Functional Sodium-Ion Batteries. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS* **6**, (2023).

17. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. & Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem Rev* **114**, 11636–11682 (2014).
18. Arshad, F. *et al.* Life Cycle Assessment of Lithium-ion Batteries: A Critical Review. *Resour Conserv Recycl* **180**, 106164 (2022).
19. Cai, X. *et al.* Challenges and industrial perspectives on the development of sodium ion batteries. *Nano Energy* **129**, 110052 (2024).
20. Zhao, L. *et al.* Engineering of Sodium-Ion Batteries: Opportunities and Challenges. *Engineering* **24**, 172–183 (2023).
21. Kaushik, S., Mehta, T., Chand, P., Sharma, S. & Kumar, G. Recent advancements in cathode materials for high-performance Li-ion batteries: Progress and prospects. *J Energy Storage* **97**, 112818 (2024).
22. Yang, L. *et al.* Harnessing the surface structure to enable high-performance cathode materials for lithium-ion batteries. *Chem Soc Rev* **49**, 4667–4680 (2020).
23. Nathan, M. G. T. *et al.* Recent Advances in Layered Metal-Oxide Cathodes for Application in Potassium-Ion Batteries. *Advanced Science* **9**, (2022).
24. Brennhagen, A. *et al.* Understanding the (De)Sodiation Mechanisms in Na-Based Batteries through Operando X-Ray Methods. *Batter Supercaps* **4**, 1039–1063 (2021).
25. Lee, D. H., Xu, J. & Meng, Y. S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 3304 (2013).
26. Sawicki, M. & Shaw, L. L. Advances and challenges of sodium ion batteries as post lithium ion batteries. *RSC Adv* **5**, 53129–53154 (2015).
27. Abraham, K. M. How Comparable Are Sodium-Ion Batteries to Lithium-Ion Counterparts? *ACS Energy Lett* **5**, 3544–3547 (2020).
28. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today* **19**, 109–123 (2016).
29. Gao, J., Shi, S.-Q. & Li, H. Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries. *Chinese Physics B* **25**, 018210 (2016).
30. Christian M. Julien, A. M. K. Z. H. G. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics (Basel)* **2**, 132–154 (2014).
31. Zoe Nicola Taylor. Synthesis and Analysis of New Lithium-Ion Battery Cathode Materials. (University of Liverpool (United Kingdom), 2018).
32. Hijazi, H., Desai, P. & Mariyappan, S. Non-Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries: Challenges and Prospects Towards Commercialization. *Batter Supercaps* **4**, 881–896 (2021).
33. Cheng, F. *et al.* Electrolyte Salts for Sodium-Ion Batteries: NaPF₆ or NaClO₄? *ACS Nano* **17**, 18608–18615 (2023).
34. Ponrouch, A. *et al.* Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A Mater* **3**, 22–42 (2015).

35. Bhide, A., Hofmann, J., Katharina Dürr, A., Janek, J. & Adelhelm, P. Electrochemical stability of non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries and their compatibility with $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 1987–1998 (2014).
36. Li, X. *et al.* High-Entropy Configuration Strategy to Build High Performance Na-Ion Layered Oxide Cathodes Derived from Simple Techniques. *Langmuir* **40**, 11116–11124 (2024).
37. Liu, X. *et al.* A high-entropy strategy for stable structure of sodium ion batteries: From fundamentals to applications. *Chemical Engineering Journal* **496**, 153743 (2024).
38. Du, X.-Y., Meng, Y., Yuan, H. & Xiao, D. High-entropy substitution: A strategy for advanced sodium-ion cathodes with high structural stability and superior mechanical properties. *Energy Storage Mater* **56**, 132–140 (2023).
39. Gao, X. *et al.* Recent Advances for High-Entropy based Layered Cathodes for Sodium Ion Batteries. *Small Methods* **7**, (2023).
40. Cai, T. *et al.* High-Entropy Layered Oxide Cathode Enabling High-Rate for Solid-State Sodium-Ion Batteries. *Nanomicro Lett* **16**, 10 (2024).
41. Zhao, C., Ding, F., Lu, Y., Chen, L. & Hu, Y. High-Entropy Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 264–269 (2020).
42. Ran, B. *et al.* High-Entropy Oxides for Rechargeable Batteries. *Advanced Science* **11**, (2024).
43. Lin, C.-C. *et al.* In-situ X-ray studies of high-entropy layered oxide cathode for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater* **51**, 159–171 (2022).
44. Anang, D. A. *et al.* O3-type layer-structured $\text{Na}_{0.8}[\text{Ni}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Ti}_{1/5}]\text{O}_2$ as long life and high power cathode material for sodium-ion batteries. *Ceram Int* **45**, 23164–23171 (2019).
45. Kaliyappan, K., Xiao, W., Adair, K. R., Sham, T.-K. & Sun, X. Designing High-Performance Nanostructured P2-type Cathode Based on a Template-free Modified Pechini Method for Sodium-Ion Batteries. *ACS Omega* **3**, 8309–8316 (2018).
46. El Moutchou, S. *et al.* High-entropy cathode materials for sodium-ion batteries: Correlating synthesis, crystal structure and electrochemical properties. *J Energy Storage* **98**, 113078 (2024).
47. Schweidler, S. *et al.* Synthesis of perovskite-type high-entropy oxides as potential candidates for oxygen evolution. *Front Energy Res* **10**, (2022).
48. Zülke, A. *et al.* High-Energy Nickel-Cobalt-Aluminium Oxide (NCA) Cells on Idle: Anode- versus Cathode-Driven Side Reactions. *Batter Supercaps* **4**, 934–947 (2021).
49. Peter T. Kissinger & William R. Heineman. Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* **60**, 1–5 (1983).
50. Zhong, Y. & Shahidi, F. Methods for the assessment of antioxidant activity in foods. in *Handbook of Antioxidants for Food Preservation* 287–333 (Elsevier, 2015).
51. Elgrishi, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ* **95**, 197–206 (2018).

52. Palagonia, M. S., Erinmwingbovo, C., Brogioli, D. & La Mantia, F. Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **847**, 113170 (2019).
53. Débora Alois de Abreu Martins. Síntese e caracterização de óxidos de nióbio nanoestruturados por metodologia de síntese solvotérmica assistida por micro-ondas. (Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019).
54. Birgisson, S., Christiansen, T. L. & Iversen, B. B. Exploration of Phase Compositions, Crystal Structures, and Electrochemical Properties of $\text{Na}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ Sodium Ion Battery Materials. *Chemistry of Materials* **30**, 6636–6645 (2018).
55. van Aalst, W., den Holander, J., Peterse, W. J. A. M. & de Wolff, P. M. The modulated structure of $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ in a harmonic approximation. *Acta Crystallogr B* **32**, 47–58 (1976).
56. Ma, R. *et al.* Multicomponent high-entropy assisted high-rate and air-stable layered cathode for sodium ion batteries. *Green Energy & Environment* (2025).
57. Ding, F. *et al.* Using High-Entropy Configuration Strategy to Design Na-Ion Layered Oxide Cathodes with Superior Electrochemical Performance and Thermal Stability. *J Am Chem Soc* **144**, 8286–8295 (2022).
58. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa. *Espectroscopia No Infravermelho*. (2007).
59. Cao, M. *et al.* Synthesis of F-doped high-entropy layered oxide as cathode material towards high-performance Na-ion batteries. *Chemical Communications* **61**, 4371–4374 (2025).
60. Moossa, B. *et al.* Molybdenum-Incorporated O3-type Sodium Layered Oxide Cathodes for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Energy Technology* **11**, (2023).
61. Nascimento, R. S. *et al.* Thermal synthesis of NiMn_2O_4 spinel employing Mn oxide ores as starting material. *Cerâmica* **69**, 154–160 (2023).
62. Li, X. *et al.* Excellent Electrochemical Performance and Air Storage Stability of Na-Ion Layered Oxide Cathodes Benefiting from Enhanced Ce–O Binding Energy. *Langmuir* **41**, 532–540 (2025).
63. Liu, L. *et al.* High-entropy configuration of O3-type layered transition-metal oxide cathode with high-voltage stability for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A Mater* **12**, 23495–23505 (2024).
64. Zhou, P. *et al.* High-entropy P2/O3 biphasic cathode materials for wide-temperature rechargeable sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater* **57**, 618–627 (2023).
65. Wang, J. *et al.* P2-type layered high-entropy oxides as sodium-ion cathode materials. *Materials Futures* **1**, 035104 (2022).
66. Butnoi, P. *et al.* Structure and effect of diamagnetism on manganese lithium phosphate glass to cathode materials application. *Progress in Natural Science: Materials International* **31**, 420–427 (2021).
67. Tiwari, A. *et al.* Diffusion mechanism in a sodium superionic sulfide-based solid electrolyte: $\text{Na}_{11}\text{Sn}_2\text{AsS}_{12}$. *J Phys D Appl Phys* **55**, 355503 (2022).

68. Chubar, N., Gerda, V., Szlachta, M. & Yablokova, G. Effect of Fe oxidation state (+2 versus +3) in precursor on the structure of Fe oxides/carbonates-based composites examined by XPS, FTIR and EXAFS. *Solid State Sci* **121**, 106752 (2021).
69. Wang, M. *et al.* Efficiently Enhancing Electrocatalytic Activity of α -MnO₂ Nanorods/N-Doped Ketjenblack Carbon for Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction Using Facile Regulated Hydrothermal Treatment. *Catalysts* **8**, 138 (2018).
70. Huang, J., Qian, W., Ma, H., Zhang, H. & Ying, W. Highly selective production of heavy hydrocarbons over cobalt–graphene–silica nanocomposite catalysts. *RSC Adv* **7**, 33441–33449 (2017).
71. Huang, H. *et al.* Conductive Metal–Organic Frameworks with Extra Metallic Sites as an Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Science* **7**, (2020).
72. Fu, Z., Hu, J., Hu, W., Yang, S. & Luo, Y. Quantitative analysis of Ni²⁺/Ni³⁺ in Li[NixMnyCoz]O₂ cathode materials: Non-linear least-squares fitting of XPS spectra. *Appl Surf Sci* **441**, 1048–1056 (2018).
73. Kong, L. *et al.* Lithium–Magnesium Alloy as a Stable Anode for Lithium–Sulfur Battery. *Adv Funct Mater* **29**, (2019).
74. Chukwuike, V. I., Rajalakshmi, K. & Barik, R. C. Surface and electrochemical corrosion analysis of niobium oxide film formed in various wet media. *Applied Surface Science Advances* **4**, 100079 (2021).
75. Gomez-Iriarte, G. A., Pentón-Madrigal, A., de Oliveira, L. A. S. & Sinnecker, J. P. XPS Study in BiFeO₃ Surface Modified by Argon Etching. *Materials* **15**, 4285 (2022).
76. Yang, L., Sun, Y. & Adelhelm, P. Electrochemical Properties of Layered Na_xNi_x/2Mn_{1-x}/2O₂ (0.5 ≤ x ≤ 1.1) with P3 Structure as Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Energy Technology* **10**, (2022).
77. Liu, Q. *et al.* Sodium transition metal oxides: the preferred cathode choice for future sodium-ion batteries? *Energy Environ Sci* **14**, 158–179 (2021).
78. Clément, R. J., Bruce, P. G. & Grey, C. P. Review—Manganese-Based P2-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials. *J Electrochem Soc* **162**, A2589–A2604 (2015).
79. Goldschmidt, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
80. Database of Ionic Radii. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
81. Tian, K. *et al.* A three-in-one strategy of high-entropy, single-crystal, and biphasic approaches to design O3-type layered cathodes for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater* **73**, 103841 (2024).
82. Allen J. Bard, L. R. F. H. S. W. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (2022).
83. Mehandzhiyski, A. Y., Gryszel, M., Gueskine, V. & Zozoulenko, I. Digital Twin of a Standard Electrochemical Cell for Cyclic Voltammetry Based on Nernst–Planck–Poisson Model. *ACS Electrochemistry* **1**, 175–185 (2025).

84. Huang, L., Zhu, J., Liu, J.-X., Wu, H. & Zhang, G.-J. High entropy stabilized O3-type $\text{NaNi}_0.3\text{Fe}_0.2\text{Mn}_0.2\text{Ti}_0.15\text{Sn}_0.15\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal* **507**, 160309 (2025).
85. Tian, K. *et al.* Boosting electrochemical reaction and suppressing phase transition with a high-entropy O3-type layered oxide for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A Mater* **10**, 14943–14953 (2022).
86. Zhao, C., Ding, F., Lu, Y., Chen, L. & Hu, Y. High-Entropy Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 264–269 (2020).
87. Ghosh, A., Hegde, R. & Senguttuvan, P. A high entropy O3- $\text{Na}_1.0\text{Li}_0.1\text{Ni}_0.3\text{Fe}_0.1\text{Mn}_0.25\text{Ti}_0.25\text{O}_2$ cathode with reversible phase transitions and superior electrochemical performances for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A Mater* **12**, 14583–14594 (2024).
88. Yan, H., Chai, D., Li, X. & Fu, Y. Full Exploitation of Charge Compensation of O3-type Cathode Toward High Energy Sodium-Ion Batteries by High Entropy Strategy. *Small* **20**, (2024).
89. Wan, X. *et al.* High-Entropy Structural Modification Strategy for O3-type Layered Sodium-Ion Cathode Materials with Enhanced Electrochemical Performance. *ACS Appl Energy Mater* **8**, 6451–6462 (2025).
90. Wang, X. *et al.* High-entropy engineering enables O3-type layered oxide with high structural stability and reaction kinetic for sodium storage. *J Colloid Interface Sci* **691**, 137438 (2025).
91. Mu, J. *et al.* Biphasic high-entropy layered oxide as a stable and high-rate cathode for sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal* **471**, 144403 (2023).
92. Stansby, J. H. *et al.* Biphasic $\text{P2/O}_3\text{-Na}_2/3\text{Li}_0.18\text{Mn}_0.8\text{Fe}_0.2\text{O}_2$: a structural investigation. *Dalton Transactions* **50**, 1357–1365 (2021).
93. Swanson, H. E. *et al.* *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns*. (Washington, DC, 1981).
94. Huang, Y. *et al.* Ultrathin Bi_2MoO_6 Nanosheets for Photocatalysis: Performance Enhancement by Atomic Interfacial Engineering. *ChemistrySelect* **3**, 7423–7428 (2018).
95. Bian, W. *et al.* Entropy stabilization effect and oxygen vacancy in spinel high-entropy oxide promoting sodium ion storage. *Electrochim Acta* **447**, 142157 (2023).
96. Pang, Y. *et al.* A High-Entropy Intergrowth Layered-Oxide Cathode with Enhanced Stability for Sodium-Ion Batteries. *ChemSusChem* **17**, (2024).
97. Dong, Y. *et al.* Layered-Structured Sodium-Ion Cathode Materials: Advancements through High-Entropy Approaches. *ACS Energy Lett* **9**, 5096–5119 (2024).
98. Yang, L. *et al.* Multiprincipal Component $\text{P2-Na}_0.6(\text{Ti}_0.2\text{Mn}_0.2\text{Co}_0.2\text{Ni}_0.2\text{Ru}_0.2)\text{O}_2$ as a High-Rate Cathode for Sodium-Ion Batteries. *JACS Au* **1**, 98–107 (2021).
99. Hao, D. *et al.* Design of high-entropy P2/O_3 hybrid layered oxide cathode material for high-capacity and high-rate sodium-ion batteries. *Nano Energy* **125**, 109562 (2024).

100. Jiang, Y., Li, W. & Luo, K. Solid-Solution Reaction and Ultrasmall Volume Change in High-Entropy P2-type Layered Oxide Cathode for All-Climate Sodium-Ion Batteries. *ACS Sustain Chem Eng* **12**, 8051–8060 (2024).
101. Fu, F. *et al.* Entropy and crystal-facet modulation of P2-type layered cathodes for long-lasting sodium-based batteries. *Nat Commun* **13**, 2826 (2022).
102. Wang, Z. *et al.* High-Entropy Mn/Fe-Based Layered Cathode with Suppressed P2–P'2 Transition and Low-Strain for Fast and Stable Sodium Ion Storage. *ACS Appl Mater Interfaces* **16**, 2378–2388 (2024).
103. Ma, S., Zou, P. & Xin, H. L. Extending phase-variation voltage zones in P2-type sodium cathodes through high-entropy doping for enhanced cycling stability and rate capability. *Mater Today Energy* **38**, 101446 (2023).