



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ARTHUR LIMA MEDEIROS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA P2-
 $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_y\text{O}_2$ DOPADO COM Mo OBTIDO PELO
MÉTODO SOL-GEL

LONDRINA

2026

ARTHUR LIMA MEDEIROS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA P2-
 $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_y\text{O}_2$ DOPADO COM Mo OBTIDO PELO
MÉTODO SOL-GEL**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Física da Universidade Esta-
dual de Londrina para obtenção do título de
Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

Coorientador: Prof. Dr. Edson Laureto

LONDRINA

2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Sobrenome, Nome.

Título do Trabalho : Subtítulo do Trabalho / Nome Sobrenome. - Londrina, 2017.

100 f. : il.

Orientador: Nome do Orientador Sobrenome do Orientador.

Coorientador: Nome Coorientador Sobrenome Coorientador.

Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Ciência da Computação, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Assunto 1 - Tese. 2. Assunto 2 - Tese. 3. Assunto 3 - Tese. 4. Assunto 4 - Tese. I. Sobrenome do Orientador, Nome do Orientador. II. Sobrenome Coorientador, Nome Coorientador. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Ciência da Computação. IV. Título.

ARTHUR LIMA MEDEIROS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA P2-
 $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_y\text{O}_2$ DOPADO COM Mo OBTIDO PELO
MÉTODO SOL-GEL**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Física da Universidade Esta-
dual de Londrina para obtenção do título de
Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Fábio Luiz Meoquiades
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Dr. Helder Anizelli
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 10 de abril de 2026.

*Este trabalho é dedicado especialmente a
todas as pessoas que me ajudaram quando
tudo parecia mais incerto.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Urbano, por toda a orientação, suporte e confiança durante a realização deste trabalho. Sua orientação foi essencial para que eu pudesse lidar e finalizar um projeto complexo em um curto espaço de tempo, principalmente em um campo em que eu ainda tinha pouca experiência anterior.

Sou grato ao Professor Dr. Agradeço a Edson Laureto, meu coorientador, por me conceder acesso à infraestrutura do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica, o que expandiu minhas oportunidades de pesquisa e enriqueceu minha formação acadêmica. Sou grato também ao Dr. Helder Anizelli, pelo suporte fundamental na utilização de equipamentos e procedimentos experimentais; ao doutorando Gabriel Gonzaga, pela colaboração em etapas cruciais para a finalização do projeto; e ao Professor Dr. Fabio Luiz Meoquiades, pelos *insights* valiosos no planejamento experimental, que foram essenciais para alcançar resultados sólidos em relação aos objetivos estabelecidos.

Agradeço à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado, que me permitiu dedicar-me integralmente à pesquisa. Agradeço ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) pela oferta da infraestrutura necessária para a obtenção das micrografias eletrônicas, e ao Laboratório de Análises por Raios X (LARX), onde as análises foram conduzidas e os difratogramas empregados neste estudo foram adquiridos. Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina pela oportunidade de realizar esta pesquisa, ao Laboratório de Filmes Finos e Materiais pela infraestrutura essencial para síntese e análise, e ao Laboratório de Óptica e Optoeletrônica por oferecer suas instalações, o que me permitiu ampliar meu repertório experimental em caracterização e síntese de materiais, além de fornecer um ambiente de trabalho crucial para o progresso desta dissertação.

Agradeço aos meus pais por sempre confiarem no meu esforço e comprometimento, e por serem meu apoio em todos os momentos em que precisei. Agradeço à minha noiva, por ter trilhado esse caminho ao meu lado, participando da minha evolução não apenas como pessoa, mas também como pesquisador, e por permanecer comigo mesmo nos momentos mais difíceis.

*“Não importa quão belo seja seu palpite,
quão inteligente você seja, quem fez o
palpite ou qual seja o nome dessa pessoa —
se contradiz o experimento, está errado.
(Richard P. Feynman)*

MEDEIROS, L. A.. **Síntese e caracterização do sistema P2- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_y\text{O}_2$ dopado com Mo obtido pelo Método Sol-Gel.** 2026. 98f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2026.

RESUMO

Este estudo analisou a síntese e caracterização do sistema $\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_y\text{O}_2$, produzido pelo método sol-gel, focado no impacto da dopagem com molibdênio e das condições de calcinação na formação de fase, morfologia e desempenho eletroquímico dos materiais. Primeiramente, foram conduzidos estudos exploratórios para confirmar as condições térmicas de síntese. Os resultados indicaram que a 900 °C por 6 horas eram as condições mais favoráveis à formação da fase lamelar do tipo P2 entre as avaliadas. Posteriormente, utilizou-se um planejamento experimental que envolvia as variáveis temperatura de calcinação e porcentagem de molibdênio, o que possibilitou uma investigação sistemática do comportamento estrutural e funcional das amostras sintetizadas. A análise estrutural por difração de raios X revelou que a fase $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ foi obtida como fase predominante, com a presença de fases secundárias, especialmente Na_2MoO_4 , cuja intensidade se elevou com o aumento da concentração de Mo. Os resultados do refinamento de Rietveld e a variação dos parâmetros de rede indicam que a adição de molibdênio causa uma alteração estrutural na fase P2. Isso é consistente com a hipótese de que o dopante é incorporado parcialmente, ao mesmo tempo em que parte do Mo é segregada em fases secundárias. As análises realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura mostraram uma morfologia principalmente lamelar, com cristais mais regulares e bem definidos nas amostras que apresentaram menor presença de fases secundárias. Os ensaios eletroquímicos mostraram que, embora o aumento do teor de Mo reduza a capacidade específica inicial, ele favorece uma maior retenção de capacidade ao longo dos ciclos. Dentre as condições analisadas, a síntese 900-2 demonstrou o melhor equilíbrio entre capacidade específica e estabilidade eletroquímica. De forma conjunta, os resultados sugerem que a dopagem com molibdênio é uma abordagem promissora para ajustar a resposta estrutural e eletroquímica do sistema analisado, desde que seja feita dentro de uma faixa composicional em que a alteração da fase P2 não seja minoritária à formação excessiva de fases secundárias.

Palavras-chave: baterias de íons de sódio. óxidos lamelares fase P2. dopagem de molibdênio. sol-gel. cronopotenciometria

MEDEIROS, L. A.. **Synthesis and characterization of the Mo-doped P2- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_y\text{O}_2$ system obtained by the Sol-Gel method.** 2026. 98p. Master's Thesis (Master in Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2026.

ABSTRACT

This study analyzed the synthesis and characterization of the P2- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_y\text{O}_2$ system, produced by the sol-gel method, focusing on the impact of molybdenum doping and calcination conditions on phase formation, morphology, and electrochemical performance of the materials. First, exploratory studies were conducted to confirm the thermal synthesis conditions. The results indicated that 900 °C and 6 hours were the most favorable conditions for the formation of the P2-type lamellar phase among those evaluated. Subsequently, an experimental design involving the variables calcination temperature and molybdenum percentage was used, which allowed for a systematic investigation of the structural and functional behavior of the synthesized samples. Structural analysis by X-ray diffraction revealed that the P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ phase was obtained as the predominant phase, with the presence of secondary phases, especially Na_2MoO_4 , whose intensity increased with increasing Mo concentration. Rietveld refinement results and lattice parameter variations indicate that the addition of molybdenum causes a structural alteration in the P2 phase. This is consistent with the hypothesis that the dopant is partially incorporated, while some of the Mo is segregated into secondary phases. Electron microscopy analyses showed a predominantly lamellar morphology, with more regular and well-defined crystals in samples that exhibited a lower presence of secondary phases. Electrochemical assays showed that, although increasing the Mo content reduces the initial specific capacity, it favors greater capacity retention throughout the cycles. Among the conditions analyzed, synthesis 900-2 demonstrated the best balance between specific capacity and electrochemical stability. Taken together, the results suggest that molybdenum doping is a promising approach to adjust the structural and electrochemical response of the analyzed system, provided it is done within a compositional range where the alteration of the P2 phase is not eclipsed by the excessive formation of secondary phases.

Keywords: Sodium-ion batteries. P2-phase layered oxides. Molybdenum doping. Sol-gel. Chronopotentiometry

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Estruturas cristalinas do Al_2O_3 , ZnO e $\alpha\text{-NaFeO}_2$, obtidas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e renderizadas pelo autor. (Fonte: Inorganic Crystal Structure Database) 21
- Figura 2 – Representação esquemática das principais arquiteturas estruturais de óxidos lamelares com metais de transição, enfatizando a coordenação dos cátions interlamelares e as sequências de empilhamento das camadas aniônicas: (a) estrutura do tipo O3, com coordenação octaédrica e periodicidade de três camadas; (b) estrutura do tipo P3, com coordenação prismática trigonal e periodicidade de três camadas; (c) estrutura do tipo O2, com coordenação octaédrica e periodicidade de duas camadas; e (d) estrutura do tipo P2, com coordenação prismática trigonal e periodicidade de duas camadas. As letras A, B e C denotam posições relativas no empacotamento das camadas de oxigênio, ao passo que as cores indicam os diversos componentes da estrutura (Na - azul; metais de transição - verde; oxigênio - amarelo). (Fonte: [1]) 25
- Figura 3 – Representação esquemática dos caminhos de difusão de íons Na^+ em diferentes arquiteturas lamelares de óxidos de metais de transição, comparando estruturas do tipo P2, P3, O3 e O2. Observa-se que a coordenação prismática trigonal presente nas estruturas P favorece trajetórias de migração mais diretas entre sítios interlamelares, enquanto a coordenação octaédrica característica das estruturas O resulta em caminhos mais tortuosos. (Fonte: Adaptado de [2]) 27
- Figura 4 – Representação esquemática da estrutura cristalina do gelo hexagonal (ice Ih) pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, destacando elementos de simetria como plano espelho (m) e plano de deslizamento (c). (Fonte: Próprio autor) 29
- Figura 5 – Configuração eletrônica do íon de metal de transição (TM) e distorções octaédricas associadas. (a) Ocupação (t_{2g}^4) na matriz hospedeira, indicando dupla ocupação (doublon) e os valores ($S=1$) e ($L=1$). (e) Configuração (t_{2g}^3) para impureza substitucional, com ($S=3/2$) e ($L=0$). (b–d) Polarização orbital correspondente e geometrias resultantes: (b) octaedro achatado; (c–d) octaedros alongados. (Fonte: Adaptado de [3]) 33
- Figura 6 – Diagrama esquemático das etapas da síntese sol-gel utilizada nesse trabalho. (Fonte: Próprio autor) 44

Figura 7 – Representação esquemática do planejamento composto central (PCC) para dois fatores, mostrando os pontos fatoriais $(\pm 1, \pm 1)$, os pontos axiais $(\pm\sqrt{2}, 0)$ e $(0, \pm\sqrt{2})$, e o ponto central $(0, 0)$, em coordenadas codificadas das variáveis X_1 e X_2 . (Fonte: Próprio autor)	50
Figura 8 – Etapas da preparação da solução precursora e formação do gel na síntese sol-gel: (a) dissolução individual dos precursores em água destilada; (b) aumento de viscosidade da solução durante o aquecimento e início do processo de gelificação; (c) formação do gel espesso após a evolução da rede polimérica do sistema. (Fonte: Próprio autor)	58
Figura 9 – Perfis térmicos utilizados nas etapas de pré-calcinação e calcinação dos materiais sintetizados. O perfil de calcinação apresentado corresponde ao experimento 900-0, utilizado como referência para os demais tratamentos térmicos, nos quais apenas a temperatura final de calcinação foi variada conforme o planejamento experimental. (Fonte: Próprio autor)	61
Figura 10 – Esquema das etapas de preparação da mistura ativa e fabricação dos eletrodos, incluindo pesagem dos componentes, moagem da suspensão, deposição por laminação (doctor blade), secagem, corte dos discos e prensagem final seguida de secagem em alto vácuo. (Fonte: Próprio autor)	64
Figura 11 – Esquema da montagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios, em configuração de meia-célula, mostrando o eletrodo de trabalho (WE), o separador embebido em eletrólito e o contra-eletrodo/eletrodo de referência constituído por sódio metálico (CE/RE). (Fonte: Próprio autor)	65
Figura 12 – Difratogramas de raios X do material pré-calcinado e após calcinação a 750, 825 e 900 °C, todos com tempo de permanência de 1h, utilizados na etapa exploratória de determinação da temperatura de calcinação. O detalhe no canto superior mostra a comparação entre o difratograma da amostra calcinada a 900 °C e o padrão calculado a partir do arquivo cristalográfico de referência da fase $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. (Fonte: Próprio autor).	70
Figura 13 – Difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 900 °C por 1, 6 e 11h, utilizados na etapa exploratória de determinação do tempo de calcinação. Os pontos pretos indicam as posições dos reflexos característicos da fase $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. (Fonte: Próprio autor)	71

Figura 14 – Difractogramas de raios X das amostras obtidas na primeira (painel superior) e na segunda (painel inferior) baterias de síntese, mostrando a evolução das fases cristalinas em função da temperatura de calcinação e da porcentagem de Mo. Os símbolos indicam as reflexões características das fases $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{O3-NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, Mn_2FeO_4 , Na_2MoO_4 e MoO_3 . As cores na legenda são correspondentes aos dois painéis (Fonte: Próprio autor).	72
Figura 15 – Variação dos parâmetros de rede $a = b$ e c da fase P2, obtidos por refinamento de Rietveld, em função da porcentagem de molibdênio inserido nas amostras sintetizadas. (Fonte: Próprio autor)	74
Figura 16 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras 925-3 e 925-1, evidenciando diferenças na morfologia dos cristais formados. Observa-se, em ambas as amostras, a presença de partículas com aspecto lamelar, sendo a amostra 925-1 caracterizada por cristais com morfologia mais regular e contornos hexagonais mais bem definidos. (Fonte: Próprio autor).	75
Figura 17 – Painel esquerdo: evolução da capacidade específica em função do número de ciclos de carga/descarga para as amostras sintetizadas. Painel direito: relação entre a capacidade específica inicial e a retenção da capacidade específica após 8 ciclos, destacando diferentes agrupamentos de desempenho eletroquímico entre as amostras avaliadas (Fonte: Próprio autor).	77
Figura 18 – Superfície de resposta construída a partir da razão entre a capacidade específica inicial e a capacidade perdida ao longo da ciclagem, em função da temperatura de calcinação e da porcentagem de molibdênio inserido nas amostras sintetizadas (Fonte: Próprio autor).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre as interações os cátions metais de transição e os níveis d e efeito Jahn-Teller causado	35
Tabela 2 – Mecanismos de compensação de carga	38
Tabela 3 – Matriz experimental das sínteses realizadas	51
Tabela 4 – Parâmetros de rede e frações de fase obtidos por refinamento de Rietveld.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

P2	Estrutura lamelar do tipo P2
Na	Sódio
Li	Lítio
Na ⁺	Íon sódio
Li ⁺	Íon lítio
Mo	Molibdênio
O3	Estrutura lamelar do tipo O3
P3	Estrutura lamelar do tipo P3
O2	Estrutura lamelar do tipo O2
TM	Metal de transição
MO ₆	Octaedro formado por um metal de transição coordenado a seis átomos de oxigênio
t_{2g}	Conjunto de orbitais d de menor energia em campo cristalino octaédrico
e_g	Conjunto de orbitais d de maior energia em campo cristalino octaédrico
JT	Efeito Jahn-Teller
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
DRX	Difração de raios X
P6 ₃ /mmc	Grupo espacial hexagonal característico de estruturas lamelares
PCC	Planejamento composto central
d ⁰	Configuração eletrônica com subcamada d vazia
d ³	Configuração eletrônica com três elétrons na subcamada d
d ⁴	Configuração eletrônica com quatro elétrons na subcamada d
d ⁵	Configuração eletrônica com cinco elétrons na subcamada d
d ⁶	Configuração eletrônica com seis elétrons na subcamada d

M-O	Ligação metal–oxigênio
M-O-M	Ponte de ligação metal–oxigênio–metal
d ⁰	Configuração eletrônica com subcamada d vazia
d ³	Configuração eletrônica com três elétrons na subcamada d
d ⁴	Configuração eletrônica com quatro elétrons na subcamada d
d ⁵	Configuração eletrônica com cinco elétrons na subcamada d
d ⁶	Configuração eletrônica com seis elétrons na subcamada d
SEM	Scanning Electron Microscopy
OCV	Open Circuit Voltage
R	Linguagem de programação R
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
NMP	1-metil-2-pirrolidona
WE	Eletrodo de trabalho
CE/RE	Contra-eletrodo/eletrodo de referência
OCV	Potencial de circuito aberto
CP	Cronopotenciometria
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FEG	Emissor por efeito de campo.
Rietveld	Método de refinamento estrutural de Rietveld
R _p	Fator de perfil residual
R _{wp}	Fator de perfil residual ponderado
GOF	Goodness of fit

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	Óxidos Inorgânicos como materiais funcionais	19
2.1.1	Estrutura e propriedades gerais dos óxidos	19
2.1.2	Óxidos de metais de transição	20
2.2	Óxidos lamelares	23
2.2.1	Óxidos de estruturas lamelares	23
2.2.2	Óxidos lamelares do tipo P2	24
2.3	Fundamentos de cristalografia aplicados a óxidos lamelares . .	28
2.3.1	Redes cristalinas e sistemas cristalográficos	28
2.3.2	Célula unitária e planos cristalográficos	30
2.4	Poliedros de coordenação em óxidos lamelares	31
2.4.1	Distorções octaédricas	31
2.5	Efeito Jahn-Teller em sítios octaédricos	31
2.5.1	Fundamentos do efeito Jahn-Teller	31
2.5.2	Estados de oxidação e ocupação eletrônica	33
2.5.3	Relação entre estado de oxidação e intensidade do efeito Jahn-Teller .	34
2.5.4	Efeito Jahn-Teller local e cooperativo	35
2.6	Incorporação de metais de alta valência em óxidos lamelares .	36
2.6.1	Características de cátions de alta valência	36
2.6.2	Mecanismos de compensação de carga	37
2.6.3	Efeitos estruturais da substituição	39
2.7	Fundamentos do desempenho eletroquímico em óxidos lamelares	40
2.7.1	Processos de intercalação e deintercalação de íons	40
2.7.2	Capacidade específica em materiais de eletrodo	41
2.7.3	Ciclabilidade e estabilidade estrutural	42
2.8	Síntese Sol-Gel	43
2.8.1	Princípios gerais do método sol-gel	43
2.8.2	Papel dos agentes quelantes	44
2.8.3	Função do etilenoglicol	45
3	METODOLOGIA	47
3.1	Planejamento Experimental	47
3.1.1	Definição das variáveis do estudo	47
3.1.2	Planejamento fatorial 2 ² com repetição no ponto central	48

3.1.3	Planejamento composto central (PCC) de dois fatores e dois níveis adaptado	49
3.2	Escolha dos precursores e cálculo estequiométrico dos reagentes	51
3.2.1	Reagentes e agentes complexantes utilizados	51
3.2.2	Cálculo estequiométrico e implementação da rotina computacional . .	52
3.3	Síntese dos compostos	56
3.3.1	Procedimento de pesagem	56
3.3.2	Preparação da solução precursora	57
3.3.3	Formação do gel	58
3.3.4	Tratamento térmico: pré-calcinação	59
3.4	Estudos exploratórios de calcinação	59
3.4.1	Determinação da temperatura de calcinação	59
3.4.2	Determinação do tempo de calcinação	59
3.5	Calcinação final dos compostos	60
3.6	Técnicas de caracterização	61
3.6.1	Difração de raios X (DRX)	61
3.6.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
3.7	Preparação dos eletrodos	62
3.7.1	Preparação da mistura ativa	62
3.7.2	Confecção dos eletrodos	63
3.8	Caracterização eletroquímica	65
3.8.1	Montagem das células eletroquímicas	65
3.8.2	Ensaio eletroquímico	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	Caracterização estrutural por difração de raios X	68
4.2	Caracterização morfológica por microscopia eletrônica	74
4.3	Desempenho eletroquímico	76
5	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

A procura por tecnologias energéticas mais eficazes, acessíveis e sustentáveis tem colocado o armazenamento de energia como um dos tópicos mais importantes no estudo de materiais e dispositivos eletroquímicos. Nesse contexto, as baterias recarregáveis desempenham um papel fundamental, pois possibilitam o armazenamento e o uso controlado de energia elétrica em diversas escalas de aplicação. Apesar de as baterias de íons de lítio dominarem grande parte do mercado, as limitações relacionadas ao custo, à disponibilidade geográfica restrita de alguns de seus componentes e às questões ambientais relacionadas à extração e ao processamento desses materiais impulsionam a pesquisa por sistemas alternativos que utilizem elementos mais abundantes e acessíveis [1] [2] [3] [4].

As baterias de íons de sódio vêm ganhando destaque como uma opção promissora em relação às baterias de íons de lítio, especialmente em aplicações de grande escala e estacionárias, onde o custo e a disponibilidade dos materiais são fatores determinantes [1]. O sódio possui alta disponibilidade natural, extensa distribuição geográfica e custo relativo mais baixo, o que o torna atraente para a criação de sistemas eletroquímicos mais rentáveis [1]. Entretanto, a maior massa e o maior raio iônico do Na^+ em relação ao Li^+ trazem desafios extras à difusão iônica, à estabilidade estrutural dos eletrodos e à reversibilidade dos processos de intercalação e deintercalação. Isso demanda a pesquisa de materiais catódicos que sejam estruturalmente adaptados para lidar com esse tipo de portador de carga [5].

Entre os materiais catódicos analisados para baterias de íons de sódio, os óxidos lamelares de metais de transição se destacam por sua alta versatilidade estrutural e pela capacidade de acomodar íons Na^+ de forma reversível nas regiões interlamelares. Em particular, os compostos do tipo P2 se destacam por oferecer uma coordenação prismática trigonal para os cátions de sódio, o que facilita caminhos de difusão mais eficientes e, como resultado, uma boa resposta eletroquímica. Assim, o sistema $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ tem despertado bastante interesse por ser composto por elementos relativamente abundantes e por oferecer uma combinação atrativa de capacidade específica e estrutura lamelar estável em uma faixa significativa de operação eletroquímica [6].

Apesar dessas características, o sistema $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ainda possui limitações significativas, principalmente em relação à estabilidade estrutural durante a ciclagem e à retenção de capacidade ao longo do uso eletroquímico. Essas restrições estão ligadas a processos como rearranjos estruturais, sensibilidade às condições de síntese e possíveis instabilidades locais vinculadas ao ambiente eletrônico dos metais de transição [7]. Nesse cenário, a dopagem como modificação composicional se apresenta como uma abordagem promissora para alterar a estrutura cristalina, ajustar os mecanismos de compensação de

carga e diminuir as instabilidades relacionadas ao material base. Entre os possíveis dopantes, o molibdênio tem chamado a atenção devido à sua elevada valência e à capacidade de influenciar a modulação estrutural e eletrônica de óxidos lamelares de metais de transição.

A rota sol-gel se destaca como uma opção especialmente apropriada para a síntese de óxidos lamelares multicomponentes, pois oferece um controle estequiométrico mais preciso, maior homogeneidade química em escala molecular e reduz as limitações difusionais durante a formação da fase cristalina. Essas características, fazem desse método particularmente interessante para o estudo de sistemas dopados, em que pequenas alterações na composição podem ter um impacto considerável na estrutura cristalina, na formação de fases secundárias e no desempenho eletroquímico final.

Desta forma, o objetivo deste estudo foi sintetizar e caracterizar o sistema $\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_y\text{O}_2$ utilizando a rota sol-gel, analisando o efeito da dopagem com molibdênio e das condições de calcinação em relação à formação de fase, morfologia e desempenho eletroquímico dos materiais produzidos. Para isso, foram empregados estudos exploratórios de temperatura e tempo de calcinação, planejamento experimental para avaliação das variáveis de síntese, caracterização estrutural por difração de raios X, análise morfológica por microscopia eletrônica e ensaios eletroquímicos em configuração de meia-célula, com o propósito de compreender de que modo a adição de Mo afeta a estabilidade da fase P2 e a resposta funcional do sistema.

Portanto, este trabalho busca agregar à comunidade científica uma análise sistemática sobre o papel da dopagem com molibdênio em um óxido lamelar do tipo P2 baseado em sódio, ferro e manganês, correlacionando parâmetros de síntese, formação de fases, morfologia e desempenho eletroquímico. Essa abordagem permite ampliar a compreensão dos mecanismos pelos quais cátions de alta valência podem modificar a estabilidade da rede cristalina e a ciclabilidade de materiais catódicos para baterias de íons de sódio. Além da contribuição científica para a área de materiais funcionais e dispositivos eletroquímicos, o estudo também se relaciona com demandas tecnológicas e sociais mais amplas, uma vez que o desenvolvimento de baterias baseadas em elementos mais abundantes e de menor custo pode favorecer soluções de armazenamento de energia mais sustentáveis e acessíveis.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo fornece a base teórica necessária para compreender os principais aspectos estruturais, eletrônicos e eletroquímicos do sistema em estudo. Primeiramente, abordam-se conceitos gerais a respeito de óxidos inorgânicos e óxidos de metais de transição, focando nas estruturas lamelares do tipo P2, que formam a matriz hospedeira objeto deste estudo. A seguir, discutem-se tópicos como cristalografia, poliedros de coordenação, efeito Jahn-Teller, incorporação de cátions de alta valência e mecanismos de compensação de carga. Esses tópicos fornecem a base para entender como a dopagem com molibdênio afeta a fase $\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_x\text{O}_2$. Por fim, são apresentados os fundamentos do desempenho eletroquímico desses materiais e os princípios da rota sol-gel, estabelecendo o suporte conceitual para as escolhas metodológicas e para a discussão dos resultados obtidos.

2.1 Óxidos Inorgânicos como materiais funcionais

2.1.1 Estrutura e propriedades gerais dos óxidos

Os óxidos inorgânicos caracterizam-se por apresentar ligações químicas majoritariamente covalentes e iônicas [8], com maior ocorrência da ligação iônica nos óxidos sólidos à temperatura ambiente [9], podendo também haver a ocorrência de mais de um tipo de ligação em um único composto [10]. Esse caráter híbrido distingue os óxidos, tanto de sólidos predominantemente iônicos, como os Haletos alcalinos, quanto dos materiais metálicos [11][12]. Como consequência dessa combinação de interações, os óxidos exibem uma elevada flexibilidade estrutural, sendo assim capazes de estabilizar uma ampla variedade de estruturas cristalinas, coordenações locais e distorções geométricas [13]. Essa diversidade estrutural constitui a principal base para a versatilidade funcional desses materiais [14][15][16].

A característica de elevada flexibilidade estrutural dos óxidos inorgânicos decorre da capacidade da rede cristalina de acomodar diferentes espécies catiônicas, como variações de raio iônico e múltiplos estados de oxidação. Essa adaptabilidade permite a formação de distorções estruturais, como vacâncias e substituições isomórficas¹, sem comprometer a estabilidade global do material [17]. Esses materiais conferem também, devido principalmente a forte interação dos cátions com a sub-rede de oxigênio, uma elevada estabilidade térmica e química, possibilitando a obtenção de fases cristalinas estáveis em amplas faixas de composição [18]. Como resultado, os óxidos constituem uma plataforma

¹ “Isomórfico” vem de iso (igual) + morphé (forma). Ou seja, estas substituições de átomos (geralmente cátions) dentro da rede cristalina não mudam o tipo de estrutura do cristal.

particularmente adequada para estratégias de dopagem e engenharia estrutural [16].

Existe uma relação direta e sensível entre a estrutura cristalina e as propriedades físicas e químicas do material óxido, de modo que pequenas variações estruturais podem resultar em alterações significativas de seu comportamento funcional [16] [9] [15] [19]. Modificações sutis na geometria local dos sítios cristalográficos, na ocupação eletrônica dos cátions ou na conectividade entre poliedros alteram a distribuição de cargas, a sobreposição orbital e as interações eletrônicas no sólido [11] [8]. Como consequência, propriedades elétricas, ópticas, eletroquímicas e magnéticas podem ser moduladas de forma controlada por meio de ajustes estruturais e composicionais [9]. Essa forte interdependência entre estrutura e propriedade constitui a base para a engenharia funcional de óxidos, permitindo a otimização de seu desempenho a partir do controle da organização atômica do material [19] [16].

Nos óxidos inorgânicos, os átomos de oxigênio formam uma sub-rede contínua que atua como a espinha dorsal da estrutura cristalina, definindo a geometria local e a conectividade entre os sítios catiônicos [18]. Uma representação dessa subestrutura pode ser conferida na Figura 1. Na figura, é possível conferir três óxidos distintos, retratados por simplificações esquemáticas de sua estrutura cristalina. As representações exibem os átomos indicados por esferas na estrutura e, destas, as vermelhas indicam os oxigênios da estrutura, sendo possível notar uma sub-rede formada por esses átomos. Essa sub-rede aniônica é responsável por coordenar os cátions metálicos, estabelecendo ambientes geométricos específicos que determinam as distâncias interatômicas, os ângulos de ligação e a simetria local dos sítios cristalográficos [20]. Além de seu papel estrutural, o oxigênio exerce influência direta sobre a estabilidade eletrônica do material, uma vez que a interação entre os orbitais do oxigênio e dos cátions controla a distribuição de cargas e o acoplamento eletrônico no sólido [21]. Dessa forma, variações na disposição da sub-rede de oxigênio ou na coordenação catiônica podem alterar significativamente o ambiente eletrônico local, criando as condições para distorções estruturais e reorganizações eletrônicas que se manifestam nas propriedades funcionais dos óxidos [14][21][22].

2.1.2 Óxidos de metais de transição

Ao final da seção anterior, discutiu-se como a estrutura cristalina dos óxidos inorgânicos e a presença de defeitos, substituições catiônicas e variações locais de coordenação desempenham um papel central na modulação de suas propriedades funcionais [15][9]. A partir da exposição fundamental dos efeitos causados por alterações na estrutura base de um composto, podemos constatar que pequenas alterações estruturais podem resultar em mudanças expressivas nas respostas elétricas, ópticas, eletroquímicas e magnéticas desses materiais. No entanto, tais comportamentos macroscópicos não emergem de forma isolada, mas são consequência direta das interações atômicas fundamentais que sustentam

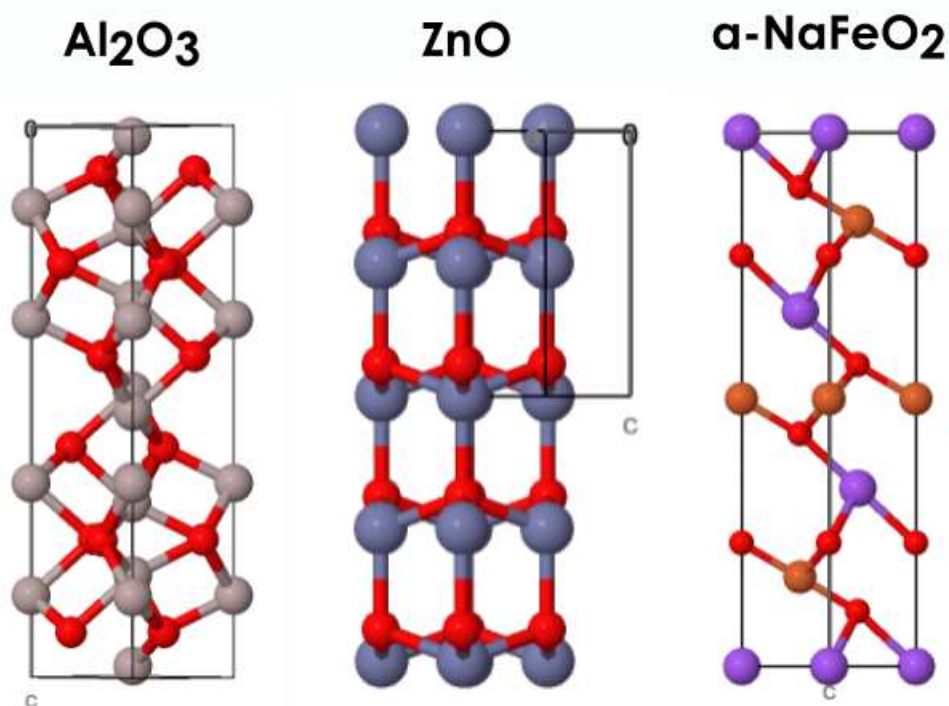


Figura 1 – Estruturas cristalinas do Al_2O_3 , ZnO e $\alpha\text{-NaFeO}_2$, obtidas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e renderizadas pelo autor. (Fonte: Inorganic Crystal Structure Database)

a rede cristalina. Nesse contexto, a natureza das ligações químicas entre cátions metálicos e ânions oxigênio constitui o elemento-chave para compreender tanto a estabilidade estrutural quanto a ampla diversidade de propriedades observadas nos óxidos [8][10][22], motivando uma análise mais detalhada dessas interações no que se segue.

As ligações químicas presentes nos óxidos de metais de transição apresentam, em geral, um caráter misto iônico-covalente, resultante da interação entre cátions metálicos e ânions oxigênio, cuja elevada eletronegatividade favorece a transferência parcial de carga, enquanto a sobreposição orbital contribui para a formação de ligações direcionais [23] [8]. Esse caráter híbrido distingue os óxidos tanto de materiais puramente iônicos, como haletos alcalinos [11], quanto de sólidos metálicos, nos quais os elétrons são mais deslocados. A contribuição covalente das ligações M-O está associada à hibridização entre os orbitais d dos metais de transição e os orbitais p do oxigênio, influenciando diretamente a largura de banda, a mobilidade eletrônica e a resposta óptica do material [24]. Em sistemas como Al_2O_3 , FeO e TiO_2 , essa natureza mista das ligações é responsável pela elevada estabilidade estrutural, pela diversidade de fases cristalinas possíveis e pela sensibilidade das propriedades físicas a variações na composição, defeitos ou estados de oxidação[25]. Assim, o caráter iônico-covalente das ligações M-O constitui um elemento central para a

compreensão do comportamento funcional desses óxidos [23] [8] [10].

A alta flexibilidade estrutural dos óxidos de metais de transição resulta da combinação do caráter parcialmente iônico das ligações M-O com a organização compacta da sub-rede aniônica de oxigênio, em que as interações eletrostáticas de longo alcance predominam na estabilidade cristalina [26]. Nessas circunstâncias, a energia de rede demonstra baixa sensibilidade a distúrbios locais, o que possibilita que a estrutura absorva substituições catiônicas, variações no raio iônico ou alterações no estado de oxidação sem comprometer a estabilidade global, desde que o equilíbrio de carga e coordenação seja preservado [27]. Essas adaptações acontecem por meio de ajustes nas distâncias de ligação, distorções nos poliedros MO_6 , criação de defeitos, como vacâncias aniônicas, ou redistribuição eletrônica, processos que demandam um custo energético relativamente baixo em redes baseadas em oxigênio [28] [29]. O estado estrutural resultante reflete o equilíbrio entre as contribuições eletrostáticas, elásticas e eletrônicas, permitindo que tensões locais sejam aliviadas por meio de rotações poliedrais, deslocamentos cooperativos ou mudanças na simetria [30]. Essa tolerância estrutural justifica a extensa formação de soluções sólidas e a estabilidade de configurações desordenadas ou metaestáveis, desempenhando um papel crucial na modulação das propriedades funcionais [31] [32]. Isso ocorre porque pequenas alterações na geometria local afetam diretamente o campo cristalino, a sobreposição orbital e a estrutura eletrônica, elementos que embasam a discussão subsequente sobre coordenação octaédrica, distorções e fenômenos como o Jahn-Teller [33] [34].

A flexibilidade estrutural dos óxidos de metais de transição também se evidencia na facilidade com que se formam defeitos cristalinos e substituições isomórficas, componentes essenciais na modulação de suas características [35]. Vacâncias e interstícios, que aparecem como resposta termodinâmica às condições de síntese ou à necessidade de manter o equilíbrio eletroquímico da rede, são os defeitos pontuais mais significativos [36]. Ademais, a substituição de cátions por espécies de tamanho e carga semelhantes pode ocorrer de maneira isovalente, mantendo o equilíbrio de carga global e gerando principalmente tensões elásticas locais [37]. Por outro lado, isso pode ocorrer de forma heterovalente, quando há diferença de valência e a estrutura precisa ativar mecanismos de compensação, como a criação de vacâncias aniônicas/catiônicas, mudança do estado de oxidação de íons vizinhos ou redistribuição eletrônica, para preservar a neutralidade [38]. Esses processos causam perturbações na simetria local, alteram distâncias e ângulos de ligação e afetam a distribuição da densidade eletrônica. Isso tem um impacto direto no campo cristalino, na mobilidade dos portadores e na estabilidade de fases específicas [39] [40]. Assim, defeitos e substituições não devem ser considerados apenas como falhas estruturais, mas como elementos essenciais que regulam as propriedades eletrônicas, ópticas e eletroquímicas [41]. Isso é especialmente importante em óxidos lamelares dopados, nos quais a incorporação de cátions de valência diferente desempenha um papel crucial na evolução estrutural e funcional do material [42][29][25].

2.2 Óxidos lamelares

2.2.1 Óxidos de estruturas lamelares

Em várias classes de óxidos de metais de transição, a estrutura pode apresentar configurações lamelares, nas quais as unidades cristalinas se organizam em camadas empilhadas em uma direção predominante [4] [1]. Nesses materiais, a rede cristalina exibe uma anisotropia estrutural significativa, com intensas interações químicas ao longo dos planos e interações relativamente mais fracas entre eles. Isso leva a propriedades físicas que variam conforme a orientação cristalográfica [43]. Essa estrutura em camadas proporciona uma grande flexibilidade funcional, possibilitando a inserção de espécies químicas em áreas interlamelares e tornando mais simples processos como a difusão iônica e a modulação eletrônica. Como resultado, óxidos lamelares têm sido amplamente estudados para uso em dispositivos eletroquímicos, sistemas catalíticos e eletrônicos, estabelecendo-se como uma família estrutural importante para o desenvolvimento de materiais funcionais avançados [5].

A formação de estruturas lamelares em óxidos de metais de transição está fortemente ligada à disposição da sub-rede aniônica e às condições de estabilidade energética determinadas pelas interações entre cátions e oxigênio [44]. Em várias situações, o empacotamento quase compacto dos ânions de oxigênio define o arranjo geométrico no qual os cátions metálicos ocupam posições de coordenação específicas, geralmente octaédricas, resultando em planos bidimensionais energeticamente estáveis [45] [46]. A lamellaridade surge como consequência da minimização simultânea da energia eletrostática, tensões elásticas e contribuições covalentes das ligações M-O, favorecendo configurações em que as unidades de coordenação se organizam em camadas estruturais claramente definidas [47]. Além disso, a dimensionalidade eletrônica relacionada à hibridização orbital nessas camadas ajuda a estabilizar o empilhamento anisotrópico, fortalecendo as interações intraplanares em comparação com as interplanares. Assim, a arquitetura lamelar não é apenas uma propriedade geométrica, mas também a expressão de um equilíbrio físico-químico complexo que envolve o empacotamento aniônico, a coordenação catiônica e a distribuição eletrônica no sólido cristalino [48] [49].

A disposição interna das estruturas lamelares é determinada pela ligação periódica entre poliedros, com coordenação geralmente octaédrica, que se estende ao longo dos planos cristalográficos, criando camadas estruturais contínuas. Nessas camadas, os poliedros podem dividir arestas ou faces, formando redes bidimensionais coesas [50]. Além disso, o empilhamento sucessivo dessas folhas cria regiões interlamelares com menor densidade eletrônica e maior liberdade estrutural [43][wang. Íons móveis, como cátions alcalinos, costumam estar presentes nessas regiões, e sua presença e dinâmica afetam diretamente as propriedades de transporte de carga e massa [26]. A alternância entre camadas den-

samente coordenadas e espaços interlamelares proporciona ao material uma estrutura hierárquica, permitindo que processos estruturais e difusivos ocorram de maneira anisotrópica. Isso é essencial para o desempenho de óxidos lamelares em aplicações energéticas e eletroquímicas [1] [5].

A organização lamelar tem um impacto direto nas propriedades físicas e químicas desses materiais, pois a anisotropia estrutural introduz mecanismos específicos de resposta a estímulos externos [44] [43]. A existência de planos estruturalmente sólidos, juntamente com regiões interlamelares mais flexíveis, facilita a difusão direcional de espécies iônicas e possibilita variações reversíveis nos parâmetros de rede durante os processos de intercalação e desintercalação eletroquímica [26]. Essa capacidade de acomodação estrutural contribui para a estabilidade cíclica, ao mesmo tempo em que torna o sistema sensível a modificações composicionais, como dopagem heterovalente ou geração de defeitos, que podem alterar distâncias interatômicas, distribuição eletrônica e campos cristalinos locais [1][29]. Como resultado, características como condutividade, resposta óptica, comportamento magnético e desempenho eletroquímico tornam-se altamente dependentes da organização lamelar. Isso destaca a importância de entender a relação entre a arquitetura estrutural e a funcionalidade para o desenvolvimento e a otimização de materiais baseados em óxidos em camadas [44][14].

A Figura 2 ilustra esquematicamente a classificação estrutural de óxidos lamelares, mostrando diversas combinações de coordenação dos cátions interlamelares, bem como sequências de empilhamento das camadas aniônicas. Estruturas como O3 (painel a) exibem coordenação octaédrica para os cátions alcalinos, com empilhamento periódico em três camadas, caracterizado por sequências do tipo ABC na direção cristalográfica perpendicular às lamelas. Por outro lado, as estruturas P3 (painel b) preservam a periodicidade em três camadas, porém se distinguem pela coordenação prismática trigonal desses cátions. Alterações adicionais no empilhamento podem levar à formação de estruturas como O2 (painel c) e P2 (painel d), que se caracterizam por uma periodicidade de duas camadas e sequências alternadas, como AB–BA, evidenciando deslocamentos relativos entre as folhas estruturais. Além disso, a figura mostra a alternância entre planos formados por octaedros de metais de transição e regiões interlamelares ocupadas por íons de sódio, ressaltando que variações geométricas sutis no empilhamento e na coordenação local são suficientes para determinar a nomenclatura estrutural utilizada [1]. Essa representação oferece a base cristalográfica necessária para uma análise aprofundada das propriedades específicas dos óxidos do tipo P2 estudados neste trabalho.

2.2.2 Óxidos lamelares do tipo P2

Dentre as diversas arquiteturas lamelares apresentadas para óxidos com metais de transição, as estruturas do tipo P2 se destacam pela sua estabilidade e importância em

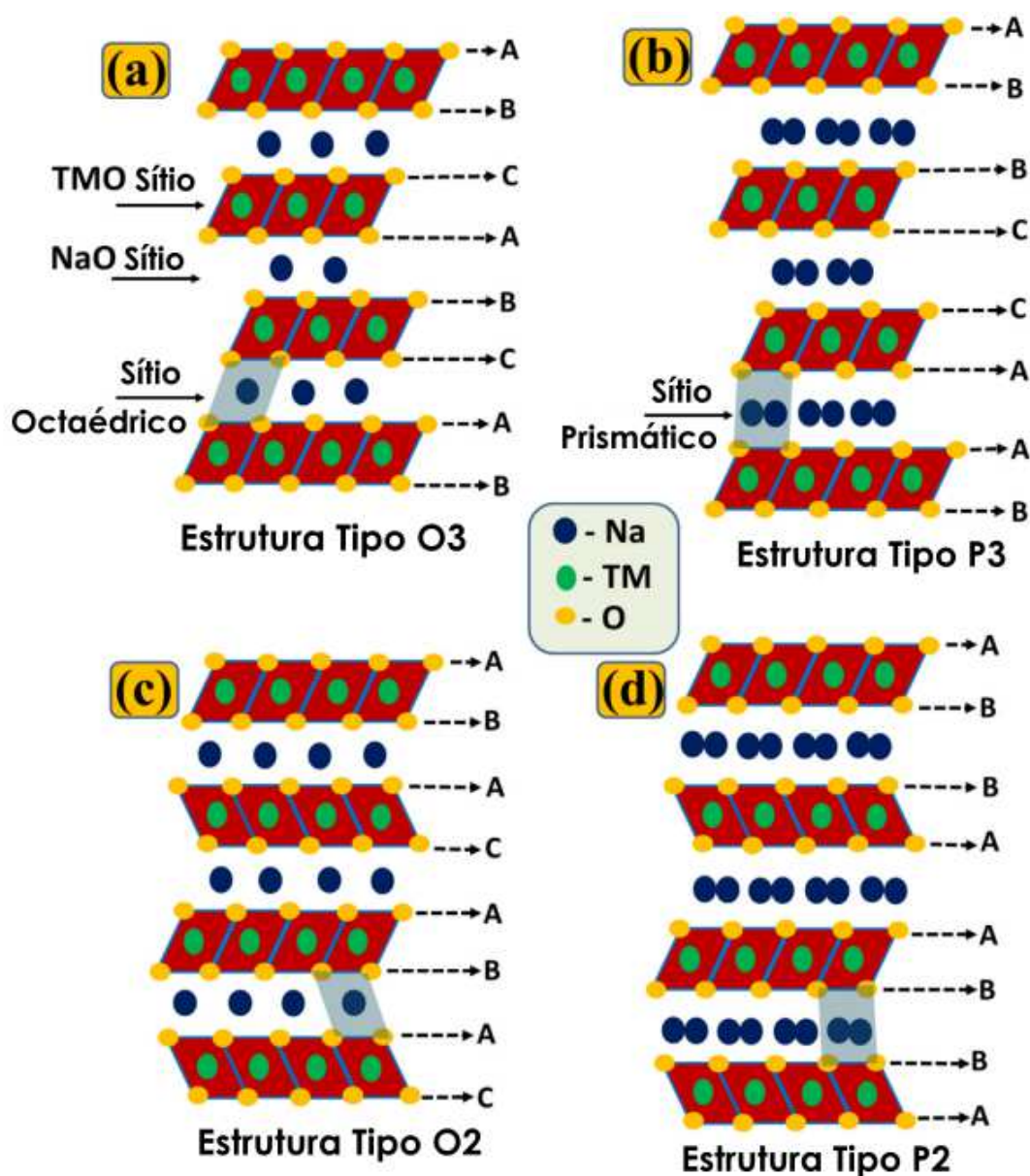


Figura 2 – Representação esquemática das principais arquiteturas estruturais de óxidos lamelares com metais de transição, enfatizando a coordenação dos cátions interlamelares e as sequências de empilhamento das camadas aniônicas: (a) estrutura do tipo O3, com coordenação octaédrica e periodicidade de três camadas; (b) estrutura do tipo P3, com coordenação prismática trigonal e periodicidade de três camadas; (c) estrutura do tipo O2, com coordenação octaédrica e periodicidade de duas camadas; e (d) estrutura do tipo P2, com coordenação prismática trigonal e periodicidade de duas camadas. As letras A, B e C denotam posições relativas no empacotamento das camadas de oxigênio, ao passo que as cores indicam os diversos componentes da estrutura (Na - azul; metais de transição - verde; oxigênio - amarelo). (Fonte: [1])

aplicações eletroquímicas [1] [7]. Nesses materiais, os cátions alcalinos ocupam posições de coordenação prismática trigonal, formadas entre camadas adjacentes de octaedros MO_6 [6]. A periodicidade estrutural na direção perpendicular às lamelas é determinada pelo empilhamento de duas camadas [51]. Essa configuração leva a uma rede anisotrópica, onde planos estruturalmente resistentes coexistem com áreas interlamelares que facilitam a mobilidade iônica [52]. Essa característica é especialmente investigada em sistemas que utilizam íons de sódio [7]. Como resultado, compostos com estrutura P2 têm sido extensivamente estudados como materiais ativos em dispositivos de armazenamento de energia [53][54], levando a análises minuciosas de sua organização cristalográfica e de sua resposta a alterações composicionais, como as investigadas neste trabalho.

Do ponto de vista cristalográfico, os óxidos lamelares do tipo P2 são geralmente representados por uma sub-rede aniônica que se assemelha ao empacotamento compacto [6]. Nessa sub-rede, camadas de octaedros MO_6 , compostas por metais de transição, compartilham arestas e se dispõem em folhas bidimensionais contínuas [1]. O empilhamento dessas camadas ocorre de forma periódica em duas sequências, geralmente representadas por arranjos do tipo AB–BA, o que indica deslocamentos relativos entre os planos de oxigênio adjacentes [2]. Os sítios prismáticos trigonais, que são ocupados pelos cátions alcalinos, estão situados entre essas folhas estruturais, e a configuração do empilhamento aniônico determina sua geometria de coordenação [6] [1]. Estruturas dessa classe geralmente apresentam simetrias hexagonais, sendo frequentemente representadas pelo grupo espacial $P6_3/mmc$ [55] [56]. Nesse caso, parâmetros como distâncias interlamelares, ângulos de ligação e ocupação catiônica têm um impacto direto na estabilidade estrutural e no comportamento funcional do material [57][2] [58]. Entender esses aspectos cristalográficos fornece a base necessária para analisar fenômenos dinâmicos, como o transporte iônico, que resultam dessa organização estrutural[59] [60].

A organização cristalográfica típica das estruturas P2 tem um impacto direto nos mecanismos de transporte iônico, especialmente na migração de íons de sódio pelas regiões interlamelares [61]. A coordenação trigonal prismática e a conectividade entre os sítios disponíveis criam caminhos de difusão energeticamente vantajosos ao longo dos planos estruturais, o que favorece a mobilidade anisotrópica e reduz as barreiras de migração em comparação com estruturas nas quais os cátions ocupam sítios octaédricos [62][63]. Como mostrado na Figura 3, as trajetórias de difusão em materiais do tipo P2 têm geometrias mais diretas entre os sítios adjacentes. Em contrapartida, arquiteturas como O3 ou O2 tendem a apresentar trajetórias mais complexas devido à diferente coordenação local e organização das camadas. Essa variação estrutural afeta diretamente características como condutividade iônica, cinética eletroquímica e estabilidade de ciclabilidade, o que justifica o interesse contínuo em materiais P2 para uso em baterias de íons de sódio. Assim, a conexão entre a geometria local, o empilhamento lamelar e o transporte iônico é fundamental para entender o desempenho funcional desses sistemas.

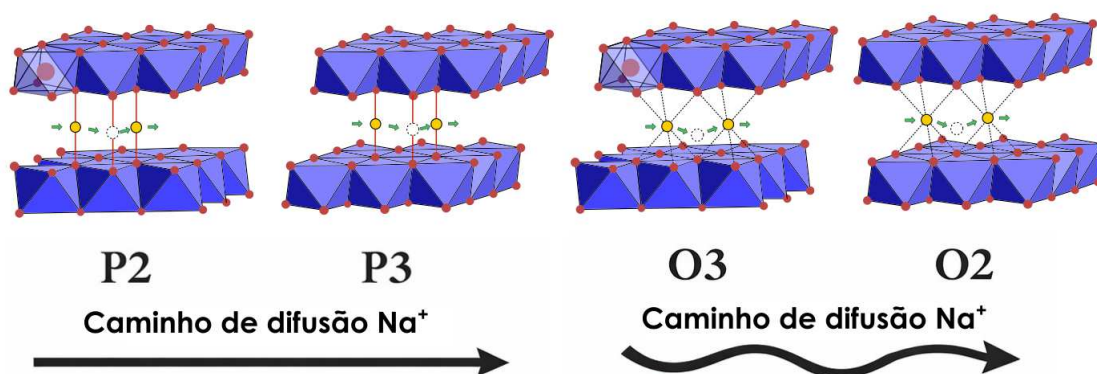


Figura 3 – Representação esquemática dos caminhos de difusão de íons Na^+ em diferentes arquiteturas lamelares de óxidos de metais de transição, comparando estruturas do tipo P2, P3, O3 e O2. Observa-se que a coordenação prismática trigonal presente nas estruturas P favorece trajetórias de migração mais diretas entre sítios interlamelares, enquanto a coordenação octaédrica característica das estruturas O resulta em caminhos mais tortuosos. (Fonte: Adaptado de [2])

Embora haja benefícios relacionados à mobilidade iônica e à estabilidade estrutural global, os materiais com arquitetura P2 demonstram sensibilidade considerável a mudanças na composição e às condições operacionais exigidas durante os processos eletroquímicos [64]. A adição ou remoção de íons sódio pode levar a mudanças na ocupação dos sítios interlamelares, resultando na criação de vacâncias e modificações nas interações eletrostáticas entre camadas adjacentes [65] [1]. Essas perturbações podem causar distorções locais nos poliedros de coordenação, alterações nos parâmetros de rede ou até mudanças estruturais entre diferentes arranjos lamelares [66] [67], dependendo do nível de desintercalação e das propriedades eletrônicas dos metais de transição envolvidos [68]. Ademais, a redistribuição de carga relacionada à oxidação ou redução catiônica ajuda a ajustar a configuração eletrônica local, afetando a estabilidade da rede cristalina durante o ciclo eletroquímico [69]. Entender essa sensibilidade estrutural é essencial para a criação de materiais mais estáveis, direcionando técnicas de modificação composicional que possam reduzir instabilidades e manter o desempenho funcional durante o uso [70] [67] [71].

Levando em conta essa sensibilidade estrutural, estratégias de engenharia composicional baseadas em substituições catiônicas têm sido amplamente estudadas para alterar características e melhorar a estabilidade de óxidos lamelares do tipo P2[72]. A inclusão de elementos de maior valência no lugar de metais de transição pode modificar a distribuição eletrônica local, induzir mecanismos de compensação de carga e impactar parâmetros estruturais, como as distâncias interatômicas e a rigidez da rede. Esses efeitos podem resultar na estabilização de fases específicas, diminuição de transições estruturais inde-

sejadas e modulação do comportamento eletroquímico, incluindo capacidade reversível e ciclabilidade [73].

2.3 Fundamentos de cristalografia aplicados a óxidos lamelares

2.3.1 Redes cristalinas e sistemas cristalográficos

O conceito de rede cristalina, que ilustra a repetição periódica tridimensional de unidades estruturais no espaço, é a base para a descrição estrutural de sólidos cristalinos[74][75]. Nos materiais cristalinos, os átomos ou grupos de átomos se organizam de acordo com padrões geométricos regulares, que podem ser representados por pontos equivalentes dispostos em uma rede ideal [76]. Para reconstruir a estrutura real, associa-se a essa rede uma base atômica específica. Essa formalização possibilita a representação da estrutura do sólido por meio de parâmetros geométricos claramente definidos, como vetores de translação e simetria espacial [74], formando a linguagem essencial para a análise estrutural na ciência dos materiais [77]. No âmbito dos óxidos lamelares, entender essa periodicidade é especialmente importante, pois serve como fundamento para interpretar propriedades anisotrópicas, descrever arranjos estruturais complexos e correlacionar observações experimentais, principalmente as obtidas por meio de técnicas de difração, com a organização atômica do material [62] [78].

Para descrever completamente uma estrutura cristalina, é necessário não apenas definir a rede de Bravais, mas também levar em conta os elementos de simetria que caracterizam a periodicidade do arranjo atômico [79]. Esses elementos englobam rotações, reflexões, inversões e combinações dessas operações com translações, como eixos helicoidais e planos de deslizamento [80]. Os grupos espaciais, que representam a forma mais completa de classificar a simetria tridimensional dos cristais, são gerados pela combinação sistemática dessas operações, resultando em 230 possibilidades diferentes [81]. Esses grupos são representados com frequência pela notação de Hermann–Mauguin, que codifica informações sobre o tipo de rede, eixos de simetria e outros elementos estruturais importantes [82]. Um dos grupos notáveis é o $P6_3/mmc$, do sistema hexagonal, geralmente ligado a estruturas com camadas empilhadas de forma ordenada [83]. Essa característica é comum em vários óxidos lamelares e materiais relacionados, e sua compreensão é essencial para analisar as propriedades estruturais e funcionais desses compostos [84]. A Figura 4, como exemplo, mostra a estrutura organizacional do gelo hexagonal (ice Ih), caracterizada pelo grupo espacial $P6_3/mmc$. Essa representação destaca elementos distintivos dessa simetria, como planos de reflexão e planos de deslizamento relacionados ao empilhamento ao longo do eixo cristalográfico c , reforçando a inclusão desse grupo espacial no sistema hexagonal.

Os grupos espaciais, que combinam operações pontuais de simetria com translações

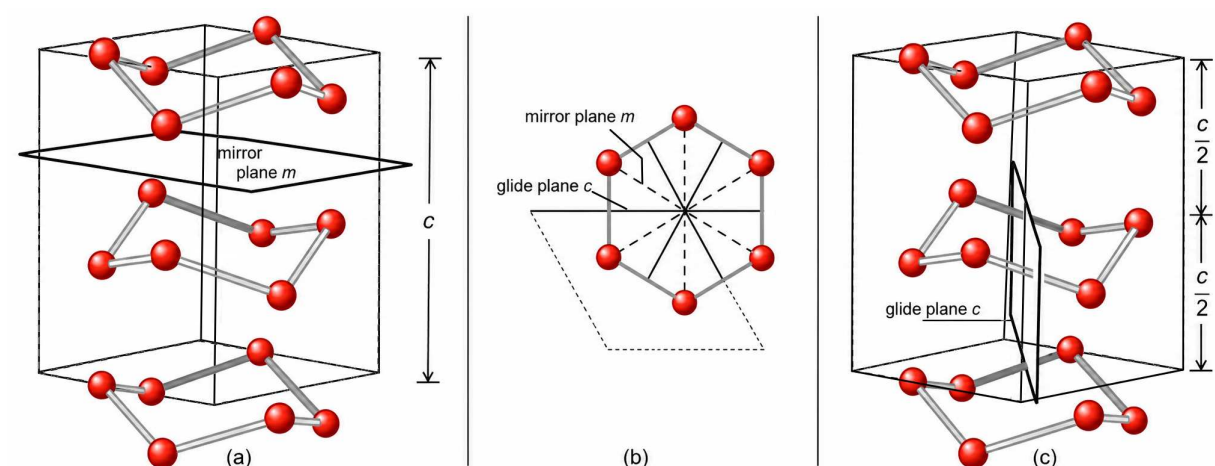


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura cristalina do gelo hexagonal (ice Ih) pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, destacando elementos de simetria como plano espelho (m) e plano de deslizamento (c). (Fonte: Próprio autor)

da rede, formalizam a descrição completa da simetria cristalina em sólidos periódicos [85]. Essa metodologia é especialmente importante nos óxidos lamelares, já que pequenas mudanças no empilhamento das camadas ou na ocupação dos sítios interlamelares podem levar a modificações no grupo espacial, mesmo que a topologia estrutural geral permaneça inalterada [86]. Estruturas geralmente ligadas à família hexagonal, como as descritas pelo grupo espacial $P6_3/mmc$, ilustram essa sensibilidade: planos de espelho, eixos helicoidais e planos de deslizamento controlam a repetição periódica dos octaedros MO_6 ao longo do eixo c [87], definindo tanto a forma dos canais interlamelares quanto a conectividade tridimensional da rede [88]. Dessa forma, a determinação e análise do grupo espacial não só classificam a estrutura cristalina, como também oferecem informações diretas sobre possíveis trajetórias de difusão iônica, estabilidade estrutural e comportamento eletrônico do material [89].

A partir de uma perspectiva prática, a análise cristalográfica fundamentada em simetria e grupos espaciais é uma ferramenta essencial para interpretar dados experimentais e entender as propriedades funcionais dos óxidos lamelares [77]. Técnicas como a difração de raios X possibilitam a determinação de parâmetros de rede, posições atômicas e ocupações de sítio, dados que estão diretamente relacionados à simetria adotada no refinamento estrutural. Em sistemas com metais de transição, mudanças no estado de oxidação, distorções dos octaedros MO_6 ou processos de dopagem podem levar a reduções de simetria, desordem catiônica ou alterações no empilhamento [90], o que se reflete em modificações detectáveis nos padrões de difratometria [91]. Essas alterações estruturais estão fortemente ligadas a características como mobilidade iônica, estabilidade eletroquímica e resposta eletrônica [92]. Isso demonstra que a cristalografia não é apenas uma ferramenta descritiva, mas um elo essencial entre a estrutura atômica e o desempenho funcional [77].

Esse aspecto é particularmente importante para a análise dos materiais estudados neste trabalho.

2.3.2 Célula unitária e planos cristalográficos

Para descrever completamente um cristal, é necessário definir sua célula unitária, que é o menor volume capaz de reproduzir toda a rede cristalina por meio de translações periódicas no espaço [74][9]. Essa célula é definida pelos parâmetros de rede a , b , c e pelos ângulos α , β , γ , que variam de acordo com o sistema cristalográfico em questão [80]. Em materiais lamelares com simetria hexagonal, como os óxidos de metais de transição, a célula unitária espelha diretamente a anisotropia estrutural do empilhamento de camadas [77] [74]. Nesse caso, o parâmetro c está ligado à distância interlamelar, enquanto os parâmetros no plano basal estão associados à disposição dos poliedros de coordenação [7]. Assim, a célula unitária não só representa a periodicidade geométrica do cristal, como também oferece dados essenciais sobre distâncias interatômicas, volumes estruturais e possíveis alterações causadas por dopagem ou defeitos [85] [29] [36].

O crescimento de cristais raramente acontece de forma isotrópica, sendo geralmente determinado pelas variações na energia superficial entre diferentes planos cristalográficos [93]. Cada face do cristal possui uma densidade atômica e uma configuração de ligações únicas, o que gera diferentes energias livres relacionadas à sua formação e estabilidade. Durante o crescimento, superfícies de maior energia são consumidas rapidamente, ao passo que superfícies de menor energia tendem a crescer de forma mais lenta e se tornam mais evidentes na morfologia final [94]. Esse processo leva à formação de formas anisotrópicas e está diretamente vinculado às condições de síntese, como temperatura, supersaturação, difusão de espécies e presença de agentes complexantes, elementos especialmente importantes em rotas sol-gel [95]. Nos óxidos lamelares, a anisotropia estrutural intrínseca promove o crescimento preferencial em direções específicas, o que geralmente leva à formação de partículas com morfologia em placas ou lamelas [77] [2]. Essa organização cristalina subjacente afeta as propriedades funcionais do material [14].

A identificação do crescimento preferencial e da morfologia cristalina vai além da descrição geométrica das partículas, podendo ser explorada por meio de técnicas experimentais adicionais. A difração de raios X possibilita a dedução da orientação predominante dos cristalitos com base na intensidade relativa dos picos vinculados a planos específicos [96], evidenciando possíveis texturas cristalográficas ou direções de crescimento. Adicionalmente, técnicas de microscopia eletrônica oferecem evidências diretas da morfologia das partículas, permitindo a visualização de características como a formação de placas, empilhamento lamelar ou agregação de cristalitos [97]. A análise combinada desses dados cria uma conexão entre a estrutura cristalina idealizada e a microestrutura real resultante da síntese [98]. Essa análise é essencial para entender como a organização atômica e os

mecanismos de crescimento afetam as propriedades estruturais, ópticas e eletroquímicas [99].

2.4 Poliedros de coordenação em óxidos lamelares

2.4.1 Distorções octaédricas

Embora a descrição da estrutura cristalina por meio de redes e planos ofereça uma perspectiva macroscópica da organização periódica dos átomos, para entender as propriedades eletrônicas e químicas dos óxidos de metais de transição é necessário analisar o ambiente de coordenação local dos cátions metálicos [100]. Em diversos desses compostos, os íons metálicos estão coordenados por seis ânions de oxigênio, criando unidades poliedrais do tipo MO_6 [101], em que o cátion ocupa o centro de um octaedro quase regular. Essas unidades formam os blocos estruturais essenciais de várias redes cristalinas e, em óxidos lamelares, se organizam em camadas ao compartilhar vértices ou arestas [102], criando a base geométrica para a formação das estruturas bidimensionais típicas. A distribuição eletrônica dos orbitais d é afetada pela geometria e pelo grau de distorção desses octaedros [103].

Os octaedros podem apresentar distorções devido a fatores geométricos e eletrônicos, como desajustes no raio iônico, tensões na rede e reorganizações na ocupação dos orbitais d [104]. Como as unidades MO_6 estão conectadas pelo compartilhamento de vértices ou arestas, alterações locais tendem a se propagar pela estrutura por meio de rotações [105], inclinações e deformações cooperativas, modificando os ângulos M-O-M, os comprimentos de ligação e a conectividade cristalina global [106]. A simetria do retículo, a largura de banda eletrônica e o transporte iônico são diretamente influenciados por esse acoplamento estrutural [107]. Esses fatores são particularmente relevantes em óxidos lamelares, onde também influenciam o espaçamento entre as camadas e a estabilidade durante os processos de intercalação [108]. Um dos mecanismos eletrônicos que pode levar a essas distorções é o efeito Jahn-Teller, que está associado à degenerescência orbital em determinados estados eletrônicos [109]. A explicação desse efeito será discutida na seção seguinte.

2.5 Efeito Jahn-Teller em sítios octaédricos

2.5.1 Fundamentos do efeito Jahn-Teller

O acoplamento entre a configuração eletrônica e a geometria local é especialmente significativo no efeito Jahn-Teller [110]. Esse efeito é descrito pelo teorema que afirma que sistemas com estados eletrônicos degenerados tendem a sofrer distorções estruturais que removem essa degenerescência e diminuem sua energia total [111]. Esse fenômeno é comum

em óxidos de metais de transição em ambientes de coordenação octaédrica [112], onde o campo cristalino gerado pelos ânions de oxigênio causa a separação energética dos orbitais d do cátion metálico [113]. Quando a distribuição eletrônica nesses níveis ainda está parcialmente degenerada, a simetria octaédrica ideal pode ficar instável, causando uma reorganização geométrica espontânea do ambiente local [110]. Assim, o efeito Jahn-Teller atua como um mecanismo essencial pelo qual a estrutura eletrônica afeta diretamente a estrutura cristalina em escala local, estabelecendo uma relação direta entre ocupação orbital e distorção estrutural em óxidos [114].

Em um ambiente octaédrico, a presença de ligantes de oxigênio nos eixos cristalográficos resulta na divisão energética dos orbitais d do cátion metálico, de acordo com a teoria do campo cristalino. Um íon isolado tem cinco orbitais d degenerados [115] [116], porém a interação eletrostática com os ligantes remove essa degenerescência e separa os níveis em dois grupos: os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), que se orientam entre as direções de ligação, e os orbitais e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), que se alinham diretamente com os ligantes [117]. Como resultado, os orbitais experimentam uma repulsão eletrostática maior e ocupam um nível de energia mais elevado, enquanto os demais permanecem em uma condição de estabilidade energética [116]. Essa separação energética estabelece a base para compreender a distribuição eletrônica em óxidos de metais de transição e oferece o suporte microscópico necessário para analisar as instabilidades estruturais associadas ao efeito Jahn-Teller [3].

A partir dessa divisão energética, a estabilidade geométrica do octaedro passa a depender da ocupação eletrônica dos orbitais t_{2g} e e_g [115]. O sistema torna-se propenso à distorção Jahn-Teller em configurações nas quais a distribuição de elétrons permanece parcialmente degenerada [3], particularmente quando envolve os orbitais e_g , que estão orientados diretamente ao longo das ligações metal-oxigênio [117]. Situações comuns envolvem estados eletrônicos como d^4 , d^7 e d^9 , nos quais a ocupação assimétrica desses níveis pode ser energeticamente estabilizada por deformações tetragonais que alteram seletivamente os comprimentos de ligação M-O [116] [118] [115]. A Figura 5 ilustra esse comportamento ao associar várias configurações eletrônicas à polarização orbital e às geometrias resultantes, destacando a formação de octaedros achatados ou alongados de acordo com a reorganização da densidade eletrônica. Assim, a análise da ocupação orbital oferece uma explicação microscópica de como a degenerescência eletrônica leva a distorções estruturais locais em óxidos de metais de transição.

As distorções induzidas pelo efeito Jahn-Teller transcendem a escala local do octaedro, podendo influenciar a simetria cristalina, a conectividade entre poliedros e propriedades físicas macroscópicas do material [119]. Alterações nos comprimentos e ângulos de ligação impactam diretamente a sobreposição orbital, a largura de banda eletrônica e os caminhos de transporte iônico [117], tornando esse fenômeno particularmente relevante em óxidos lamelares utilizados em aplicações eletroquímicas [120]. Além disso, a intensi-

Configuração do íon metal de transição	Polarização orbital e distorções octaédricas
Matriz $t_{2g}(d^4)$ $d_{xz} d_{yz}$ ↑ ↑ } $S=1$ $L=1$ d_{xy} ↑↓ } Dupla ocupação (doublon)	$c\rangle$  $b\rangle$  $a\rangle$ 
Impureza $t_{2g}(d^3)$ $d_{xz} d_{yz}$ ↑ ↑ } $S=3/2$ $L=0$ d_{xy} ↑	$c\rangle$  $b\rangle$  $a\rangle$ 

Figura 5 – Configuração eletrônica do íon de metal de transição (TM) e distorções octaédricas associadas. (a) Ocupação (t_{2g}^4) na matriz hospedeira, indicando dupla ocupação (doublon) e os valores ($S=1$) e ($L=1$). (e) Configuração (t_{2g}^3) para impureza substitucional, com ($S=3/2$) e ($L=0$). (b–d) Polarização orbital correspondente e geometrias resultantes: (b) octaedro achatado; (c–d) octaedros alongados. (Fonte: Adaptado de [3])

dade e a natureza dessas distorções dependem criticamente da configuração eletrônica do cátion metálico [3], que por sua vez é determinada pelo seu estado de oxidação e pela ocupação dos orbitais d. Dessa forma, a compreensão do efeito Jahn–Teller exige uma análise mais aprofundada da relação entre estados de oxidação, estrutura eletrônica e ambiente de coordenação [110], tema que será desenvolvido na subseção seguinte.

2.5.2 Estados de oxidação e ocupação eletrônica

Os estados de oxidação dos metais de transição são fundamentais para definir a ocupação eletrônica dos orbitais d e, por consequência, as características estruturais e eletrônicas dos óxidos [115][121]. Em compostos iônicos ou parcialmente covalentes, a transferência de carga entre o cátion metálico e os ânions de oxigênio determina a valência formal do metal[122], definindo a quantidade de elétrons disponíveis na camada d. Essa contagem eletrônica afeta diretamente a distribuição entre os níveis t_{2g} e e_g resultantes do campo cristalino octaédrico[115] [113], ligando o estado de oxidação à estabilidade geométrica local, à presença de distorções estruturais e ao comportamento magnético do material[119]. Assim, a análise dos estados de oxidação oferece um ponto de partida fundamental para entender como a química eletrônica local controla as propriedades ma-

croscópicas dos óxidos de metais de transição [121].

No entanto, em vários óxidos de metais de transição, o estado de oxidação não é exclusivo nem rigidamente definido, sendo possível a ocorrência de valência mista ou flutuações de carga[123], relacionadas à hibridização entre os orbitais metálicos e os do oxigênio[124]. Em tais casos, a ocupação eletrônica real dos orbitais d pode desviar da contagem formal simples[123], influenciando a separação energética entre os níveis e alterando a tendência para a polarização orbital ou a distorção estrutural[125] [126]. Ademais, diferentes estados de oxidação resultam em diferentes raios iônicos e intensidades de campo cristalino [127], modificando os comprimentos de ligação metal-oxigênio e afetando a estabilidade das unidades octaédricas. Dessa forma, a variação do estado de oxidação desempenha um papel essencial no ajuste das propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais de óxidos complexos[126].

Dessa forma, a variação do estado de oxidação em íons de metais de transição não só modifica o número de elétrons na subcamada d, como também redefine a ocupação dos orbitais em relação ao campo cristalino[123]. Essa redistribuição eletrônica tem um impacto direto na degenerescência orbital e na estabilidade das configurações eletrônicas, podendo levar a condições energeticamente instáveis quando os níveis degenerados permanecem parcialmente ocupados [128] [129]. Essas condições estão diretamente ligadas ao aparecimento de distorções estruturais que visam diminuir a energia do sistema [130], criando uma conexão direta entre valência química, ocupação eletrônica e resposta estrutural do material. Nesse cenário, é importante examinar como os diferentes estados de oxidação afetam a intensidade dessas distorções [3] [129], particularmente aquelas caracterizadas pelo efeito Jahn–Teller.

2.5.3 Relação entre estado de oxidação e intensidade do efeito Jahn-Teller

A propensão ao efeito Jahn-Teller está fortemente ligada à configuração eletrônica relacionada ao estado de oxidação do cátion metálico [131], tornando-se, assim, importante levar em conta as espécies presentes no sistema em estudo. Em óxidos que contêm ferro e manganês, o estado Mn^{3+} (d^4) pode favorecer instabilidade orbital devido à ocupação degenerada dos níveis e_g [132], enquanto espécies como Fe^{2+} (d^6) apresentam suscetibilidade mais moderada, dependente do regime de spin e do campo cristalino local [133]. Por outro lado, Mn^{4+} (d^3) e Fe^{3+} (d^5) tendem a ter menor propensão à distorção em campo octaédrico, pois não apresentam degenerescência orbital significativa nesses níveis [134]. A introdução de cátions de alta valência, como Mo^{6+} , com configuração d^0 , elimina totalmente a possibilidade de degenerescência eletrônica local [135], no entanto, pode afetar indiretamente a rede cristalina por meio de mecanismos de compensação de carga e redistribuição estrutural. Assim, a resposta estrutural global é resultado da interação entre várias configurações eletrônicas coexistentes, demonstrando como o estado

de oxidação e a natureza do cátion ajustam a tendência às distorções ligadas ao efeito Jahn-Teller [136]. A Tabela 1 apresenta um resumo das configurações eletrônicas e sua tendência qualitativa ao efeito Jahn-Teller para os cátions analisados. É importante observar que, para o Fe^{2+} (d^6), a propensão ao efeito Jahn-Teller varia conforme o regime de spin adotado no campo cristalino octaédrico. As configurações high-spin preservam a degenerescência orbital residual e podem levar a distorções estruturais fracas, ao passo que os estados low-spin exibem uma ocupação mais simétrica e uma menor tendência à instabilidade geométrica. Essa dependência indica que a resposta estrutural relacionada ao ferro em óxidos mistos deve ser analisada levando em conta o ambiente eletrônico local e as condições cristalográficas particulares [137].

Tabela 1 – Relação entre as interações os cátions metais de transição e os níveis d e efeito Jahn-Teller causado.

Cátion	Configuração d	Tendência JT	Referência
Mn^{3+}	d^4	Forte	[[138]]
Mn^{4+}	d^3	Fraca	[73]
Fe^{3+}	d^5	Fraca	[139]
Fe^{2+}	d^2	Fraca/Moderada	[137]
Mo^{6+}	d^0	Nenhuma	[140]

Assim, a intensidade e a manifestação estrutural do efeito Jahn-Teller em óxidos de metais de transição devem ser entendidas como consequência da interação entre a configuração eletrônica, o estado de oxidação e o ambiente cristalográfico [111][112]. Em materiais multicomponentes, a presença simultânea de cátions com diferentes propensões à degenerescência orbital pode levar a respostas estruturais espacialmente variadas, nas quais distorções locais coexistem com áreas estruturalmente mais estáveis [3]. Esse contexto é especialmente importante em óxidos lamelares, em que o acoplamento entre unidades octaédricas facilita a propagação ou supressão coletiva dessas distorções, afetando parâmetros estruturais, características eletrônicas e estabilidade funcional [106] [113]. Dessa forma, a análise do efeito Jahn-Teller vai além da descrição puramente local e leva à diferenciação entre comportamentos localizados e cooperativos em redes cristalinas [114].

2.5.4 Efeito Jahn-Teller local e cooperativo

O efeito Jahn-Teller pode se manifestar de maneira localizada ou cooperativa, a depender do nível de interação entre os pontos distorcidos na rede cristalina [111]. Na sua forma local, a distorção acontece principalmente de forma independente ao redor de um cátion específico, geralmente relacionada a defeitos, dopagem ou flutuações dinâmicas que não se espalham de maneira ordenada pelo cristal [141]. Nesse cenário, as alterações estruturais permanecem espacialmente restritas e geram apenas perturbações mínimas na simetria global do material [142]. Por outro lado, quando há acoplamento entre unidades octaédricas vizinhas, as distorções podem se tornar correlacionadas [143], resultando

no efeito Jahn-Teller cooperativo. Nesse fenômeno, padrões ordenados de deformação se estabelecem na escala cristalina, diminuindo a simetria estrutural macroscópica [144].

A manifestação cooperativa do efeito Jahn-Teller está geralmente ligada ao ordenamento orbital e à redução coletiva da energia elástica da rede [111], resultando na formação de padrões estruturais estáveis de distorção. Esse comportamento pode levar a transições de fase, mudanças na simetria cristalina e anisotropias nas características eletrônicas e magnéticas [126], evidenciando o acoplamento entre os graus de liberdade eletrônicos e estruturais. A relação entre octaedros adjacentes possibilita que as deformações individuais se intensifiquem reciprocamente [145], favorecendo rearranjos regulares nos ângulos de coordenação e nos comprimentos de ligação. Em contrapartida, quando o acoplamento é fraco ou interrompido por desordem composicional e defeitos [141], as distorções tendem a permanecer dinâmicas ou espacialmente desordenadas. Isso caracteriza regimes intermediários entre comportamento puramente local e cooperativo [114].

Nos óxidos lamelares de metais de transição, a diferenciação entre distorções locais e cooperativas torna-se especialmente importante em virtude da conectividade bidimensional das redes de octaedros MO_6 [77]. A geometria em camadas facilita o acoplamento entre sítios adjacentes no plano [145], o que permite a propagação de padrões de distorção, embora possa restringir a correlação estrutural na direção interlamelar [68]. Em sistemas multicomponentes que incluem espécies com variadas tendências ao efeito Jahn-Teller, como manganês, ferro e molibdênio [143] [106] [135], a disputa entre instabilidades locais e processos de estabilização eletrônica pode levar a estados estruturais complexos, onde coexistem áreas ordenadas e desordenadas. Essa relação entre configuração eletrônica, conectividade estrutural e composição química destaca a relevância de tratar o efeito Jahn-Teller como um fenômeno de múltiplas escalas [126] [145].

2.6 Incorporação de metais de alta valência em óxidos lamelares

2.6.1 Características de cátions de alta valência

Devido às suas propriedades eletrônicas e químicas únicas, os óxidos lamelares têm sido submetidos a modificações composicionais por meio de cátions de alta valência [146]. Espécies como Mo^{6+} , W^{6+} e Nb^{5+} apresentam altos estados de oxidação, forte covalência nas ligações metal-oxigênio e, em geral, configurações eletrônicas d^0 , o que as faz inativas quanto aos efeitos Jahn-Teller e às distorções orbitais a eles ligadas [147]. Quando esses cátions são incorporados ao sub-rede de metais de transição, eles geralmente atuam como centros estabilizadores estruturalmente, influenciando a rigidez da rede octaédrica e a energia das ligações M-O [148]. Em óxidos lamelares utilizados como cátodos, essas propriedades estão associadas ao aprimoramento da estabilidade estrutural, redução das transformações de fase e ajuste das características eletrônicas, promovendo sua aplicação

em sistemas multimetálicos fundamentados em Mn e Fe [146].

Para os óxidos lamelares do tipo P2 baseados em Fe/Mn, a inserção de cátions de alta valência nos sítios dos metais de transição altera diretamente o equilíbrio eletrônico e estrutural da rede [149] [150] [151]. $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ é a composição base. A substituição parcial de Fe por Mo^{6+} insere espécies de elevada carga formal e caráter eletrônico não degenerado [152] [153]. Isso altera o campo cristalino local e a distribuição de estados eletrônicos no sub-reticulado octaédrico [73][154]. Além de afetar a natureza das ligações metal-oxigênio, essa introdução tende a diminuir a presença de centros estruturalmente ativos ligados a distorções orbitais [155] [149], resultando em uma rede mais estável e menos propensa a instabilidades locais [156] [157]. Assim, a presença desses cátions não serve apenas para ajustar a composição, mas também como uma ferramenta de engenharia cristalográfica que pode alterar o ambiente eletrônico e estrutural que controla o comportamento funcional do material [158] [159].

2.6.2 Mecanismos de compensação de carga

A introdução de substituições heterovalentes no sub-rede de metais de transição gera desequilíbrios de carga que precisam ser compensados para manter a neutralidade elétrica da rede cristalina [160]. Em óxidos lamelares do tipo P2 baseados em $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, a incorporação de Mo^{6+} nos locais originalmente ocupados por Fe^{3+} altera consideravelmente o equilíbrio eletrônico local [161] [162] [163] [63], demandando ajustes que podem ser realizados por diversos caminhos. A oxidação de cátions vizinhos de transição [164], mudanças na concentração de íons Na^+ interlamelares e, em menor grau, reorganizações locais da rede que redistribuem a densidade eletrônica entre as ligações metal-oxigênio são alguns dos mecanismos mais significativos [56] [73]. Além de restaurar a neutralidade global, esses processos também mudam o ambiente do campo cristalino e a ocupação eletrônica dos sítios octaédricos, criando as condições para as alterações estruturais e funcionais vistas em materiais dopados [165] [166].

A variedade de caminhos possíveis para a compensação evidencia o caráter coletivo da redistribuição eletrônica em sólidos cristalinos, em que a resposta do sistema não se restringe a um único cátion ou local específico [164]. A Tabela 2 fornece um resumo qualitativo das principais vias de compensação documentadas na literatura, com o objetivo de organizar esses mecanismos no contexto de óxidos lamelares multimetálicos baseados em Fe/Mn, ressaltando seus efeitos eletrônicos e estruturais mais significativos. Essa organização ajuda a entender as possíveis reações do material quando substituído por Mo^{6+} , funcionando como fundamento para a análise das alterações estruturais que serão discutidas a seguir.

É importante destacar que, apesar do manganês ser fundamental nos processos de compensação eletrônica em óxidos lamelares multimetálicos, essa compensação ocorre

Tabela 2 – Mecanismos qualitativos de compensação de carga associados à substituição heterovalente por Mo^{6+} em óxidos lamelares do tipo P2 baseados em $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

Mecanismo	Processo eletrônico	Consequência estrutural	Relevância esperada	Referência
Oxidação do Mn	$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$	Redução de distorções Jahn-Teller e aumento da rigidez da rede	Alta	[167]
Oxidação do Fe	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$	Modificação do campo cristalino e possível participação redox	Moderada	[161]
Ajuste na ocupação de Na	Variação na concentração de Na^+ interlamelar	Alteração do espaçamento entre camadas e estabilidade estrutural	Dependente da síntese	[56]
Redistribuição eletrônica local	Reorganização da densidade nas ligações M-O	Mudanças no caráter covalente e ambiente eletrônico local	Secundária	[164]
Formação de defeitos pontuais	Criação de vacâncias catiônicas ou aniônicas	Desordem local e impacto potencial na estabilidade	Baixa	[90]

principalmente por meio da oxidação de espécies Mn^{3+} , e não de Mn^{4+} [168]. O estado Mn^{4+} apresenta uma configuração eletrônica relativamente estável em uma coordenação octaédrica e raramente se envolve em processos adicionais de oxidação sob condições típicas de síntese ou operação eletroquímica moderada [169]. Assim, em sistemas com uma fração significativa de Mn^{4+} , a habilidade de compensação relacionada ao manganês se torna restrita [164], fazendo com que o material redistribua o desequilíbrio de carga por outros meios, como a oxidação do ferro ou alterações na ocupação dos íons Na^+ interlamelares [161] [56]. Essa diferenciação é crucial para a interpretação correta dos mecanismos em materiais dopados, prevenindo a atribuição inadequada de compensação a estados que já estão eletronicamente estabilizados [73].

No sistema em estudo, a substituição parcial de Fe^{3+} por Mo^{6+} no composto $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Mo}_x\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ indica que a compensação de carga é resultado de uma combinação desses mecanismos, sendo a oxidação de Mn^{3+} para Mn^{4+} o processo mais predominante, enquanto o ferro e a sub-rede de sódio desempenham papéis secundários. A elevada carga formal do Mo^{6+} , em combinação com sua natureza eletronicamente inativa em relação ao efeito Jahn-Teller, tende a redistribuir o balanço eletrônico do sub-rede de metais de transição sem causar novas instabilidades orbitais locais. Como resultado, as alterações causadas pela dopagem devem se refletir em mudanças no campo cristalino

efetivo, na conectividade octaédrica e na rigidez estrutural das camadas de metais de transição. Esses fatores estão diretamente ligados à estabilidade da fase lamelar durante os processos de intercalação iônica. Portanto, entender os mecanismos de compensação mencionados anteriormente fornece a base conceitual necessária para interpretar as mudanças estruturais e funcionais resultantes da incorporação de cátions de alta valência neste sistema específico.

2.6.3 Efeitos estruturais da substituição

Um dos principais fatores que pode alterar a resposta estrutural dos óxidos lamelares do tipo P2 é a substituição de cátions no sítio octaédrico do sub-rede de metais de transição [wang in situ]. No sistema $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5-x}\text{Mo}_x\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, a substituição de Fe^{3+} por Mo^{6+} tende a provocar mudanças tanto eletrônicas quanto geométricas, devido às diferenças nos raios iônicos, nos tipos de ligação e na distribuição de carga local [170][161][148]. Essas variações podem se manifestar por meio de ajustes nos parâmetros de rede, na deformação dos octaedros MO_6 e na ligação entre unidades poliedrais adjacentes [54], impactando diretamente a rigidez estrutural das camadas dos metais de transição [171]. Em arquiteturas lamelares multimetálicas, essas alterações são especialmente importantes, pois afetam a estabilidade do empilhamento cristalográfico e a resposta da rede aos processos de intercalação/desintercalação de Na^+ [149], fornecendo a base para entender as transformações estruturais causadas pela dopagem [68].

Sob a perspectiva cristalográfica, a presença de Mo^{6+} geralmente leva a alterações mais específicas no ambiente local dos octaedros [167]. Variações no raio iônico efetivo e, principalmente, no caráter mais covalente das ligações Mo-O podem modificar os comprimentos de ligação médios e o nível de distorção poliedral [172], afetando parâmetros estruturais que podem ser refinados por difração [167], como as constantes de rede e os fatores de deslocamento atômico. Em materiais com base em Fe/Mn, essas mudanças também podem influenciar a distribuição catiônica na camada dos metais de transição, alterando os níveis de desordem local e as possíveis tendências à mistura catiônica [73]. Ademais, alterações na rigidez da rede octaédrica afetam a estabilidade do empilhamento lamelar [173], o que pode alterar a resposta estrutural em relação à inserção e remoção de Na^+ e impactar as transições de fase relacionadas ao deslizamento intercamadas [167]. Assim, a substituição heterovalente não funciona apenas como uma perturbação eletrônica, mas também como um agente de engenharia estrutural que pode ajustar as propriedades cristalográficas importantes para o desempenho funcional do material [174].

No contexto do material estudado, essas mudanças estruturais ligadas à substituição parcial por Mo^{6+} devem ser vistas como um componente de um processo unificado de reorganização cristalográfica que abrange, ao mesmo tempo, elementos geométricos e eletrônicos [175]. A capacidade da rede de acomodar deformações durante processos redox

é afetada diretamente pela modulação da distorção octaédrica, pela conectividade entre as unidades MO_6 e pela estabilidade do empilhamento lamelar [176] [160]. Isso impacta tanto a reversibilidade estrutural quanto a resistência aos ciclos de intercalação iônica [177]. Dessa forma, a engenharia composicional do sub-reticulado de metais de transição se torna uma ferramenta fundamental para adaptar a resposta mecânico-cristalográfica do material [178], criando uma conexão direta entre a alteração estrutural e a funcionalidade eletroquímica. Essa abordagem oferece o contexto necessário para a análise posterior dos mecanismos que regem o desempenho de óxidos lamelares dopados [175].

2.7 Fundamentos do desempenho eletroquímico em óxidos lamelares

2.7.1 Processos de intercalação e deintercalação de íons

Nos óxidos lamelares empregados como eletrodos em baterias de íons sódio, as operações de intercalação e deintercalação estão intimamente ligadas à resposta eletrônica e estrutural da rede hospedeira [179], transcendendo o mero transporte iônico entre as camadas. A oxidação compensatória dos metais de transição ocorre durante a carga, quando há a extração de Na^+ . Isso provoca mudanças nos comprimentos de ligação M-O, na redistribuição da densidade eletrônica e na estabilidade dos octaedros MO_6 [180]. Esses efeitos podem levar a distorções anisotrópicas da rede, alterações nos parâmetros da cela unitária e mudanças no empilhamento das camadas de MO_2 , incluindo o deslizamento relativo entre planos adjacentes [181]. Essas mudanças estruturais estão diretamente ligadas à progressão do potencial químico do sódio no estado sólido e controlam a energia livre do processo de intercalação [182], criando um equilíbrio entre a estabilidade estrutural, a reversibilidade redox e a acessibilidade eletroquímica dos sítios ativos [183].

A cinética do transporte de Na^+ nesses materiais é definida pela conectividade dos locais interlamelares e pelos obstáculos energéticos ligados à migração entre diferentes posições cristalográficas [184]. Em estruturas do tipo P2, os íons ocupam posições prismáticas com coordenação trigonal e se difundem por caminhos que conectam sítios energeticamente não equivalentes [61], passando por estados de transição que são afetados pela configuração eletrônica dos metais de transição e pelo ambiente eletrostático local [180]. Dessa forma, a difusividade efetiva é influenciada não só pela geometria estrutural, mas também pela distribuição instantânea de cargas, pelo grau de desordem catiônico e pela presença de defeitos cristalográficos [185]. Esse acoplamento entre transporte iônico e estrutura eletrônica justifica a relação entre polarização eletroquímica e potencial aplicado [182], além da sensibilidade da resposta cinética a mudanças na composição ou microestrutura do material.

Conforme o desodiamiento avança, a redistribuição de íons nas camadas interla-

melares pode levar à organização das vacâncias, instabilidades eletrostáticas e rearranjos coletivos da rede cristalina, resultando frequentemente em transições de fase induzidas eletroquimicamente [186]. Essas mudanças podem abranger desde reestruturações locais da ocupação até alterações no empilhamento das camadas [181], alterando o ambiente de coordenação do sódio e a conectividade difusiva do sistema. Esses processos se manifestam diretamente nos perfis galvanostáticos por meio de platôs de potencial [182], histerese ou regiões de polarização, evidenciando a competição entre a termodinâmica redox e a cinética estrutural [179]. Como resultado, o desempenho eletroquímico desses óxidos deve ser entendido como o resultado de um acoplamento multiescala entre transporte iônico, evolução estrutural e redistribuição eletrônica [183]. Esses fatores determinam simultaneamente a capacidade acessível, a estabilidade ciclável e a eficiência energética do eletrodo [71].

2.7.2 Capacidade específica em materiais de eletrodo

A quantidade de carga elétrica armazenada reversivelmente por unidade de massa durante os processos de carga e descarga é conhecida como capacidade específica em materiais de eletrodo [187]. Essa capacidade está diretamente ligada ao número de íons intercalares que podem ser inseridos e extraídos da estrutura cristalina sem causar degradação irreversível [6]. Em óxidos lamelares utilizados em baterias de íons sódio, essa característica está diretamente ligada à amplitude dos processos redox dos metais de transição, à disponibilidade dos sítios interlamelares e à estabilidade estrutural em relação às mudanças na ocupação de Na^+ [179]. A partir da perspectiva termodinâmica, a capacidade máxima teórica é restringida pela estequiometria do material e pela quantidade de elétrons transferidos por unidade fórmula [6]. Por outro lado, a capacidade prática está sujeita a fatores cinéticos, estruturais e microestruturais que controlam a reversibilidade do processo eletroquímico [59].

O valor teórico da capacidade específica observada em óxidos lamelares raramente é alcançado, pois é fortemente influenciado por fatores estruturais, eletrônicos e cinéticos intrínsecos ao material do eletrodo [188]. Em estruturas do tipo P2, a capacidade acessível está relacionada não só à quantidade de Na^+ intercambiável de forma reversível, mas também à estabilidade das camadas de MO_2 durante o desodiamento gradual, à reversibilidade das reações redox dos metais de transição e à manutenção dos caminhos difusivos interlamelares [182] [63]. A presença de dopantes heterovalentes, defeitos cristalográficos e desordem catiônica pode modificar a distribuição dos estados eletrônicos e as energias de migração iônica [59] [189], afetando ao mesmo tempo a quantidade de sítios eletroquimicamente ativos e a polarização do sistema. Ademais, as transições de fase provocadas pelo nível de desodiamento, ordenamento das vacâncias de Na^+ e possíveis deslizamentos de camadas podem causar a perda de acessibilidade estrutural de alguns sítios interlamelares [186], o que resulta em capacidades práticas inferiores ao limite teórico ou em comporta-

mentos de ativação inicial durante os primeiros ciclos. Assim, a capacidade específica deve ser entendida como uma característica emergente da interação entre a estrutura cristalina, a química redox e a cinética de difusão, em vez de ser vista apenas como uma função estequiométrica da composição nominal do material [190] [6].

Outro fator importante na avaliação da capacidade específica diz respeito à dependência das condições experimentais de operação, como densidade de corrente, janela de potencial e histórico de ciclagem eletroquímica [64] [1]. Em baixas densidades de corrente, o sistema tende a explorar mais completamente os equilíbrios termodinâmicos de intercalação [185], o que permite uma maior utilização dos sítios ativos e, conseqüentemente, maiores valores de capacidade aparente. Em contrapartida, em regimes mais rápidos, a difusão, a polarização eletroquímica e os gradientes de concentração de Na^+ ao longo das partículas podem limitar a participação de áreas estruturalmente acessíveis [59], diminuindo a capacidade efetiva. A janela de potencial também tem um papel importante [191], pois limites superiores mais altos podem ativar pares redox adicionais ou transições estruturais que aumentam a quantidade de carga armazenada, enquanto limites inferiores inadequados podem favorecer processos irreversíveis, reações parasitas ou aprisionamento de íons na rede. Além disso, fenômenos de ativação eletroquímica nos primeiros ciclos [65], geralmente ligados à reorganização estrutural, redistribuição de Na^+ e estabilização das interfaces entre eletrodo e eletrólito, podem levar a aumentos graduais da capacidade específica antes da estabilização do regime ciclável, particularmente em materiais dopados ou com múltiplos centros redox.

2.7.3 Ciclabilidade e estabilidade estrutural

A ciclabilidade de materiais lamelares para baterias de íons sódio está diretamente ligada à capacidade da estrutura cristalina de suportar processos de (de)intercalação contínuos sem sofrer danos permanentes [192]. Durante a ciclagem eletroquímica, a extração e reinserção de Na^+ causam variações periódicas nos parâmetros de rede, especialmente ao longo do eixo c [193] [58], devido à modificação das interações eletrostáticas entre as camadas de MO_2 e os íons interlamelares. Mesmo que moderadas em materiais estruturalmente estáveis, essas variações no volume podem gerar tensões mecânicas internas, microfissuras e perda gradual de contato elétrico entre as partículas e coletor de corrente [194], resultando na redução progressiva da capacidade ao longo dos ciclos.

As transições de fase induzidas pelo desodiamiento têm um impacto significativo na estabilidade estrutural, especialmente em óxidos lamelares do tipo P2[68]. Nesses materiais, o deslizamento relativo das camadas de óxidos de metais de transição pode resultar na criação de fases com diferentes arranjos cristalográficos [195] [192]. As transições P2-O2, rearranjos de empilhamento ou ordenamentos das vacâncias de Na^+ podem se manifestar em áreas de alto potencial [196], modificando a conectividade dos caminhos difusivos e

intensificando a histerese eletroquímica [197]. Quando essas mudanças são parcialmente irreversíveis, ocorre uma degradação estrutural acumulativa, levando ao aumento da polarização, diminuição da reversibilidade redox e perda de capacidade à medida que a ciclagem avança [196] [198].

A estabilidade ciclável, além dos efeitos cristalográficos, depende da resistência química da interface entre eletrodo e eletrólito [195], bem como da estabilidade dos estados de oxidação dos metais de transição [199]. A operação em janelas de alto potencial pode favorecer reações parasitas, dissolução de espécies de metais de transição e reestruturações superficiais, resultando na formação de camadas passivantes heterogêneas [71] [195]. Em materiais dopados ou multicomponentes, a existência de fases secundárias, defeitos catiônicos ou variações na composição pode funcionar tanto como um elemento de estabilização estrutural, ao evitar transições bruscas de fase, quanto como pontos de instabilidade, dependendo de sua distribuição e natureza química [156] [200]. Dessa forma, a ciclabilidade deve ser entendida como um fenômeno de múltiplas escalas que abrange o acoplamento entre a estabilidade estrutural de longo alcance, a integridade microestrutural das partículas e a evolução interfacial durante a operação eletroquímica [201] [202].

2.8 Síntese Sol-Gel

2.8.1 Princípios gerais do método sol-gel

O método sol-gel é uma rota química de síntese amplamente empregada na obtenção de óxidos inorgânicos e materiais cerâmicos avançados, destacando-se pelo elevado controle estequiométrico, homogeneidade química em escala molecular e possibilidade de formação de fases cristalinas a temperaturas inferiores às requeridas por métodos convencionais de estado sólido [203] [204]. De modo geral, o processo baseia-se na transição de um sistema coloidal líquido (sol) para uma rede tridimensional contínua (gel), seguida por etapas de secagem e tratamentos térmicos que conduzem à formação do material sólido final [205]. Essa abordagem é particularmente vantajosa na síntese de óxidos multicomponentes, pois permite uma distribuição homogênea dos cátions desde o nível molecular, reduzindo limitações difusionais durante a cristalização [206] [207] [208].

As etapas fundamentais do método sol-gel podem ser compreendidas de forma esquemática, conforme ilustrado na Figura 6. Inicialmente, os precursores metálicos são dissolvidos em um solvente adequado, formando uma solução homogênea por meio de agitação e complexação química [204] [203]. Durante essa etapa de mistura, ocorre a estabilização dos íons metálicos em solução, evitando precipitação prematura e garantindo uniformidade composicional [209] [210]. Em seguida, processos de hidrólise e policondensação promovem a formação progressiva de ligações metal-oxigênio-metal (M-O-M) [211]

[212], resultando em uma solução transparente que evolui para um sistema polimérico/inorgânico mais viscoso [205].

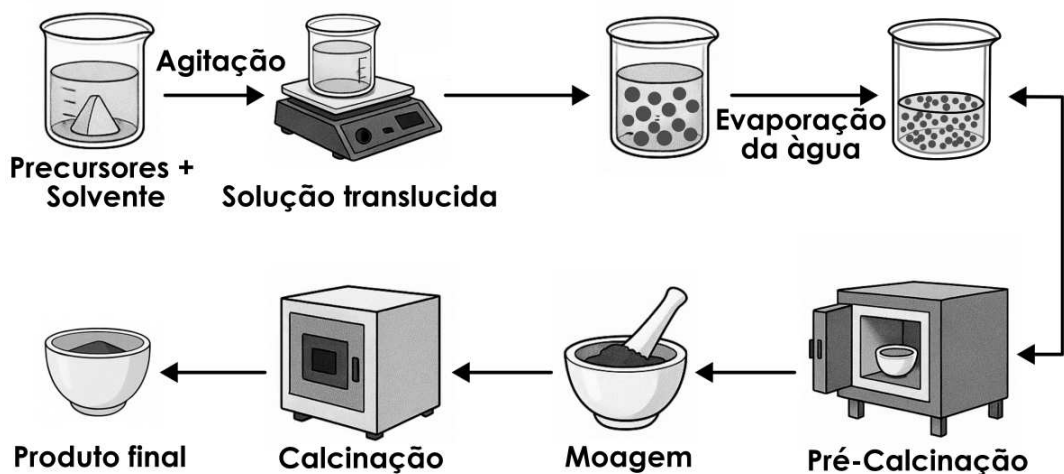


Figura 6 – Diagrama esquemático das etapas da síntese sol-gel utilizada nesse trabalho. (Fonte: Próprio autor)

Com o avanço das reações de polimerização e a evaporação controlada do solvente, o sistema sofre aumento de viscosidade até a formação do gel, caracterizado por uma rede tridimensional interconectada que aprisiona o solvente em sua estrutura[211] [204]. Posteriormente, a etapa de evaporação adicional e o tratamento térmico inicial (pré-calcinação) promovem a remoção de solventes e a decomposição parcial de compostos orgânicos [207] [213], levando à formação de um material intermediário amorfo [214]. A moagem subsequente favorece a homogeneização do pó e a redução do tamanho de partículas, contribuindo para maior reatividade durante os tratamentos térmicos finais [215].

Por fim, a calcinação em temperaturas mais elevadas promove a decomposição completa dos resíduos orgânicos, a formação das ligações M–O características e a cristalização da fase óxida desejada [207], resultando na obtenção do pó final com elevada pureza e controle microestrutural [204]. Devido à homogeneidade química obtida nas etapas iniciais do processo, as distâncias de difusão necessárias para a formação da fase cristalina são significativamente reduzidas [203], o que favorece a obtenção de partículas finas, melhor controle do tamanho de grão e propriedades estruturais mais reproduzíveis, aspectos essenciais na síntese de óxidos complexos preparados pelo método sol-gel [214].

2.8.2 Papel dos agentes quelantes

No método sol-gel, os agentes quelantes têm um papel essencial, particularmente na síntese de óxidos multicomponentes, uma vez que são encarregados de complexar os

íons metálicos em solução, o que favorece uma maior estabilidade química e homogeneidade composicional em escala molecular [216] [217]. Esses compostos orgânicos, que normalmente possuem grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas, se coordenam com os cátions metálicos por meio de ligações de coordenação, resultando em complexos estáveis que diminuem a chance de hidrólise e precipitação seletiva dos precursores [218] [219]. Como resultado, a segregação química nas etapas iniciais da síntese é evitada, o que é especialmente crucial em sistemas que contêm vários elementos com diferentes valências e reatividades químicas [156] [220].

No processo sol-gel, a adição de agentes quelantes altera a velocidade das reações de hidrólise e policondensação [219], tornando-as mais estáveis e uniformes. Na ausência de uma complexação apropriada, íons metálicos altamente reativos tendem a hidrolisar e condensar de forma mais rápida, resultando na criação de fases secundárias ou aglomerados com concentração local elevada de certos elementos. A ação quelante equilibra a reatividade dos diversos cátions presentes na solução [221], o que possibilita a formação da rede polimérica/inorgânica de forma mais uniforme, contribuindo para a distribuição consistente dos componentes na estrutura do gel [222].

Os agentes quelantes afetam não apenas o controle químico, mas também a microestrutura do material final [219]. A formação de complexos metal-orgânicos ajuda a formar uma rede mais aberta e uniforme durante a gelificação [218], o que diminui as distâncias de difusão requeridas nas fases de pré-calcinação e calcinação [156]. Esse efeito geralmente leva à produção de pós com partículas menores, maior área superficial e melhor reatividade térmica [223], o que facilita a formação da fase cristalina desejada a temperaturas mais baixas em comparação com os métodos tradicionais de síntese por reação no estado sólido [156].

Além disso, a seleção do agente quelante, sua concentração e a razão molar em relação aos cátions metálicos são fatores importantes que influenciam a viscosidade do sol, a estabilidade do gel e o comportamento térmico durante a decomposição dos compostos orgânicos [216]. Compostos como ácido cítrico, ácido tartárico e EDTA são comumente empregados por sua alta capacidade de coordenação e solubilidade em ambientes aquosos [224] [218] [223]. Assim, a utilização apropriada de agentes quelantes no método sol-gel não só garante o controle estequiométrico do sistema, como também auxilia na reprodutibilidade da síntese e na obtenção de materiais óxidos com propriedades estruturais e funcionais aprimoradas [221].

2.8.3 Função do etilenoglicol

O etilenoglicol desempenha um papel fundamental como agente polimerizante no processo sol-gel, sendo muito usado em rotas de síntese de óxidos multicomponentes, pois facilita a criação de uma matriz orgânico-polimérica homogênea [225] [226]. O etilenoglicol,

devido aos grupos hidroxila, reage com agentes quelantes, como ácidos orgânicos, por meio de reações de poliesterificação [227]. Isso resulta em uma rede polimérica tridimensional, na qual os complexos metal-quelante ficam distribuídos de maneira uniforme em escala molecular [225] [226]. Esse confinamento químico dos cátions metálicos ajuda a prevenir segregações locais e precipitação seletiva nas etapas iniciais da síntese [228].

Durante o aquecimento da solução, o etilenoglicol contribui para o aumento progressivo da viscosidade do sistema [225], o que facilita a transição do sol para o gel de forma mais controlada e uniforme. A formação dessa rede polimérica mantém a distribuição dos íons metálicos durante a gelificação e secagem [226] [229], o que é particularmente importante em sistemas que contêm vários cátions com reatividades químicas distintas. Como resultado, um gel mais estável é obtido, apresentando alta homogeneidade composicional e um controle aprimorado da microestrutura do material precursor [230] [231].

Ademais, o etilenoglicol afeta diretamente o comportamento térmico do material durante as fases de pré-calcinação e calcinação, pois sua decomposição acontece de maneira relativamente uniforme, gerando um intermediário amorfo altamente reativo e com grande área superficial[225][228]. Essa propriedade diminui as distâncias de difusão iônica necessárias para a cristalização da fase óxida pretendida, possibilitando a produção de pós mais finos, homogêneos e com melhor reprodutibilidade estrutural[230]. Esses fatores são essenciais na síntese de óxidos complexos pelo método sol-gel [227].

3 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais utilizados para a síntese, caracterização e avaliação eletroquímica dos materiais analisados são descritos neste capítulo. Primeiramente, são expostos o planejamento do experimento, a determinação das variáveis de estudo e a seleção dos precursores empregados, além da rotina computacional utilizada no cálculo estequiométrico dos reagentes. A seguir, descrevem-se as etapas da síntese por meio da rota sol-gel, que incluem a preparação da solução precursora, a formação do gel, a pré-calcinação, os estudos exploratórios de calcinação e a calcinação final dos compostos. Por último, são detalhadas as metodologias de caracterização estrutural, morfológica e eletroquímica, além dos processos de fabricação dos eletrodos e montagem das células. Isso fornece o fundamento experimental necessário para a análise e discussão dos resultados expostos nos capítulos subsequentes.

3.1 Planejamento Experimental

3.1.1 Definição das variáveis do estudo

A definição das variáveis de estudo foi guiada pelos elementos que têm maior impacto na formação de fase, estabilidade estrutural e incorporação composicional em óxidos lamelares do tipo P2. Levando em conta que a estrutura cristalina e o desempenho funcional desses materiais decorrem do equilíbrio entre a termodinâmica de formação de fase e a cinética de difusão catiônica, decidiu-se investigar duas variáveis principais: a temperatura de calcinação e a concentração do dopante. A primeira controla os processos de cristalização e reestruturação durante o tratamento térmico, ao passo que a segunda modifica diretamente o equilíbrio eletrônico e os mecanismos de compensação de carga no sub-rede de metais de transição. Assim, a engenharia estrutural do sistema em estudo está intrinsecamente ligada a ambas as variáveis.

A temperatura de calcinação desempenha um papel fundamental na incorporação eficiente do molibdênio à estrutura lamelar, uma vez que regula simultaneamente a difusão catiônica, a mobilidade iônica e a estabilidade das fases intermediárias formadas durante o processo de aquecimento. Em sistemas óxidos multicomponentes, a substituição heterovalente, como a inclusão de Mo^{+6} na sub-rede de metais de transição, enfrenta desafios energéticos relacionados à reorganização local da coordenação octaédrica e aos mecanismos de compensação de carga. Temperaturas inadequadas podem resultar na incorporação incompleta ou na presença de fases secundárias ricas em molibdênio, enquanto temperaturas excessivas podem provocar segregações, volatilização parcial de espécies alcalinas ou até alterações estruturais indesejadas. Assim, a temperatura não é apenas

um parâmetro de cristalização, mas também um elemento fundamental na definição do regime termodinâmico necessário para a formação de uma solução sólida homogênea e estruturalmente estável.

A concentração de molibdênio, por outro lado, é uma variável composicional que pode alterar de forma significativa a resposta estrutural e eletroquímica do material, pois modifica a densidade eletrônica da sub-rede de metais de transição, os mecanismos de compensação de carga e o nível de distorção local dos octaedros MO_6 . Pequenas variações na quantidade de dopante podem levar a alterações não lineares na estabilidade de fase e no desempenho funcional do sistema, principalmente quando levadas em consideração junto com as condições de tratamento térmico. Assim, a análise isolada de cada variável não seria suficiente para entender completamente o comportamento do material. Portanto, é necessário um método que permita avaliar ao mesmo tempo os efeitos principais e suas possíveis interações. Para esse fim, foi adotado um planejamento fatorial do tipo 2^2 , projetado para examinar de forma sistemática o efeito combinado da temperatura de calcinação e da concentração de dopagem na formação e estabilidade do sistema em questão.

3.1.2 Planejamento fatorial 2^2 com repetição no ponto central

O planejamento experimental foi organizado com base em um delineamento fatorial do tipo 2^2 , com repetição no ponto central, estabelecendo a estrutura mínima necessária para analisar simultaneamente e de maneira sistemática os efeitos principais das duas variáveis escolhidas, temperatura de calcinação e concentração de molibdênio, além de sua possível interação. A opção por esse delineamento baseia-se na demanda de examinar não só o efeito isolado de cada fator, mas também como as variações térmicas podem alterar a eficiência de incorporação do dopante e a estabilidade estrutural do sistema. Em materiais óxidos lamelares multicomponentes, onde os fenômenos termodinâmicos e cinéticos operam de forma acoplada, é fundamental analisar essas variáveis em conjunto para entender o processo de formação de fase e a solidificação de soluções sólidas homogêneas.

Os níveis experimentais foram definidos a partir de um ponto médio estabelecido com base na literatura para a estabilização da fase P2 do composto base $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, cuja cristalização é comumente reportada em torno de 900 °C. Assim, os níveis de temperatura foram fixados como variações simétricas em relação a esse valor central, adotando-se 875 °C e 925 °C como níveis inferior e superior, respectivamente, de modo a investigar a influência de pequenas perturbações térmicas sobre a formação de fase e a incorporação do dopante. Para a variável composicional, os níveis de dopagem foram definidos em 1 % e 3 % de molibdênio, intervalo compatível com o regime clássico de dopagem substitucional em óxidos de metais de transição, usualmente reportado como inferior a 5 %. Essa escolha permite explorar um domínio no qual o molibdênio atua predominan-

temente como dopante estrutural, evitando alterações drásticas no arcabouço cristalino e mantendo coerência com a proposta de modificação controlada das propriedades do material.

O principal objetivo de incluir a repetição no ponto central foi verificar a reprodutibilidade do processo de síntese e observar possíveis erros experimentais relacionados às fases de preparação e tratamento térmico. A repetição do ponto central, além de permitir a verificação da estabilidade das respostas obtidas, possibilita a identificação de indícios de não linearidade no comportamento do sistema na região experimental investigada, reforçando a confiabilidade das conclusões derivadas do modelo fatorial. Nesse cenário, poderia ser feita de forma isolada uma composição sem dopagem, correspondente a 0 % de molibdênio e temperatura no ponto médio de calcinação, como simples referência comparativa. No entanto, essa abordagem implicaria o uso parcial do espaço experimental já existente. Dessa forma, decidiu-se incluir esse aspecto de forma coerente na lógica de um planejamento composto central, em que a composição sem dopante passa a ser oficialmente incorporada como um ponto do espaço experimental, expandindo a capacidade interpretativa da pesquisa sem alterar o núcleo fatorial originalmente definido.

3.1.3 Planejamento composto central (PCC) de dois fatores e dois níveis adaptado

O Planejamento Composto Central (PCC) é um tipo de delineamento experimental muito usado na metodologia de superfície de resposta. Seu propósito é possibilitar a modelagem de comportamentos quadráticos, adicionando pontos centrais e axiais a um núcleo fatorial. Ao contrário de um planejamento fatorial simples, que permite apenas a estimativa de efeitos lineares e de interação, o PCC oferece graus adicionais de liberdade que permitem capturar curvaturas no espaço experimental, possibilitando a criação de modelos de segunda ordem. Estruturalmente, o delineamento é formado por três grupos de pontos: (i) o núcleo fatorial, representado pelos níveis -1 e +1; (ii) o ponto central, representado pelo nível 0; e (iii) os pontos axiais, situados a uma distância de $\pm\alpha$ ao longo de cada eixo do espaço experimental. Neste estudo, utilizou-se um PCC de dois fatores e dois níveis adaptado, baseado na estrutura do planejamento fatorial previamente estabelecido.

No PCC, as variáveis experimentais são apresentadas de forma codificada para padronizar o espaço experimental e possibilitar a criação de modelos matemáticos que não dependem das unidades físicas originais. A transformação de uma variável real X_i para sua forma codificada x_i é dada por

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (3.1)$$

em que X_0 representa o valor no ponto central e ΔX corresponde ao semi-intervalo entre os níveis superior e inferior do planejamento fatorial. Dessa forma, os níveis do fatorial

são representados por $x_i = -1$ e $x_i = +1$, enquanto o ponto central assume $x_i = 0$. Para um PCC com dois fatores, a distancia axial α é determinada por $\alpha = (2^2)^{1/4}$, resultando em $\alpha = \sqrt{2}$. Os pontos axiais são, portanto, posicionados em $(\pm\sqrt{2}, 0)$ e $(0, \pm\sqrt{2})$, ampliando o espaço experimental além do núcleo fatorial e permitindo a estimativa de termos quadráticos no modelo de regressão.

A representação geométrica do PCC para dois fatores, ilustrada na Figura 7 apresentada, evidencia a organização espacial dos pontos que compõem o delineamento. Os vértices do quadrado interno correspondem ao núcleo fatorial 2^2 , com combinações codificadas $(1,1)$, $(1,-1)$, $(-1,-1)$ e $(-1,1)$, enquanto o ponto central $(0,0)$ representa os valores médios das variáveis experimentais. Os pontos posicionados em $(\pm\sqrt{2}, 0)$ e $(0, \pm\sqrt{2})$ constituem os pontos axiais, responsáveis por expandir o domínio experimental além da região estritamente fatorial. Embora essa estrutura permita, em sua forma completa, o ajuste de modelos quadráticos e a determinação matemática de um ponto ótimo por meio de regressão de segunda ordem, o objetivo do presente trabalho não consiste na modelagem formal da superfície de resposta. A construção do delineamento foi realizada de modo a possibilitar essa expansão caso os resultados indiquem comportamento quadrático significativo. Nesta etapa, a superfície de resposta é empregada principalmente como ferramenta de análise de tendências. Nesse contexto, foi incorporado apenas um dos pontos axiais previstos teoricamente, correspondente à expansão ao longo do eixo composicional, o que estabelece a transição entre a representação geométrica do espaço codificado e a matriz experimental efetivamente executada.

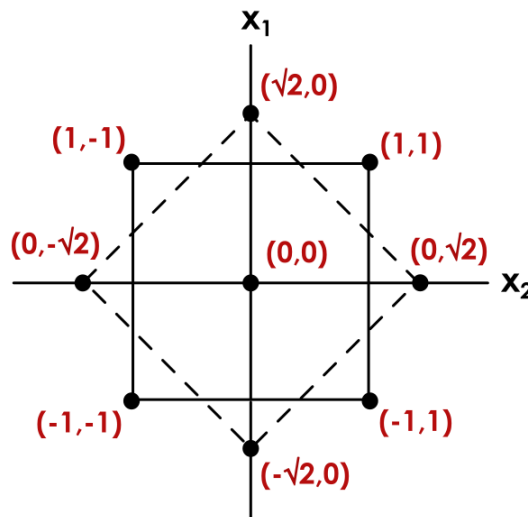


Figura 7 – Representação esquemática do planejamento composto central (PCC) para dois fatores, mostrando os pontos fatoriais $(\pm 1, \pm 1)$, os pontos axiais $(\pm\sqrt{2}, 0)$ e $(0, \pm\sqrt{2})$, e o ponto central $(0, 0)$, em coordenadas codificadas das variáveis X_1 e X_2 . (Fonte: Próprio autor)

No delineamento adotado, uma maior atenção foi dada ao ponto axial correspondente a $-\sqrt{2}$ no eixo composicional, definido como a composição sem dopagem (0 % de Mo), assumindo o papel de referência estrutural do sistema. Considerando a Equação 3.1 de codificação e adotando-se $X_0 = 2\%$ como ponto central, tem-se que, para $x_i = -\sqrt{2}$ e $X_i = 0\%$,

$$\Delta X = \frac{2}{\sqrt{2}} \approx 1,414\%, \quad X_{-1} \approx 0,586\%, \quad X_{+1} \approx 3,414\% \quad (3.2)$$

sendo $X_{\pm 1}$ os valores reais (não codificados) das concentrações de Mo. Entretanto, por conveniência experimental e alinhamento com valores usualmente reportados na literatura para dopagens substitucionais inferiores a 5 %, optou-se pela adoção de níveis inteiros próximos a esses valores, estabelecendo-se 1 % e 3 % como níveis fatoriais efetivos. Tal aproximação mantém a coerência estrutural do espaço experimental, introduzindo variações inferiores a meio ponto percentual, o que não compromete a análise das tendências composicionais. Assim, a matriz experimental apresentada reflete essa adaptação prática, na qual os níveis composicionais seguem a sequência operacional 0–1–2–3 %, preservando o ponto axial de referência (0 %), o ponto central (2 %) e os níveis fatoriais simetricamente distribuídos em torno dele, conforme explicitado na Tabela 3.

Tabela 3 – Matriz experimental do planejamento fatorial 2^2 com repetição no ponto central e inclusão de ponto axial.

Código da síntese	Código da temperatura de calcinação	Temperatura (°C)	Código da porcentagem de Mo	Porcentagem de Mo inserido (%)
925-1	1	925	-1	1
925-3	1	925	1	3
875-1	-1	875	-1	1
875-3	-1	875	1	3
900-2	0	900	0	2
900-0	0	900	$-\sqrt{2}$	0

3.2 Escolha dos precursores e cálculo estequiométrico dos reagentes

3.2.1 Reagentes e agentes complexantes utilizados

A síntese dos compostos foi realizada por meio da rota sol-gel, conforme descrito anteriormente na seção de fundamentação teórica. Esse método envolve a dissolução de precursores metálicos em solução, seguida por processos de complexação, gelificação e tratamento térmico subsequente para a formação da fase óxida desejada. Nesse cenário, a seleção dos reagentes deve cumprir requisitos específicos do método, especialmente alta solubilidade em meio aquoso e habilidade para fornecer os cátions metálicos de forma

homogênea na solução precursora. Por esse motivo, os precursores utilizados em rotas sol-gel costumam ser sais metálicos que contêm ânions como nitratos, acetatos, citratos ou molibdatos, já que esses compostos possuem boa solubilidade e se decompõem de forma relativamente controlada durante as fases de aquecimento. Essa propriedade facilita a criação de soluções precursoras estáveis e ajuda na distribuição equilibrada dos cátions no gel, um fator crucial para a produção de óxidos multicomponentes com composição química uniforme.

Considerando esses critérios, foram selecionados como fontes metálicas o molibdato de amônio tetrahidratado $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, utilizado como precursor do molibdênio, o acetato de manganês(II) tetrahidratado $C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$ como fonte de manganês, o nitrato de ferro(III) nonahidratado $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como precursor de ferro e o acetato de sódio trihidratado $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ como fonte de sódio. A escolha desses sais foi motivada principalmente por sua elevada solubilidade em água destilada, facilidade de manipulação e decomposição térmica favorável durante as etapas de pré-calcinação e calcinação. Essas características permitem a obtenção de soluções precursoras homogêneas contendo simultaneamente todos os cátions necessários para a formação do material final.

Como mencionado anteriormente, os agentes quelantes são essenciais para estabilizar os íons metálicos em solução durante o processo sol-gel, o que favorece a criação de complexos metal-orgânicos que ajudam a manter a composição homogênea do sistema. Neste estudo, o ácido cítrico anidro foi empregado como agente quelante, em razão de sua alta habilidade de coordenação com cátions metálicos e seu uso extensivo em rotas sol-gel para a síntese de óxidos multicomponentes. Além disso, etilenoglicol foi utilizado como agente polimerizante, reagindo com o ácido cítrico por meio de reações de poliesterificação. Isso resulta na formação de uma matriz orgânica tridimensional capaz de aprisionar os complexos metálicos em escala molecular. A combinação desses compostos facilita a criação de um gel estável e homogêneo, o que ajuda na distribuição equilibrada dos elementos e na obtenção de pós com alta homogeneidade química após o tratamento térmico.

3.2.2 Cálculo estequiométrico e implementação da rotina computacional

O cálculo das quantidades estequiométricas dos reagentes necessárias para a síntese dos compostos foi realizado com o auxílio de uma rotina computacional desenvolvida na linguagem R. A utilização de um script Listing 3.1 automatizado permite reduzir erros de cálculo, além de facilitar a geração das quantidades de reagentes para diferentes composições químicas investigadas no planejamento experimental. Inicialmente, foram definidas no código as constantes molares dos elementos químicos presentes no composto alvo ($Na_{0.67}Fe_{1-x-y}Mn_xMo_yO_2$), incluindo sódio, ferro, manganês, molibdênio e oxigênio. Essas constantes são armazenadas em uma estrutura do tipo lista (MM), permitindo que

sejam posteriormente acessadas de forma organizada durante os cálculos da massa molar do composto e das quantidades de cada reagente precursor.

Em seguida, foram definidas as massas molares dos reagentes precursores utilizados na síntese, incluindo acetato de sódio, nitrato de ferro (III) nonahidratado, acetato de manganês (II) tetrahidratado e molibdato de amônio tetrahidratado. Esses valores são armazenados no código em uma lista denominada **precursores**, permitindo que as massas molares sejam facilmente acessadas nas etapas posteriores de cálculo das quantidades necessárias de cada reagente. Nessa mesma estrutura também são incluídas as massas molares do ácido cítrico anidro e do etilenoglicol, utilizados como agentes complexantes no processo sol-gel.

A etapa seguinte da rotina computacional consiste no cálculo da massa molar do composto alvo para cada composição investigada. Considerando a fórmula geral do material $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Mo}_y\text{O}_2$, a massa molar total é obtida pela soma ponderada das massas molares dos elementos constituintes, levando em conta suas respectivas frações estequiométricas.

$$M_{total} = 0.67M_{Na} + (1 - x - y)M_{Fe} + xM_{Mn} + yM_{Mo} + 2M_O \quad (3.3)$$

No código, essa operação é implementada por meio da variável **M_total**, que utiliza os valores armazenados previamente na lista **MM**. Dessa forma, a massa molar do composto passa a ser recalculada automaticamente sempre que o teor de molibdênio (y) é alterado, garantindo consistência no cálculo das quantidades de reagentes para cada composição estudada.

Uma vez determinada a massa molar do composto alvo para uma dada composição, o passo seguinte consiste no cálculo do número de mols de material que corresponde à massa final desejada para cada ensaio. Esse valor é obtido pela razão entre a massa alvo do produto final e a massa molar previamente calculada, conforme a relação

$$n_{composto} = \frac{m_{alvo}}{M_{total}} \quad (3.4)$$

No código desenvolvido em *R*, essa operação é implementada por meio da variável **n_composto**. Esse parâmetro desempenha papel central na rotina computacional, pois define a quantidade total de matéria a partir da qual são determinadas as frações molares correspondentes de cada cátion presente na composição do material.

A partir do número total de mols do composto calculado anteriormente, torna-se possível determinar a quantidade de matéria associada a cada cátion presente na estrutura do material. Para isso, cada fração estequiométrica da composição é multiplicada por **n_composto**, resultando nos valores correspondentes de n_{Na} , **n_Fe**, **n_Mn** e **n_Mo**. No código em *R*, essas operações são realizadas explicitamente por meio das variáveis **n_Na**, **n_Fe**, **n_Mn** e **n_Mo**, que representam a quantidade de matéria de cada espécie metálica

necessária para a obtenção da composição desejada. Esse procedimento garante que a proporção entre os diferentes cátions seja preservada de acordo com a estequiometria definida para o sistema estudado.

Com base nas quantidades de matéria calculadas para cada cátion, a rotina computacional realiza então a conversão dessas quantidades em massas dos respectivos reagentes precursores utilizados na síntese. Essa conversão é efetuada multiplicando-se o número de mols de cada espécie metálica pela massa molar do precursor correspondente, previamente definida na lista `precursores`. No caso do molibdênio, é necessário considerar que o molibdato de amônio tetrahidratado contém sete átomos de Mo por unidade molecular. Dessa forma, a quantidade de mols do precursor é obtida dividindo-se (`n_Mo`) por sete antes da conversão para massa. Esse procedimento permite determinar diretamente as massas de cada reagente que devem ser pesadas experimentalmente para a obtenção da composição desejada.

Para a aplicação prática da rotina computacional, foram definidos no código os valores das composições a serem avaliadas, particularmente os teores de molibdênio (`Mo (%)`) correspondentes aos diferentes ensaios experimentais. Esses valores são armazenados em um vetor (`mo_percent_values`), que é utilizado como entrada para a função `calcular_massas`. Por meio da função `lapply`, o cálculo estequiométrico é automaticamente executado para cada uma das composições definidas, enquanto a função `rbind` permite consolidar os resultados individuais em uma única tabela. Essa tabela contém as massas de cada precursor necessárias para a preparação de cada amostra e é posteriormente exportada para um arquivo no formato *Excel* utilizando o pacote `writexl`, facilitando sua utilização durante a etapa experimental de pesagem dos reagentes. Adicionalmente, o código inclui uma segunda função, denominada `calcula_massa_reagentes`, que realiza o cálculo completo das massas dos reagentes, incluindo também os agentes complexantes ácido cítrico e etilenoglicol, com base no número total de mols de cátions presentes na composição. Dessa forma, a rotina desenvolvida permite automatizar de maneira sistemática o cálculo das quantidades necessárias de todos os reagentes empregados na síntese.

Listing 3.1 – Rotina em R para cálculo estequiométrico

```

1 library(writexl)
2 options(digits = 10)
3 # Constantes molares dos elementos (g/mol)
4 MM <- list(
5   Na = 22.99,
6   Fe = 55.845,
7   Mn = 54.938,
8   Mo = 95.96,
9   O = 15.999 )

```

```

10 # Massas molares dos precursores (g/mol)
11 precursores <- list(
12   Na_A_sodio = 136.08,
13   Fe_N_ferro = 404.00,
14   Mn_A_manganes = 245.09,
15   Mo_Molibdato_AM = 1235.86, # (NH4)6Mo7O24 4H2O
16   A_citrico = 192.13,
17   Eglicol = 62.07 )
18 #-----
19 # Funcao 1: Calcula massas basicas para y (Mo%)
20 #-----
21 calcular_massas <- function(y_percent, massa_alvo = 2, x = 0.5,
22                               Na_ratio = 0.67) {
23   y <- y_percent / 100
24   Fe_frac <- 1 - x - y
25   # Massa molar do composto alvo
26   M_total <- Na_ratio * MM$Na + Fe_frac *
27     MM$Fe + x * MM$Mn + y * MM$Mo + 2 * MM$O
28   n_composto <- massa_alvo / M_total
29   # Massas dos precursores
30   m_Na <- n_composto * Na_ratio * precursores$Na_A_sodio
31   m_Fe <- n_composto * Fe_frac * precursores$Fe_N_ferro
32   m_Mn <- n_composto * x * precursores$Mn_A_manganes
33   m_Mo <- (n_composto * y / 7) * precursores$Mo_Molibdato_AM # 1
34     mol cont m 7 Mo
35 data.frame(
36   Mo (%) = y_percent,
37   massa Na_A_sodio (g) = m_Na,
38   massa Fe_N_ferro (g) = m_Fe,
39   massa Mn_A_manganes (g) = m_Mn,
40   massa Mo_Molibdato_AM (g) = m_Mo
41 )
42 }
43 # Valores de Mo (%) dos 11 ensaios
44 mo_percent_values <- c(1, 1, 3, 3, 2, 2, 0, 4, 2, 2, 2)
45 # Gerar e exportar tabela de massas basicas
46 tabela_resultados <- do.call(rbind, lapply(mo_percent_values,
47                                             calcular_massas))
48 print(tabela_resultados)
49 write_xlsx(tabela_resultados, "tabela_massas.xlsx")
50 #-----
51 # Funcao 2: Calculculo completo com complexantes

```



```

51 #-----
52 calcula_massa_reagentes <- function(x, y, massa_produto_final =
    2,
53                                     Na_ratio = 0.67) {
54   Fe_frac <- 1 - x - y
55   M_total <- Na_ratio * MM$Na + Fe_frac * MM$Fe + x * MM$Mn + y *
56     MM$Mo + 2 * MM$O
57   n_composto <- massa_produto_final / M_total
58 # Mols de cada cation
59   n_Na <- n_composto * Na_ratio
60   n_Fe <- n_composto * Fe_frac
61   n_Mn <- n_composto * x
62   n_Mo <- n_composto * y
63   n_total <- n_Na + n_Fe + n_Mn + n_Mo
64 # Massas dos reagentes
65   resultado <- data.frame(
66     Mn_x = x,
67     Mo_y = y,
68     Massa_Molar_Comp = round(M_total, 5),
69     Mols_Composto = round(n_composto, 5),
70     Total_Mols_Cations = round(n_total, 5),
71     Na_A_sodio_g = round(n_Na * precursores$Na_A_sodio, 5),
72     Fe_N_ferro_g = round(n_Fe * precursores$Fe_N_ferro, 5),
73     Mn_A_manganes_g = round(n_Mn * precursores$Mn_A_manganes, 5),
74     Mo_Molibdato_AM_g = round((n_Mo / 7) *
75                               precursores$Mo_Molibdato_AM, 5),
76     A_citrico_g = round(n_total * precursores$A_citrico, 5),
77     Eglicol_g = round(n_total * precursores$Eglicol, 5)
78   )
79   return(resultado)
80 }
81 # Exemplo de uso:
82 ensaio1 <- calcula_massa_reagentes(x = 0.5, y = 0.03)
83 print(ensaio1)

```

3.3 Síntese dos compostos

3.3.1 Procedimento de pesagem

As quantidades de cada reagente precursor utilizadas na síntese foram determinadas com base nos cálculos estequiométricos realizados pela rotina computacional desen-

valida em linguagem R, descrita na subseção anterior. A partir das massas obtidas para cada composição, os reagentes foram pesados individualmente em balança analítica com precisão de 10^{-4} g. Para cada ensaio experimental, as massas correspondentes de acetato de sódio trihidratado, nitrato de ferro (III) nonahidratado, acetato de manganês (II) tetrahidratado e molibdato de amônio tetrahidratado foram medidas de acordo com os valores previamente calculados, garantindo que as proporções molares entre os diferentes cátions fossem mantidas conforme a composição nominal definida para cada amostra.

Para pesar os precursores sólidos e o ácido cítrico anidro, usou-se um béquer individual colocado sobre a balança analítica. Antes de cada pesagem, o recipiente era corretamente tarado para que somente a massa do reagente adicionado fosse levada em conta na medida. Depois de pesar os precursores em pó, o etilenoglicol passou pelo mesmo processo. Apesar de esse método poder indicar, à primeira vista, a possibilidade de pequenas perdas de material que não seriam prontamente transferidas para a solução reacional, essa abordagem foi escolhida de maneira intencional. Isso ocorre porque cada precursor foi dissolvido separadamente na etapa de preparação da solução precursora, procedimento que possibilita a recuperação completa dos reagentes nos recipientes utilizados para a pesagem. Assim, a opção por esse método de pesagem está diretamente ligada à próxima etapa de preparação das soluções, em que cada precursor é diluído individualmente para minimizar possíveis perdas de material.

3.3.2 Preparação da solução precursora

Primeiramente, adicionou-se cerca de 20 mL de água destilada em cada béquer que continha os precursores sólidos previamente pesados e o ácido cítrico anidro, visando promover a solubilização individual de cada reagente. Depois que os compostos foram completamente dissolvidos, as soluções foram transferidas para um único béquer de maior capacidade, onde a solução precursora final foi preparada. Para prevenir perdas de material nessa fase, lavaram-se as paredes e o fundo de cada béquer usado na pesagem, adicionando-se pequenas quantidades de água destilada. Em seguida, aspirou-se esse líquido com uma pipeta e transferiu-se para o béquer com a solução principal. A primeira solução introduzida no recipiente principal foi o nitrato de ferro (III), que permaneceu sob agitação contínua em agitador magnético durante todo o processo de mistura. A escolha da solução de nitrato de ferro foi escolhida de forma arbitrária. Posteriormente, as demais soluções precursoras foram adicionadas de forma sucessiva, mantendo-se o procedimento de lavagem dos recipientes de pesagem com água destilada para assegurar a transferência completa dos reagentes. Em seguida, adicionou-se à solução a quantidade equivalente de ácido cítrico, que é responsável pela etapa de complexação dos íons metálicos contidos na solução. Finalmente, o etilenoglicol foi adicionado ao sistema, transferido com cuidado por meio de uma pipeta para garantir que o reagente fosse completamente incorporado à solução precursora. A Figura 8a) apresenta a forma a qual foi solubilizados os precursores

de forma individual.

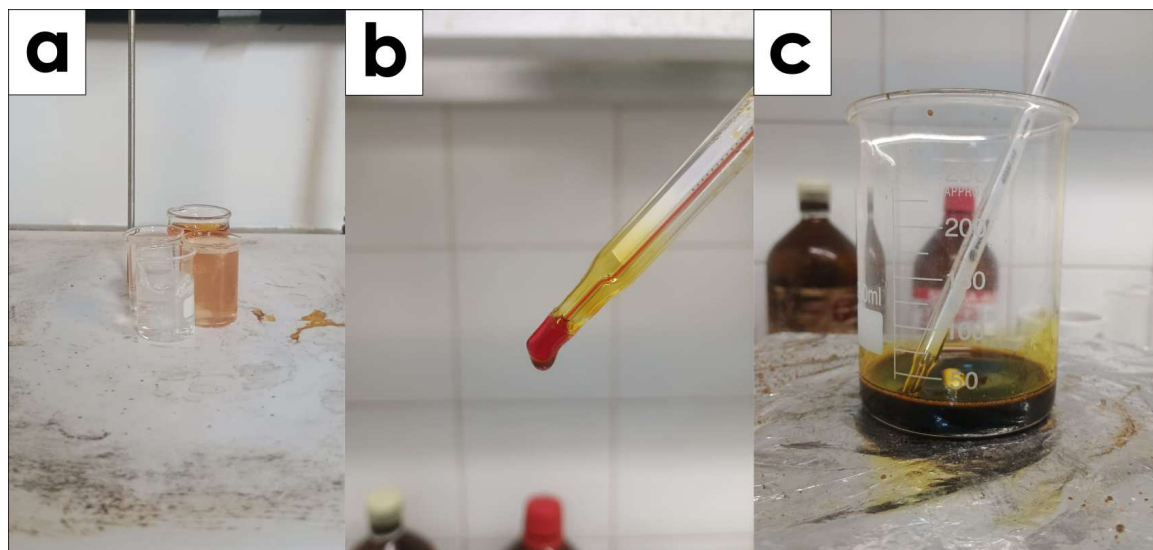


Figura 8 – Etapas da preparação da solução precursora e formação do gel na síntese sol-gel: (a) dissolução individual dos precursores em água destilada; (b) aumento de viscosidade da solução durante o aquecimento e início do processo de gelificação; (c) formação do gel espesso após a evolução da rede polimérica do sistema. (Fonte: Próprio autor)

3.3.3 Formação do gel

Depois de preparar a solução precursora, começou-se a etapa de formação do gel, que consiste em aquecer a solução enquanto se agita continuamente. Ao longo de todo esse processo, a temperatura da solução foi cuidadosamente controlada, respeitando o limite seguro necessário para prevenir a degradação prematura da fração orgânica do sistema. Em especial, procurou-se prevenir a chamada “caramelização” da fase orgânica, um fenômeno que pode acontecer em temperaturas mais altas e que prejudica a formação apropriada da matriz polimérica, a qual é responsável por manter a distribuição uniforme dos íons metálicos na solução. Assim, a temperatura de aquecimento foi mantida em torno de 70 °C, um valor comumente encontrado na literatura para rotas sol-gel baseadas no sistema ácido cítrico-etilenoglicol. Nessas condições, a solução foi mantida sob aquecimento até apresentar aumento progressivo de viscosidade, evoluindo gradualmente para um gel de elevada consistência, conforme ilustrado na Figura 8b) e Figura 8c). Após a formação do gel espesso, o material foi deixado em repouso até atingir temperatura ambiente, permitindo o aumento adicional de sua consistência e preparando-o para as etapas subsequentes de pré-calcinação e calcinação.

3.3.4 Tratamento térmico: pré-calцинаção

Após a formação do gel e seu resfriamento até temperatura ambiente, o material foi submetido à etapa de pré-calцинаção em forno mufla. Nessa etapa, o gel foi aquecido até aproximadamente 400 °C, promovendo a decomposição da matriz orgânica formada pelo sistema ácido cítrico–etilenoglicol e resultando na formação de um sólido de aspecto espumoso e altamente poroso. Esse material apresenta caráter predominantemente amorfo e elevada área superficial, características que favorecem as etapas subsequentes de tratamento térmico e formação da fase cristalina desejada. Após a pré-calцинаção, o sólido obtido foi submetido a moagem manual com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas e aumentar a área de contato entre os constituintes do material, favorecendo os processos de difusão iônica durante as etapas posteriores de calцинаção. Em seguida, o pó foi peneirado utilizando uma peneira de malha 325 mesh, garantindo maior uniformidade granulométrica antes de ser utilizado nos experimentos de calцинаção exploratória.

3.4 Estudos exploratórios de calцинаção

3.4.1 Determinação da temperatura de calцинаção

Para verificar experimentalmente a temperatura de calцинаção sugerida na literatura para materiais de composição similar, foi conduzido um estudo exploratório usando o pó previamente obtido na etapa de pré-calцинаção. Neste experimento, o material passou por um tratamento térmico gradual em forno mufla, com patamares sucessivos de temperatura de 750 °C, 825 °C e 900 °C. O sistema foi mantido em cada um desses níveis por uma hora antes de avançar para o próximo nível de temperatura. Ao término de cada fase de permanência térmica, pequenas amostras do material foram coletadas para análise estrutural posterior.

As amostras coletadas em cada nível de temperatura foram analisadas por meio da difração de raios X (DRX), a fim de monitorar a progressão estrutural do material durante o tratamento térmico. A identificação das fases presentes foi feita analisando os difratogramas obtidos e comparando os picos observados com padrões descritos na literatura para compostos de estrutura lamelar do tipo P2. Os resultados dessas análises foram empregados como critério para validar a temperatura de calцинаção utilizada na síntese das amostras do experimento planejado.

3.4.2 Determinação do tempo de calцинаção

Após a confirmação da adequação da temperatura de 900 °C para a calцинаção do material, foi realizado um segundo estudo exploratório com o objetivo de avaliar a influência do tempo de permanência nessa temperatura sobre a formação da fase cristalina desejada. Para esse experimento, foi mantida a mesma rampa de aquecimento utilizada

anteriormente, variando-se apenas o tempo de permanência no patamar final de 900 °C. Foram investigados três tempos de tratamento térmico: 1 h, 6 h e 11 h. Ao final de cada ensaio, amostras do material foram coletadas e posteriormente analisadas por difração de raios X (DRX), permitindo avaliar a evolução estrutural do composto em função do tempo de calcinação e fornecer subsídios para a definição das condições de tratamento térmico utilizadas na síntese final das amostras do planejamento experimental.

3.5 Calcinação final dos compostos

Após a execução dos estudos exploratórios de calcinação, estabeleceram-se as condições de tratamento térmico utilizadas na síntese final dos compostos produzidos neste estudo. Com base nos resultados da determinação da temperatura e do tempo de calcinação, definiu-se como condição padrão o tratamento térmico com duração de 6 horas na temperatura final de calcinação, estipulada conforme as condições estabelecidas no planejamento experimental.

A Figura 9 mostra os perfis térmicos empregados nas fases de pré-calcinação e calcinação. O aquecimento gradual até 425 °C foi realizado na etapa de pré-calcinação, seguida de um período de permanência. O principal objetivo desse processo foi permitir a decomposição e volatilização dos compostos orgânicos remanescentes da rota de síntese, além de facilitar a incorporação do oxigênio atmosférico no forno. Esse procedimento gera um sólido amorfo que serve como precursor para a fase cristalina almejada. O perfil de aquecimento desta fase exibe um comportamento quase linear, o que indica que o processo de decomposição térmica da matriz orgânica está sendo conduzido de forma controlada.

Na próxima etapa de calcinação, o material amorfo obtido passou por outro tratamento térmico para permitir a difusão iônica e o rearranjo estrutural necessários para criar a fase cristalina pretendida. Ao contrário da pré-calcinação, o perfil térmico exibe alterações nas rampas de aquecimento em diversas faixas de temperatura, que correspondem aos limites de taxa de aquecimento (°C/min) permitidos pelo forno mufla empregado em cada intervalo térmico. O perfil mostrado na Figura 9 corresponde à síntese identificada como 900-0, empregada como referência para demonstrar o método utilizado. Para as outras amostras do planejamento experimental, o perfil de aquecimento permaneceu o mesmo, alterando-se apenas a temperatura final de calcinação, enquanto o tempo de permanência no patamar final foi mantido constante em 6 horas.

Para realizar a calcinação, as amostras que passaram pela etapa de pré-calcinação foram colocadas em cadinhos cerâmicos e colocadas no forno mufla, expostas ao perfil térmico mencionado anteriormente. Após o tempo necessário na temperatura final determinada, o resfriamento foi conduzido dentro do forno até cerca de 200 °C, ponto em que as amostras foram removidas. Esse procedimento foi implementado para diminuir o tempo

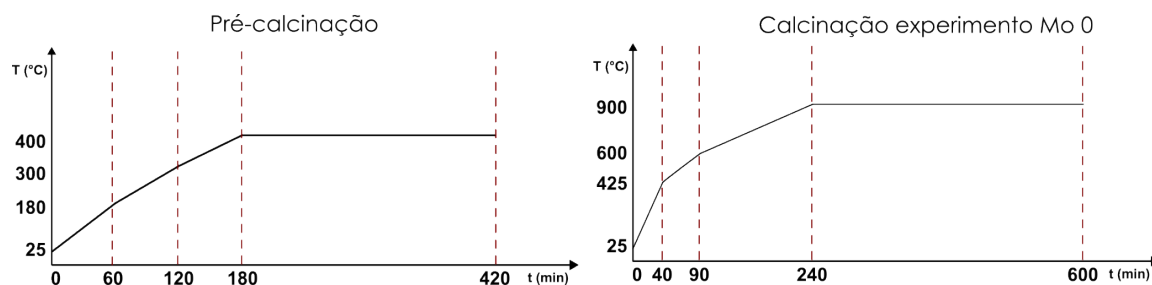


Figura 9 – Perfis térmicos utilizados nas etapas de pré-calcinação e calcinação dos materiais sintetizados. O perfil de calcinação apresentado corresponde ao experimento 900-0, utilizado como referência para os demais tratamentos térmicos, nos quais apenas a temperatura final de calcinação foi variada conforme o planejamento experimental. (Fonte: Próprio autor)

que o material fica exposto a altas temperaturas, reduzindo assim os potenciais efeitos da difusão iônica do sódio e sua possível volatilização durante o processo de resfriamento natural do forno, que acontece de maneira relativamente lenta.

Depois do tratamento térmico, os pós foram desaglomerados manualmente em um almofariz, peneirados para padronizar a granulometria e, em seguida, armazenados para as próximas etapas de caracterização.

3.6 Técnicas de caracterização

3.6.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para analisar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados. Essa técnica foi utilizada para confirmar a reprodutibilidade dos experimentos relacionados ao ponto central do planejamento experimental, analisar a formação da fase cristalina do tipo P2 pretendida e detectar a presença ou ausência de fases secundárias. Ademais, a avaliação dos difratogramas possibilitou a verificação do nível de cristalinidade dos materiais e possíveis efeitos de crescimento preferencial de planos cristalinos, por meio da intensidade relativa dos picos identificados. Durante a fase exploratória de definição das condições de calcinação, os difratogramas foram empregados para monitorar o comportamento das posições e intensidades dos picos característicos da fase cristalina, possibilitando a comparação com padrões descritos na literatura.

Os estudos foram conduzidos através de um difratômetro X'Pert Pro MPD (Panalytical), utilizando radiação $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas na geometria θ - 2θ , empregando uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 10° a 80° em 2θ , com passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 10 s por passo.

O software X'Pert HighScore foi empregado para o tratamento e a análise dos difratogramas. A identificação da fase cristalina foi realizada comparando as posições e intensidades relativas dos picos com os dados descritos na literatura para o composto $\text{P2-Na}_{0,67}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$. Na fase de definição das condições de calcinação, os difratogramas foram analisados visualmente em comparação com os fornecidos em um artigo de referência, o que possibilitou a avaliação da formação da fase P2 em relação aos parâmetros de síntese. Além disso, empregaram-se ferramentas de identificação de fases disponíveis no software, fundamentadas na compatibilidade entre a posição e a intensidade dos picos, utilizando-se a filtragem pelos elementos presentes na composição química do material. Esse procedimento também possibilitou a avaliação da presença e da intensidade relativa de possíveis fases secundárias geradas durante a calcinação.

Para analisar o efeito da dopagem com molibdênio na estrutura cristalina, utilizou-se o método de Rietveld para realizar o refinamento, a fim de examinar possíveis mudanças estruturais relacionadas à substituição nos locais ocupados pelos metais de transição. Essa metodologia possibilitou a análise de alterações nos parâmetros estruturais, bem como possíveis deslocamentos ou mudanças na intensidade dos picos relacionados aos planos cristalográficos típicos da estrutura P2.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas sintetizadas foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), que possibilitou a avaliação do tamanho médio dos grãos, da forma das partículas e da organização morfológica dos materiais. Essa técnica também foi utilizada para confirmar a existência de características estruturais descritas na literatura para materiais com estrutura lamelar do tipo P2, como morfologia em placas e possíveis elementos hexagonais ligados ao hábito cristalino típico dessa fase.

As imagens foram capturadas com um microscópio eletrônico de varredura com emissor por efeito de campo (FEG), modelo APREO 2C da Thermo Fisher Scientific.

Para preparar as amostras, os pós sintetizados foram colocados sobre uma fita condutiva de carbono, que estava fixada em um suporte metálico adequado para análise em microscopia eletrônica. Para reduzir os efeitos do carregamento eletrostático durante a aquisição das imagens e prevenir distorções morfológicas, as amostras receberam uma camada condutora de ouro antes da análise.

3.7 Preparação dos eletrodos

3.7.1 Preparação da mistura ativa

A mistura ativa (slurry) foi preparada combinando o material ativo sintetizado, um aditivo condutor e um ligante polimérico, na proporção em massa de 85:10:05, res-

pectivamente, para o material ativo, carbono condutor (carbon black) e ligante (PVDF).

As quantidades foram calculadas com base na preparação de 0,5 g de slurry sólido. Assim, empregou-se 0,425 g do material ativo, 0,050 g de carbon black e 0,025 g de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Uma solução de ligante com concentração de 82 mg/mL⁻¹ foi obtida pela dissolução do ligante em 1-metil-2-pirrolidona (NMP). Levando em conta essa concentração e a massa de PVDF requerida, determinou-se o volume equivalente da solução a ser incorporado à mistura.

Primeiramente, o material ativo e o carbon black foram pesados em uma balança analítica, empregando uma folha de alumínio cortada nas dimensões da base de pesagem da balança. Isso visou facilitar a transferência dos pós para o recipiente do moinho de bolas, utilizado nas etapas seguintes da mistura. Após a pesagem, os líquidos foram incorporados à mistura por meio de pipetagem, abrangendo o volume calculado da solução de PVDF e cerca de 30 µL de 1-metil-2-pirrolidona extra, empregado para modificar a viscosidade da suspensão.

O slurry precursor empregado na etapa de fabricação dos eletrodos, descrita na próxima subseção, foi obtido a partir da mistura resultante.

3.7.2 Confecção dos eletrodos

Os eletrodos foram produzidos a partir do slurry gerado na fase de preparação da mistura ativa. A Figura 10 apresenta um esquema do procedimento completo, destacando as etapas principais da deposição, secagem e conformação dos eletrodos.

Primeiramente, após pesar os componentes e adicionar os líquidos ao recipiente de aço inoxidável do moinho de bolas, foram colocadas quatro esferas de aço inoxidável no recipiente, que foi então adequadamente fechado. Para garantir a dispersão uniforme do material ativo, do aditivo condutor e do ligante na suspensão, o recipiente foi colocado no moinho de bolas e submetido à moagem a 100 rpm por 15 minutos.

A base para a deposição do slurry foi preparada durante o processo de moagem. Para isso, uma folha de alumínio adequada para a produção de eletrodos foi cortada em tiras, com comprimento aproximadamente igual ao da placa de vidro usada como suporte. A largura da tira foi estabelecida para que o slurry possa ser depositado sem que o material chegue às extremidades da folha. Posteriormente, uma pequena quantidade de álcool isopropílico foi colocada na placa de vidro para melhorar a aderência da folha de alumínio à superfície. Depois de posicionar a folha, tiras de fita isolante foram colocadas nas bordas laterais, com duas camadas em cada lado, para determinar a espessura da camada depositada no processo de laminação.

Depois de preparar a base, o slurry produzido no moinho de bolas foi aplicado na folha de alumínio e distribuído ao longo da tira utilizando a técnica de laminação (doctor

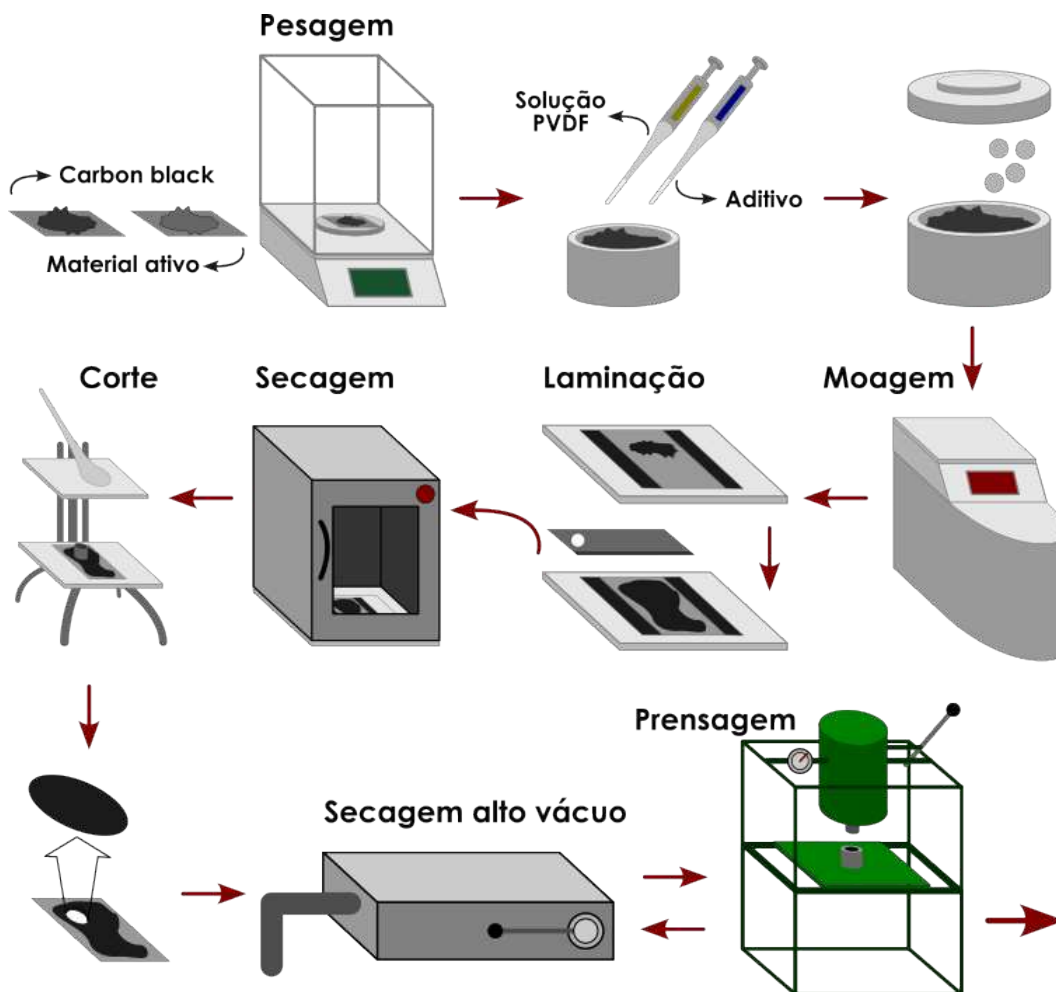


Figura 10 – Esquema das etapas de preparação da mistura ativa e fabricação dos eletrodos, incluindo pesagem dos componentes, moagem da suspensão, deposição por laminação (doctor blade), secagem, corte dos discos e prensagem final seguida de secagem em alto vácuo. (Fonte: Próprio autor)

blade), empregando uma lâmina para espalhar a suspensão de maneira aproximadamente uniforme sobre a superfície. Em seguida, a placa de vidro com a deposição foi colocada em uma estufa para secar por cerca de 24 horas, o que permitiu a evaporação do solvente e a formação da camada sólida do eletrodo.

Depois de secar, a folha de alumínio foi retirada da placa de vidro e as fitas isolantes laterais foram removidas. Discos de eletrodo foram obtidos posteriormente por meio de corte mecânico, utilizando um aro cortante de aço temperado com diâmetro de 11 mm, acoplado a uma prensa manual. Os discos obtidos foram submetidos a um processo de secagem em forno de alto vácuo a cerca de 100 °C e pressão de 10^{-3} mbar por uma hora para eliminar completamente os vestígios de solvente e umidade.

Após essa fase, a massa de cada eletrodo foi medida em uma balança analítica para registrar a massa ativa depositada. Em seguida, os eletrodos passaram por um processo

de prensagem a 8 toneladas por 15 segundos, com o objetivo de aprimorar a conexão entre as partículas do material ativo e o coletor de corrente.

Por fim, os eletrodos prensados foram colocados novamente no forno de alto vácuo, sob as mesmas condições de temperatura e pressão, por cerca de 40 minutos, para uma remoção final da umidade antes de serem transferidos para a glovebox, onde foram usados na montagem das células eletroquímicas.

3.8 Caracterização eletroquímica

3.8.1 Montagem das células eletroquímicas

A montagem de células em configuração de meia-célula, com sódio metálico atuando como contra-eletródo e eletródo de referência, permitiu a caracterização eletroquímica dos materiais. A Figura 15 mostra o diagrama da configuração usada.

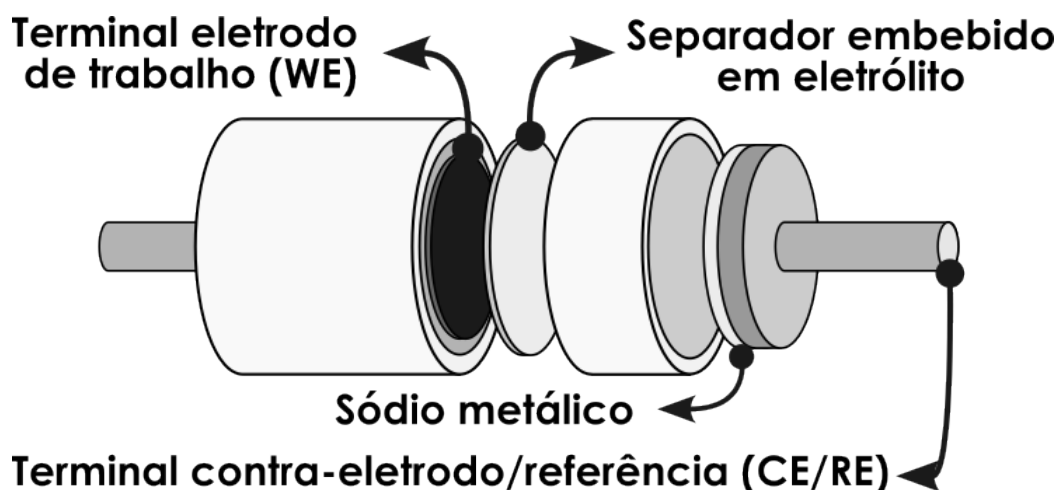


Figura 11 – Esquema da montagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios, em configuração de meia-célula, mostrando o eletródo de trabalho (WE), o separador embebido em eletrólito e o contra-eletródo/eletrodo de referência constituído por sódio metálico (CE/RE). (Fonte: Próprio autor)

A montagem das células foi feita dentro de uma glovebox, em uma atmosfera controlada, para prevenir a exposição do sódio metálico e do eletrólito à umidade e ao oxigênio ambiental. Primeiramente, o eletródo previamente fabricado foi colocado sobre um terminal condutor de aço inoxidável, que estava acoplado a um suporte de policloreto de vinila (PVC), servindo como base mecânica do sistema.

Um separador poroso, previamente imerso em uma solução eletrolítica de perclorato de sódio, foi colocado sobre o eletródo. Esse separador permite o transporte de íons de sódio entre os eletrodos, enquanto impede o contato elétrico direto entre eles. Posteriormente, foi colocada uma peça intermediária de PVC, que teve como objetivo ajudar

no alinhamento do sistema e no adequado posicionamento do terminal correspondente ao contra-eletrodo.

Uma fina camada de sódio metálico foi aplicada na extremidade do terminal condutor de aço inoxidável correspondente para a formação do contra-eletrodo/eletrodo de referência. Em seguida, posicionou-se esse terminal sobre o conjunto separador-eletrodo, permitindo que o sódio metálico entrasse em contato com o separador que já havia sido impregnado com eletrólito.

Depois de posicionar os componentes eletroquímicos, uma mola foi colocada ao longo da haste do terminal do contra-eletrodo. Em seguida, foram adicionadas peças extras de PVC para garantir a fixação mecânica do conjunto. Esse sistema de compressão assegura um contato apropriado entre o sódio metálico, o separador e o eletrodo de trabalho, auxiliando na diminuição da resistência de contato durante as medições eletroquímicas.

Após a montagem da célula, os terminais elétricos foram ligados ao equipamento de medição eletroquímica. Nesse equipamento, foram feitas primeiramente medições do potencial de circuito aberto (OCV) e, em seguida, testes de cronopotenciometria para analisar o comportamento eletroquímico dos materiais.

3.8.2 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos com o uso de um sistema de teste de baterias multicanal da Arbin. A aquisição e a programação dos experimentos foram executadas usando o software MITS Pro versão 4.12, ao passo que o monitoramento em tempo real dos parâmetros eletroquímicos foi realizado com o auxílio do módulo Data Watcher. Os dados experimentais coletados foram posteriormente processados e analisados com o suporte do software Origin, no qual foram executadas as análises da capacidade de descarga e o cálculo da capacidade específica dos eletrodos.

Após a montagem, as células eletroquímicas foram mantidas na condição de potencial de circuito aberto (Open Circuit Voltage - OCV) por cerca de 24 horas antes de iniciar os testes de ciclagem. Esse intervalo de descanso visa permitir que o sistema eletroquímico se estabilize, o que favorece o molhamento apropriado do separador pelo eletrólito, a estabilização das interfaces entre o eletrodo e o eletrólito e a homogeneização inicial da distribuição de íons dentro da célula.

Após o período de estabilização em OCV, as células foram submetidas a ensaios de cronopotenciometria (carga/descarga galvanostática). Os experimentos foram realizados aplicando-se uma corrente constante de $1,0 \times 10^{-4}$ A (100 μ A), alternando etapas de carga e descarga dentro de uma janela de potencial entre 2,0 e 4,0 V, em relação ao eletrodo de referência de sódio metálico Na^+/Na . Durante a etapa de carga, a corrente positiva

foi aplicada até que o potencial da célula atingisse o limite superior de 4,0 V, enquanto na etapa de descarga foi aplicada corrente negativa até o limite inferior de 2,0 V. Esse procedimento foi repetido de forma cíclica para avaliação do comportamento eletroquímico dos eletrodos.

Os dados obtidos durante os ensaios de carga e descarga foram exportados e tratados no software Origin para análise do desempenho eletroquímico dos eletrodos. A partir das curvas de cronopotenciometria foram extraídos os valores máximos de capacidade de descarga em cada ciclo, os quais foram utilizados para calcular a capacidade específica dos eletrodos. Para esse cálculo, considerou-se a massa do material depositado sobre o coletor de corrente, obtida pela diferença entre a massa do disco de alumínio sem deposição e a massa do eletrodo confeccionado. A evolução da capacidade específica ao longo dos ciclos foi então avaliada por meio da comparação dos valores obtidos para as oito descargas realizadas durante o ensaio eletroquímico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da síntese e caracterização dos materiais desenvolvidos neste trabalho são apresentados e discutidos neste capítulo. Primeiramente, os resultados da difração de raios X são examinados para avaliar a formação da fase P2, identificar a presença de fases secundárias e investigar os efeitos da dopagem com molibdênio na estrutura cristalina do sistema. A seguir, discutem-se os aspectos morfológicos observados por meio da microscopia eletrônica, com o objetivo de correlacionar o hábito cristalino e a microestrutura dos materiais às características estruturais identificadas anteriormente. Por último, são exibidos os resultados dos ensaios eletroquímicos, possibilitando a correlação entre estrutura, morfologia e desempenho funcional, com foco na capacidade específica, na retenção de capacidade e no impacto das condições de síntese no comportamento eletroquímico dos compostos.

4.1 Caracterização estrutural por difração de raios X

A difração de raios X foi a técnica utilizada para realizar a caracterização estrutural dos materiais sintetizados. Essa técnica permitiu monitorar a formação da fase lamelar desejada, identificar fases secundárias e avaliar como as condições de síntese e a dopagem com molibdênio afetaram a estrutura cristalina do sistema. Levando em conta que a obtenção da fase P2 em óxidos lamelares de sódio está fortemente ligada ao tratamento térmico, a avaliação dos difratogramas foi estruturada em duas fases complementares. Na primeira, os dados de DRX foram empregados para validar experimentalmente as condições de calcinação baseadas na literatura, por meio de estudos exploratórios de temperatura e duração. Na segunda, foi possível discutir a formação de fases cristalinas, a presença de produtos secundários e possíveis mudanças estruturais relacionadas à adição de Mo ao comparar os difratogramas das amostras obtidas no planejamento experimental.

A primeira fase da análise estrutural envolveu a verificação experimental da adequação da temperatura de calcinação, utilizando como referência o valor de 900 °C, frequentemente mencionado na literatura para materiais semelhantes ao sistema P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. Conforme ilustrado na Figura 12, o material pré-calcinado exibe um perfil majoritariamente amorfo, sem reflexões intensas e bem definidas, o que indica a formação do sólido precursor após a decomposição da matriz orgânica. A partir da calcinação a 750 °C, já é possível notar o surgimento de picos cristalinos, sinalizando o começo da organização estrutural do material. No entanto, a definição dos efeitos ainda é restrita. Apesar de a cristalinidade se tornar mais evidente em 825 °C, com uma resolução de picos aprimorada, é na amostra calcinada a 900 °C que se nota a correspondência mais

sólida com o padrão cristalográfico previsto. Isso é corroborado pelo subgráfico incluído na própria figura, no qual os picos obtidos do arquivo *.cif* são confrontados com o difratograma experimental. Esse comportamento sugere que a temperatura de 900 °C não só confirma a tendência apontada pela literatura, mas também se revela experimentalmente mais propícia para promover a formação da fase P2.

Uma vez validada a faixa de temperatura, procedeu-se à análise exploratória do tempo de calcinação a 900 °C, cujos difratogramas estão apresentados na Figura 13, referente à triagem temporal. Nessa comparação, observa-se que a amostra tratada por 1 h já apresenta os reflexos característicos da fase P2, assinalados na figura, porém ainda coexistindo com picos adicionais de baixa intensidade, indicativos da presença de fases secundárias ou de reação incompleta. Ao se elevar o tempo de permanência para 6 h, esses sinais indesejados tornam-se menos pronunciados, ao mesmo tempo em que os picos da fase P2 se mantêm bem definidos, sugerindo uma condição mais favorável para a consolidação estrutural do material. Já na amostra tratada por 11 h, nota-se novamente o aparecimento de reflexões secundárias com maior intensidade relativa, o que indica que tempos excessivos de calcinação podem favorecer processos de segregação de fases ou perda de estabilidade da estrutura obtida. Assim, a análise comparativa mostrada nessa figura evidencia que 6 h representa a condição mais adequada dentre os tempos avaliados, conciliando boa definição estrutural com menor contribuição de fases parasitas.

Após determinar experimentalmente as condições térmicas de calcinação, iniciou-se a análise dos difratogramas das amostras coletadas durante o planejamento experimental. A Figura 14 que compara a primeira bateria de síntese com a segunda bateria evidencia que, na primeira série, havia uma presença constante de reflexões relacionadas à fase espinélio Mn_2FeO_4 , o que complicava ainda mais a interpretação dos dados estruturais. Isso se deve ao fato de que a presença dessa fase parasita interferia na análise da formação da fase P2 e tornava mais difícil a avaliação dos possíveis efeitos da dopagem com Mo na rede cristalina principal. Para resolver esse problema, foi feita uma otimização na etapa sol-gel, com mais atenção à solubilização individual dos precursores e à transferência quantitativa das soluções precursoras, conforme explicado na metodologia. A comparação entre as baterias de síntese permite observar diretamente o efeito dessa alteração. Na segunda bateria, os picos relacionados ao espinélio não aparecem mais, o que indica que a modificação no processo de síntese foi eficiente para eliminar essa fase secundária e para tornar o sistema mais apropriado para a análise dos efeitos do molibdênio.

Na ausência da contribuição do espinélio, a segunda bateria de síntese permitiu uma leitura estrutural mais confiável do sistema, revelando uma competição mais nítida entre a fase P2 desejada e fases secundárias associadas ao molibdênio. Como pode ser observado no painel inferior da figura comparativa, as amostras sintetizadas a 875 °C apresentam maior tendência à formação da fase O3, enquanto o aumento do teor de Mo

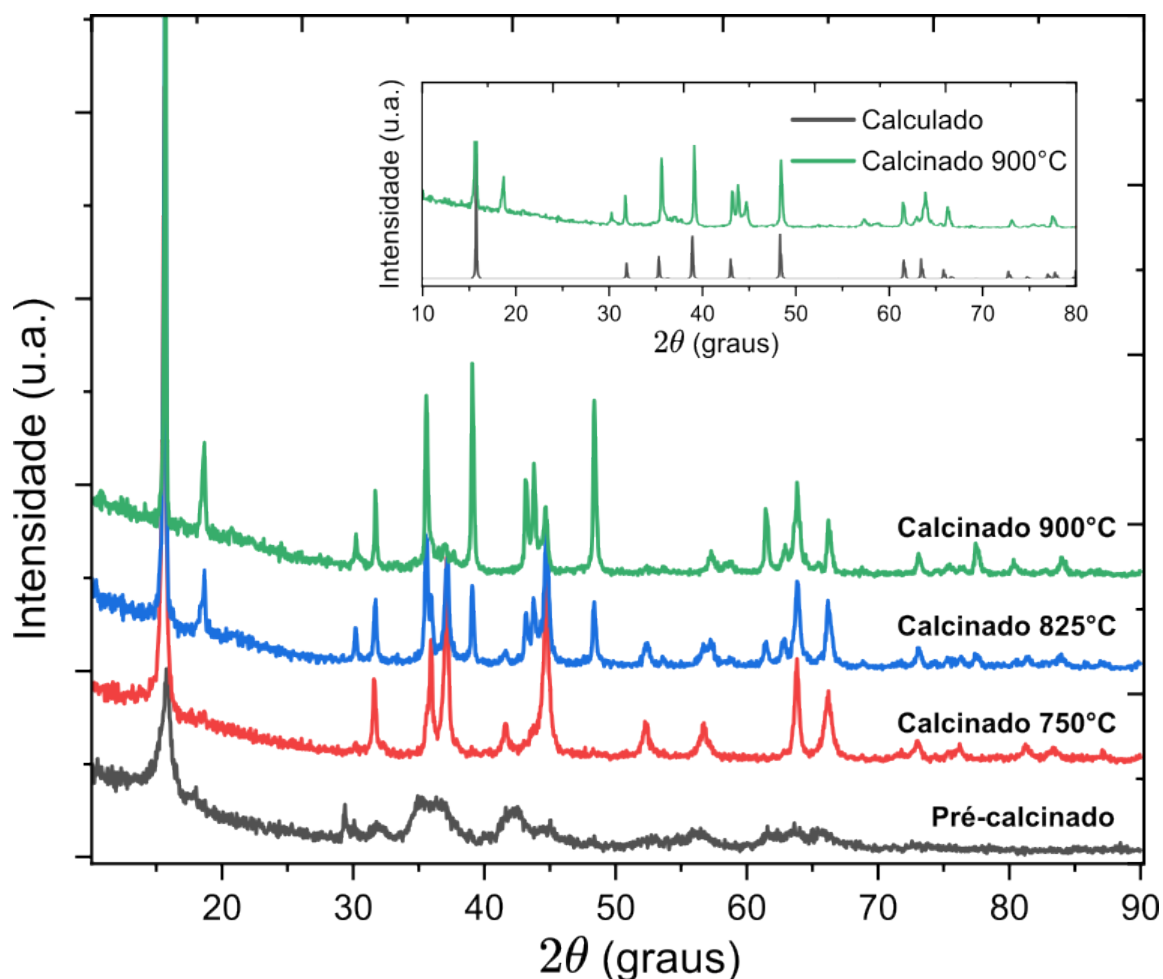


Figura 12 – Difratomogramas de raios X do material pré-calcinado e após calcinação a 750, 825 e 900 °C, todos com tempo de permanência de 1h, utilizados na etapa exploratória de determinação da temperatura de calcinação. O detalhe no canto superior mostra a comparação entre o difratograma da amostra calcinada a 900 °C e o padrão calculado a partir do arquivo cristalográfico de referência da fase $P2\text{-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. (Fonte: Próprio autor).

favorece o aparecimento de reflexões atribuídas a Na_2MoO_4 e MoO_3 . Essa tendência é particularmente evidente nas composições de maior dopagem, nas quais os picos dessas fases secundárias se tornam mais perceptíveis. Em contrapartida, a amostra 925-1 se destaca por apresentar reflexões majoritariamente associadas à fase P2, com sinais de fases secundárias de baixa intensidade relativa, sugerindo uma condição estruturalmente mais limpa. Esse comportamento indica que a incorporação de Mo ao sistema não ocorre de forma simples ou integral, mas sim em um regime competitivo, no qual parte do molibdênio pode contribuir para modificar a rede P2, enquanto outra parte tende a segregar na forma de molibdatos e óxidos.

Para aprofundar a interpretação das fases presentes na segunda bateria de síntese, foi realizado o refinamento de Rietveld, cujos resultados estão resumidos na tabela

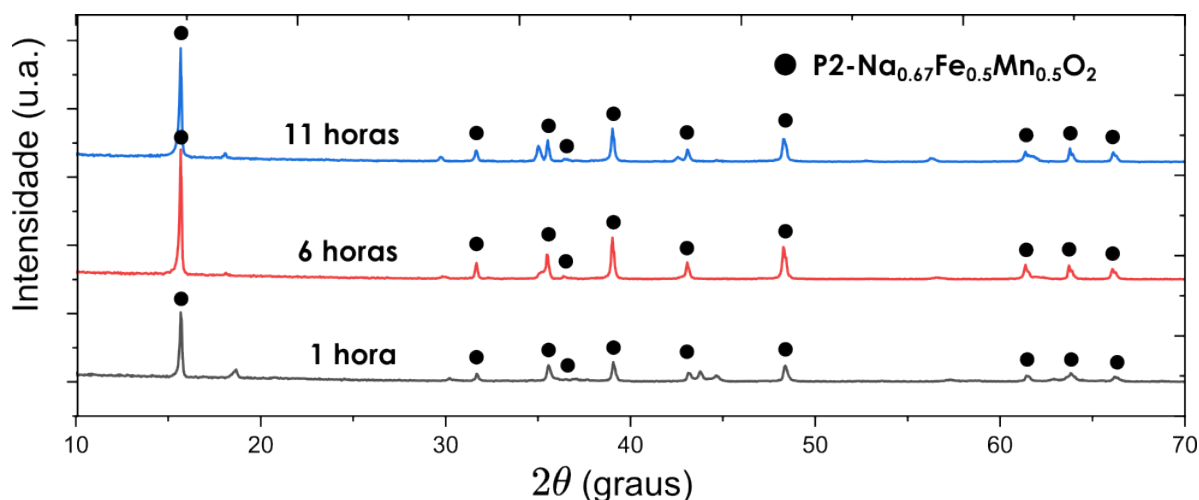


Figura 13 – Difratomogramas de raios X das amostras calcinadas a 900 °C por 1, 6 e 11h, utilizados na etapa exploratória de determinação do tempo de calcinação. Os pontos pretos indicam as posições dos reflexos característicos da fase P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. (Fonte: Próprio autor) .

correspondente. De modo geral, os valores dos parâmetros estatísticos do ajuste, com $R_p \sim 25 - 27$, $R_{wp} \sim 31 - 33$ e $GOF \sim 7,8 - 8,6$, indicam que o refinamento não atinge um nível de ajuste fino suficiente para atribuições quantitativas rigorosas. Ainda assim, os resultados fornecem robustez suficiente para sustentar tendências estruturais e estimativas aproximadas das frações de fase, motivo pelo qual as proporções apresentadas foram interpretadas de forma qualitativa, sempre como valores aproximados. Na Tabela 4 em questão, observa-se que a fase P2 permanece majoritária em todas as composições refinadas, mas coexistindo com frações variáveis de fases secundárias. Em particular, a amostra 925-1 apresenta a maior predominância relativa da fase P2 e menor contribuição das demais fases, em concordância com o que já era sugerido visualmente pelo difratograma, enquanto composições com maior teor de Mo exibem aumento da fração de Na_2MoO_4 e MoO_3 , reforçando a hipótese de segregação parcial do molibdênio.

A interpretação estrutural é reforçada pelo gráfico dos parâmetros de rede da fase P2 da Figura 17, no qual são apresentados, em eixos distintos, os valores de $a = b$ e c obtidos a partir do refinamento para as diferentes sínteses. Como se observa nessa figura, a introdução de Mo não leva apenas ao aparecimento de fases secundárias, mas também está associada a alterações mensuráveis na célula unitária da fase P2. A variação conjunta dos parâmetros no plano basal e ao longo do eixo c indica que a rede hospedeira responde à presença do molibdênio, sugerindo modificação estrutural efetiva da fase lamelar. Esse resultado é particularmente relevante porque, embora a presença de demonstre que parte do Mo segrega para fases secundárias, a mudança sistemática dos parâmetros de rede sugere que outra fração interage com a estrutura P2, sendo compatível com a hipótese de incorporação parcial do dopante nos sítios de metais de transição. Assim, o conjunto

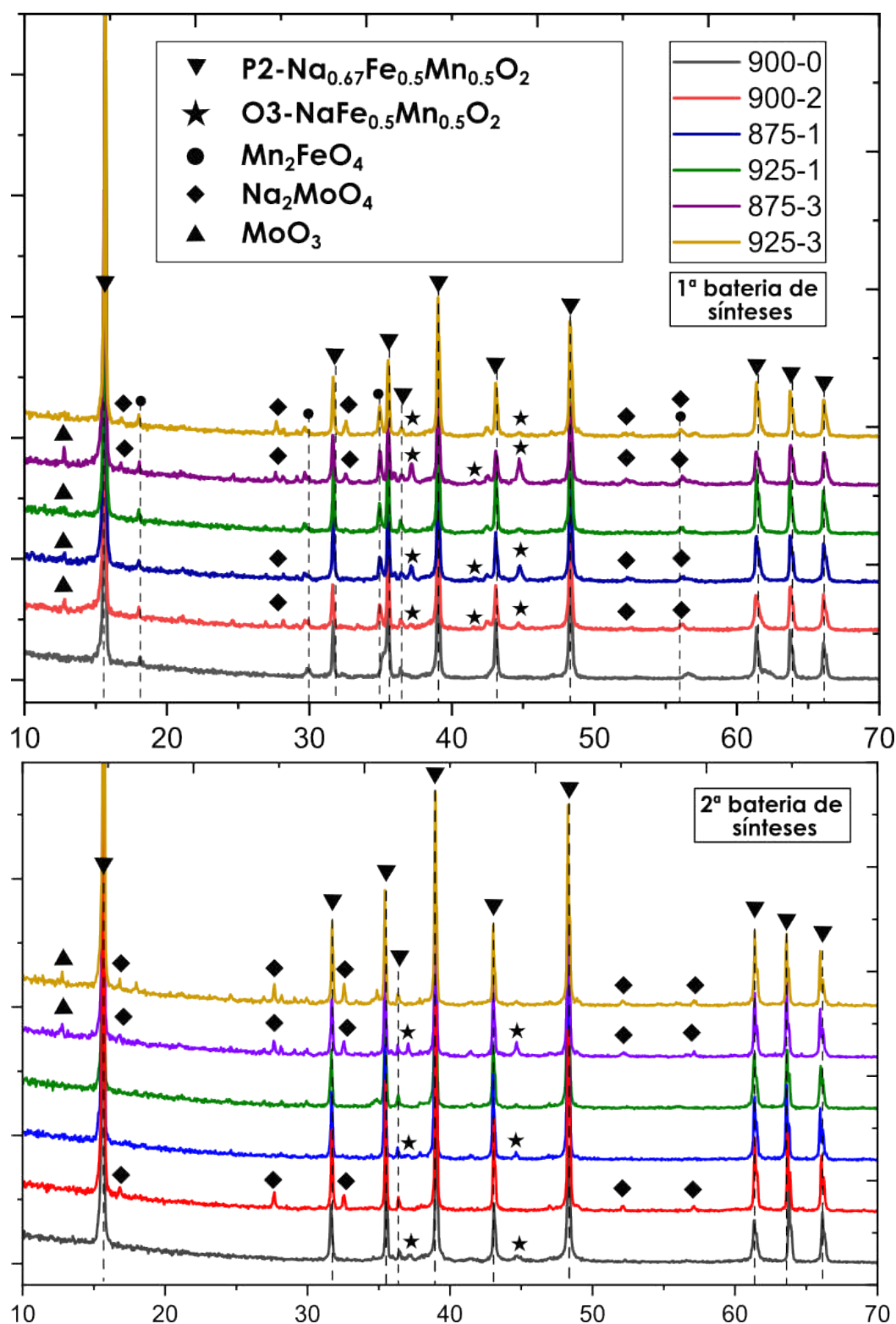


Figura 14 – Difratomogramas de raios X das amostras obtidas na primeira (painel superior) e na segunda (painel inferior) baterias de síntese, mostrando a evolução das fases cristalinas em função da temperatura de calcinação e da porcentagem de Mo. Os símbolos indicam as reflexões características das fases $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{O3-NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, Mn_2FeO_4 , Na_2MoO_4 e MoO_3 . As cores na legenda são correspondentes aos dois painéis (Fonte: Próprio autor).

Tabela 4 – Parâmetros de rede da fase P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ e frações de fase obtidas por refinamento de Rietveld para as diferentes condições de síntese. A fase P2 permanece majoritária em todas as amostras, com pequenas quantidades de fases secundárias. Os refinamentos apresentaram índices estatísticos $R_p \sim 25\text{-}27$, $R_{wp} \sim 31\text{-}33$ e $\text{GOF} \sim 7,8\text{-}8,6$.

Parâmetro	900-0	875-1	925-1	900-2	875-3	975-3
a-b (Å)	2,914	2,921	2,920	2,919	2,921	2,922
c (Å)	11,297	11,273	11,283	11,280	11,274	11,272
P2-NFMO (%)	$\sim 97,8$	$\sim 98,6$	~ 100	$\sim 97,8$	$\sim 92,7$	$\sim 97,4$
O3-NFMO (%)	$\sim 2,2$	$\sim 1,4$	-	-	$\sim 5,2$	-
Na_2MoO_4 (%)	-	-	-	$\sim 2,2$	$\sim 2,1$	$\sim 2,6$
MoO_3 (%)	-	-	-	-	< 1	< 1

formado pelos difratogramas, pela tabela do refinamento e pelo gráfico dos parâmetros de rede aponta para um cenário em que o molibdênio atua de maneira dual, tendo parte modificando a rede P2, enquanto parte excede o limite de solubilidade estrutural e precipita em fases secundárias.

Em conjunto, os resultados de difração de raios X mostram que a síntese do sistema estudado depende de um equilíbrio sensível entre temperatura de calcinação, tempo de permanência e teor de molibdênio. A etapa exploratória validou experimentalmente a escolha de 900 °C e 6 h como condição de tratamento térmico adequada para a formação da fase P2, enquanto a comparação entre as duas baterias de síntese evidenciou que o controle mais rigoroso da etapa sol-gel foi decisivo para eliminar a fase espinélio observada inicialmente. Nas amostras finais, a fase P2 permaneceu como estrutura majoritária, porém coexistindo com fases secundárias cuja intensidade aumenta em condições de maior dopagem com Mo. Ao mesmo tempo, as alterações observadas nos parâmetros de rede indicam que o molibdênio não atua apenas por segregação, mas também exerce influência direta sobre a estrutura lamelar. Dessa forma, a caracterização por DRX sugere que a dopagem com Mo ocorre de maneira parcial e competitiva, havendo simultaneamente modificação da rede P2 e formação de molibdatos/óxidos secundários. Essa interpretação estrutural fornece a base para a análise morfológica subsequente, na qual se busca verificar como essas diferenças de composição e pureza de fase se refletem no hábito cristalino e na organização das partículas.

Os resultados de difração de raios X, em conjunto, indicam que a síntese do sistema analisado requer um equilíbrio delicado entre a temperatura de calcinação, o tempo de permanência e a quantidade de molibdênio. A fase exploratória confirmou experimentalmente que 900 °C e 6 h eram as condições de tratamento térmico adequadas para a formação da fase P2. Ao mesmo tempo, a comparação entre as duas baterias de síntese mostrou que um controle mais rigoroso da etapa sol-gel foi fundamental para eliminar a

fase espinélio observada no início. Nas amostras finais, a fase P2 continuou sendo a estrutura predominante, embora coexistisse com fases secundárias, cuja intensidade cresce em condições de maior dopagem com Mo. Simultaneamente, as mudanças observadas nos parâmetros de rede sugerem que o molibdênio não age apenas por segregação, mas também tem um impacto direto na estrutura lamelar. Assim, a caracterização por DRX indica que a dopagem com Mo ocorre de forma parcial e competitiva, com a modificação da rede P2 e a formação de molibdatos secundários ocorrendo ao mesmo tempo. Essa análise estrutural serve como fundamento para a análise morfológica subsequente, que investiga como essas variações na composição e pureza de fase se manifestam no hábito cristalino e na disposição das partículas.

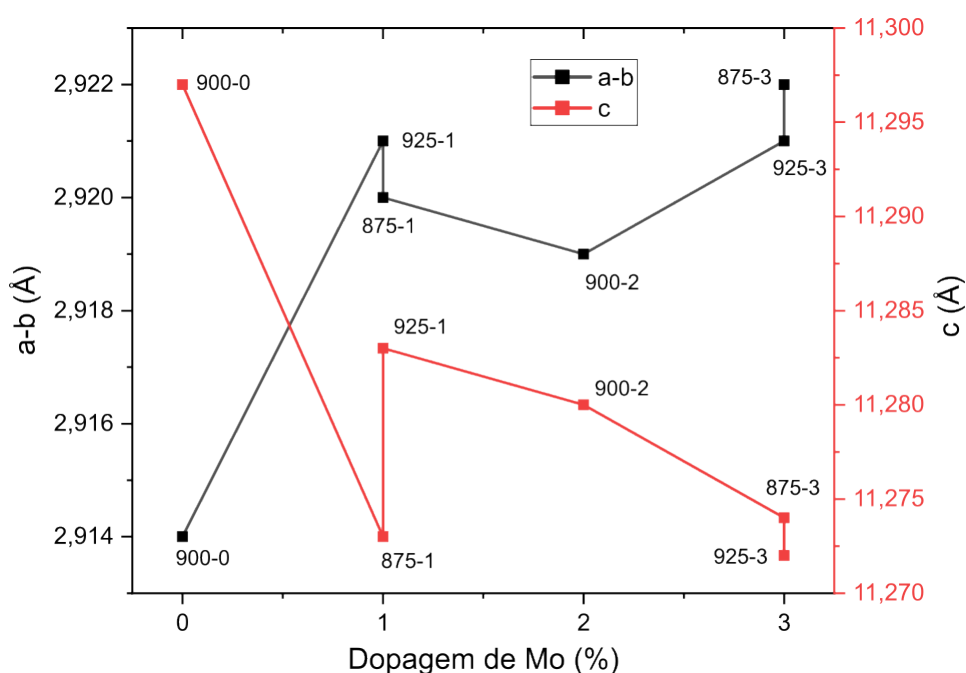


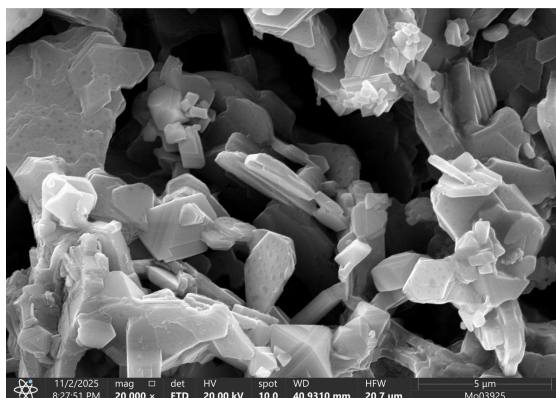
Figura 15 – Variação dos parâmetros de rede $a = b$ e c da fase P2, obtidos por refinamento de Rietveld, em função da porcentagem de molibdênio inserido nas amostras sintetizadas. (Fonte: Próprio autor) .

4.2 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica

A caracterização morfológica por meio da microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como um complemento à análise estrutural realizada por DRX. O objetivo era verificar como as variações de fase e composição observadas nos difratogramas se refletem na morfologia dos cristais formados. Para essa fase, escolheram-se as amostras 925-1 e 925-3, pois elas representam duas condições estruturalmente diferentes dentro da segunda bateria de síntese. Nesta comparação, a primeira apresenta uma predominância mais limpa da fase P2 e a segunda um maior teor de Mo com uma contribuição mais notável de fases secundárias. Dessa forma, a análise comparativa das imagens SEM, apresentadas

na Figura 16, dessas duas amostras possibilita a discussão tanto do padrão cristalino característico da fase lamelar quanto dos possíveis impactos do incremento no teor de molibdênio sobre a organização morfológica do material.

925-3



925-1

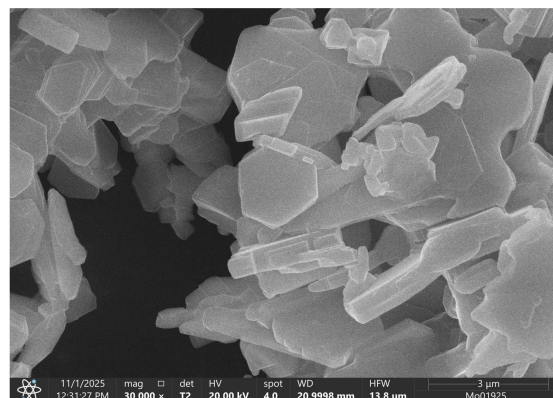


Figura 16 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras 925-3 e 925-1, evidenciando diferenças na morfologia dos cristais formados. Observa-se, em ambas as amostras, a presença de partículas com aspecto lamelar, sendo a amostra 925-1 caracterizada por cristais com morfologia mais regular e contornos hexagonais mais bem definidos. (Fonte: Próprio autor).

A micrografia da amostra 925-1 mostra que a morfologia do material é composta principalmente por partículas de hábito cristalino bem definido, predominantemente em forma de placas com contornos hexagonais e aspecto lamelar. Essa organização está de acordo com a estrutura cristalina usual dos compostos Na_xMO_2 do tipo P2, vinculados ao grupo espacial $P6_3/\text{mmc}$, previamente abordado na fundamentação teórica. A existência dessas placas bem formadas, com superfícies relativamente lisas e geometria regular, indica que, sob essas condições de síntese, o crescimento dos cristais ocorreu de forma mais estruturada. Isso está em linha com o que foi sugerido pelos difratogramas e pelo refinamento de Rietveld, que indicaram uma maior predominância da fase P2 e uma menor intensidade das fases secundárias na amostra 925-1.

Na amostra 925-3, a morfologia mantém parte do caráter lamelar visto em 925-1, entretanto com maior variação na forma e no crescimento dos cristais. Como mostrado na figura, ainda existem placas compatíveis com a fase P2, porém acompanhadas por partículas de geometria menos regular e por cristais não lamelares dispersos entre as placas principais. Essa variação visual indica que o aumento do teor de Mo afeta o processo de crescimento dos cristais, promovendo uma microestrutura mais elaborada. Esse comportamento está em linha com os resultados da DRX, nos quais a amostra 925-3 exibiu uma maior presença de fases secundárias, particularmente relacionadas a molibdatos e óxidos de molibdênio. Assim, a microscopia eletrônica reforça a interpretação de que o aumento

da dopagem não apenas altera a composição de fases do sistema, mas também modifica a forma como essas fases se organizam morfológicamente.

Na amostra 925-3, a morfologia mantém parte do caráter lamelar visto em 925-1, entretanto com maior variação na forma e no crescimento dos cristais. Como mostrado na figura, ainda existem placas compatíveis com a fase P2, porém acompanhadas por partículas de geometria menos regular e por cristais não lamelares dispersos entre as placas principais. Essa variação visual indica que o aumento do teor de Mo afeta o processo de crescimento dos cristais, promovendo uma microestrutura mais elaborada. Esse comportamento está em linha com os resultados da DRX, nos quais a amostra 925-3 exibiu uma maior presença de fases secundárias, particularmente relacionadas a molibdatos e óxidos de molibdênio.

4.3 Desempenho eletroquímico

Como foi visto no capítulo da fundamentação teórica que embasa esse trabalho, vemos que materiais funcionais, principalmente quando o objeto de estudo são os óxidos lamelares, as diferenças estruturais e morfológicas são pertinentes para uma análise mais aprofundada. Essas diferenças observadas nas seções anteriores tendem a refletir diretamente no comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados. Assim, a avaliação do desempenho eletroquímico foi conduzida com o objetivo de comparar a capacidade específica inicial, a retenção dessa capacidade ao longo dos ciclos e o compromisso entre capacidade e estabilidade para as seis amostras obtidas no planejamento experimental. De modo geral, os resultados mostraram que o aumento do teor de molibdênio tende a reduzir a capacidade específica inicial, mas ao mesmo tempo favorece maior estabilidade eletroquímica. Esse comportamento sugere a existência de um balanço entre modificação estrutural da fase P2, formação de fases secundárias e mudanças morfológicas induzidas pela dopagem, tornando necessária uma análise conjunta das curvas de ciclagem e dos parâmetros derivados dessas medidas.

O gráfico de capacidade específica em função do número de ciclos apresentado na Figura 17, evidencia tendências distintas entre as amostras. De modo geral, observa-se que os materiais com maior teor de Mo apresentam menores valores de capacidade específica inicial, porém com menor variação ao longo das oito leituras de descarga. Em contraste, as composições com menor teor de dopante tendem a apresentar capacidades iniciais mais elevadas, mas com maior sensibilidade à perda de desempenho durante a ciclagem. Esse comportamento pode ser observado, por exemplo, na comparação entre 875-1 e 925-3; enquanto a primeira inicia com capacidade significativamente mais alta, a segunda exibe valores mais baixos, porém com maior estabilidade relativa. Dentro desse conjunto, a amostra 875-1 chama atenção por apresentar uma queda mais abrupta a partir do quinto ciclo, ao passo que 900-2 mantém uma trajetória de redução mais suave, preservando um

valor elevado de capacidade específica mesmo ao final do ensaio.

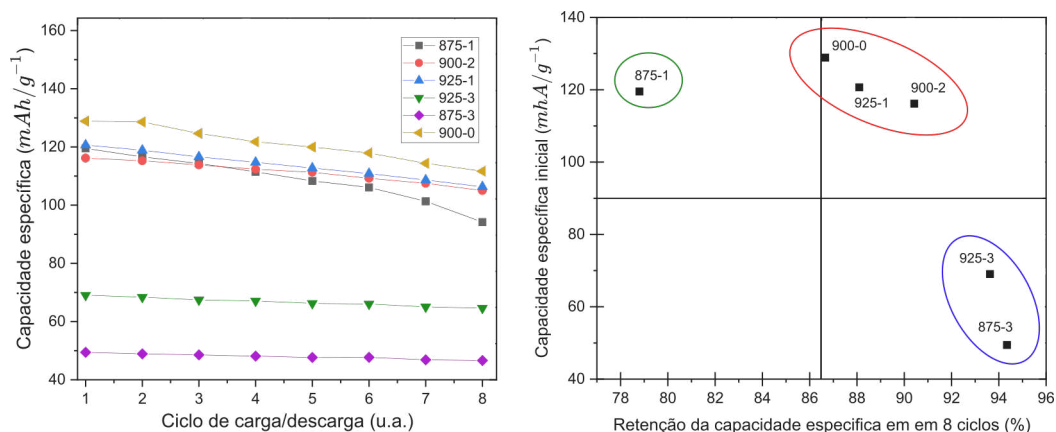


Figura 17 – Paineis esquerdo: evolução da capacidade específica em função do número de ciclos de carga/descarga para as amostras sintetizadas. Paineis direito: relação entre a capacidade específica inicial e a retenção da capacidade específica após 8 ciclos, destacando diferentes agrupamentos de desempenho eletroquímico entre as amostras avaliadas (Fonte: Próprio autor).

Essa distinção entre capacidade inicial e estabilidade torna-se ainda mais clara no gráfico que relaciona a capacidade específica do primeiro ciclo com a fração retida no oitavo ciclo. Nesse diagrama, as amostras distribuem-se em três agrupamentos principais. O primeiro é representado isoladamente por 875-1, posicionada na região de alta capacidade inicial e baixa retenção, confirmando que seu bom desempenho inicial é comprometido por perda acentuada ao longo da ciclagem. O segundo agrupamento reúne amostras que combinam capacidade inicial relativamente alta com boa retenção, constituindo a região de melhor compromisso eletroquímico. Já o terceiro cluster corresponde a materiais de menor capacidade inicial, porém com elevada estabilidade, indicando que a maior retenção nem sempre está associada ao maior armazenamento inicial de carga. Essa representação bidimensional é particularmente útil porque mostra que a avaliação do desempenho não deve ser baseada apenas na capacidade máxima do primeiro ciclo, mas no equilíbrio entre capacidade e conservação ao longo do ensaio.

A interpretação do desempenho eletroquímico é aprofundada pela superfície de resposta apresentada na Figura 18, construída a partir da razão entre a capacidade específica inicial e a capacidade perdida ao longo dos ciclos. Esse parâmetro foi adotado como um critério de “rentabilidade” eletroquímica das sínteses, pois permite avaliar simultaneamente o ganho inicial de capacidade e o quanto desse ganho é sustentado durante a ciclagem. Como indicado na superfície, a região correspondente à síntese 900-2 apresenta o comportamento mais favorável, sugerindo que essa condição oferece o melhor compromisso entre capacidade específica e estabilidade. Em contraste, a amostra 875-1 ocupa uma região desfavorável da superfície, em consequência da queda abrupta de desempe-

nho observada a partir do quinto ciclo. Já a síntese 925-3, embora situada em uma faixa de menor capacidade específica inicial, apresenta posição relativamente favorável devido à sua alta retenção, evidenciando que a estabilidade pode compensar parcialmente uma capacidade inicial mais modesta. Dessa forma, a superfície de resposta reforça que o desempenho ótimo do sistema não está associado aos extremos de capacidade ou retenção isoladamente, mas ao equilíbrio entre ambos.

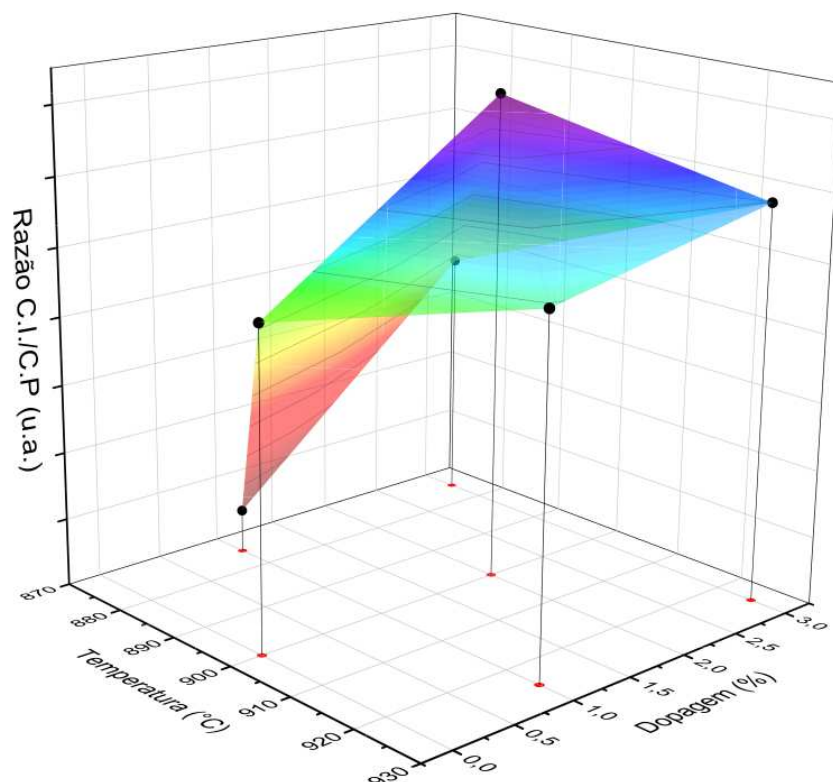


Figura 18 – Superfície de resposta construída a partir da razão entre a capacidade específica inicial e a capacidade perdida ao longo da ciclagem, em função da temperatura de calcinação e da porcentagem de molibdênio inserido nas amostras sintetizadas (Fonte: Próprio autor).

Os resultados eletroquímicos evidenciam que as condições de síntese influenciam de maneira significativa tanto a capacidade específica inicial quanto sua conservação ao longo dos ciclos. Em particular, observa-se que o aumento do teor de molibdênio tende a deslocar o sistema para regiões de maior estabilidade, ainda que acompanhado por redução da capacidade específica inicial. Por outro lado, composições com menor teor de dopante podem apresentar capacidades iniciais mais elevadas, mas com maior suscetibilidade à perda de desempenho durante a ciclagem. Dessa forma, os dados obtidos por cronopotenciometria confirmam que a resposta eletroquímica do sistema depende do ba-

lanço entre temperatura de calcinação e nível de dopagem, conforme já sugerido pelas análises estruturais e morfológicas.

5 CONCLUSÃO

Este estudo analisou a síntese e caracterização do sistema $\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_y\text{O}_2$ obtido pelo método sol-gel, focando principalmente no efeito da dopagem com molibdênio e nas condições de tratamento térmico em relação à formação de fase e ao desempenho eletroquímico. De maneira geral, os resultados indicaram que a rota sintética utilizada foi apropriada para a obtenção de materiais majoritariamente cristalizados na fase lamelar do tipo P2, desde que houvesse um controle rigoroso das etapas de solubilização dos precursores e de calcinação. Nesse cenário, as pesquisas exploratórias de temperatura e tempo de calcinação possibilitaram a validação experimental da condição de 900°C por 6h como a mais apropriada entre as analisadas, equilibrando a formação da fase pretendida e a menor contribuição relativa de fases secundárias.

A fase $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, empregada neste estudo como matriz de referência, demonstrou ser estruturalmente viável por meio do método sol-gel, desde que houvesse um controle rigoroso na etapa de preparação da solução precursora e que as condições de tratamento térmico fossem adequadas. Os resultados da difração de raios X mostraram que a incorporação de molibdênio não resultou em uma substituição simples e integral na rede cristalina. Em vez disso, apresentou um comportamento competitivo, no qual uma parte do Mo altera a estrutura da fase P2 e outra parte se segregou na forma de fases secundárias, sendo Na_2MoO_4 e MoO_3 as mais predominantes. Mesmo assim, as mudanças notadas nos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld indicam que a fase P2 reage estruturalmente à presença do molibdênio, com os resultados corroborando a hipótese de incorporação parcial do dopante nos sítios dos metais de transição.

O ajuste realizado na etapa sol-gel provou ser fundamental para a confiabilidade das análises posteriores. A análise comparativa entre a primeira e a segunda baterias de síntese mostrou que o aprimoramento na solubilização individual dos precursores, juntamente com a melhoria na transferência quantitativa das soluções precursoras, foi adequado para eliminar a formação sistemática da fase espinélio, que havia sido observada no início. Esse resultado evidencia a alta sensibilidade do sistema à uniformidade química nas etapas iniciais da síntese e mostra que pequenas mudanças operacionais podem modificar de maneira significativa o conjunto de fases cristalinas obtidas. A remoção dessa fase parasita na segunda bateria possibilitou uma análise estrutural mais clara do sistema, fortalecendo a interpretação dos impactos da dopagem com molibdênio tanto na fase P2 quanto no desempenho eletroquímico dos materiais.

Além disso, os resultados da microscopia eletrônica mostraram que o método sol-gel favoreceu a formação de grãos com dimensões reduzidas e morfologia compatível com o padrão cristalino lamelar esperado para compostos do tipo Na_xMO_2 . Especificamente,

a amostra 925-1 exibiu cristais com contornos mais regulares e uma geometria hexagonal mais claramente definida, corroborando a predominância estrutural da fase P2 identificada pelo DRX. Na amostra 925-3, apesar da preservação predominante da característica lamelar, notou-se uma maior diversidade morfológica, com a presença de partículas menos regulares, indicando a existência de fases secundárias identificadas estruturalmente. Assim, a análise morfológica não só confirmou a interpretação proposta pelos difratogramas, mas também indicou que a rota sol-gel utilizada foi capaz de gerar uma microestrutura compatível com uma de suas principais vantagens mencionadas na literatura: a produção de partículas mais finas e homogêneas a partir de uma distribuição mais equilibrada dos precursores.

Os ensaios de cronopotenciometria indicaram que a incorporação de molibdênio estabelece um equilíbrio entre a capacidade específica inicial e a estabilidade durante o processo de ciclagem. Em geral, composições com maior teor de Mo mostraram menores valores de capacidade específica inicial, mas melhor desempenho ao longo dos ciclos. Em contrapartida, composições com menor teor de dopante apresentaram capacidades iniciais mais altas, mas com maior propensão à perda de desempenho. Nesse cenário, a síntese 900-2 se destacou por oferecer o melhor equilíbrio entre capacidade específica e manutenção da resposta eletroquímica, enquanto a amostra 875-1 foi considerada menos favorável devido à queda mais acentuada de desempenho a partir do quinto ciclo. A amostra 925-3, por outro lado, apresentou menor capacidade inicial, mas exibiu maior retenção, o que indica que a estabilidade do sistema pode ser beneficiada mesmo em condições de maior formação de fases secundárias. Em conjunto, esses resultados apoiam a ideia de que a adição de Mo ajuda a estabilizar o sistema eletroquimicamente, seja por uma modificação parcial da fase P2, seja por efeitos nas interfaces relacionados às fases secundárias formadas. No entanto, com os dados obtidos neste estudo, essa contribuição não pode ser isolada de maneira conclusiva.

Em conclusão, os resultados indicam que a dopagem com molibdênio no sistema $\text{P2-Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ deve ser entendida como um processo competitivo, em que ocorrem simultaneamente a modificação estrutural da fase ativa e a formação de fases secundárias. Ainda que o presente trabalho não permita afirmar de maneira definitiva o mecanismo exato de incorporação do Mo nem a natureza precisa de sua compensação de carga, os dados estruturais, morfológicos e eletroquímicos obtidos em conjunto indicam que a adição controlada desse elemento pode ser uma estratégia promissora para melhorar a estabilidade eletroquímica do sistema. Nesse sentido, a condição 900-2 destacou-se como a mais promissora dentre as avaliadas.

REFERÊNCIAS

- [1] MATHIYALAGAN, K.; SHIN, D.; LEE, Y.-C. Difficulties, strategies, and recent research and development of layered sodium transition metal oxide cathode materials for high-energy sodium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, v. 90, p. 40–57, mar. 2024. ISSN 2095-4956.
- [2] GAO, H. et al. Advances in layered transition metal oxide cathodes for sodium-ion batteries. *Materials Today Energy*, v. 42, p. 101551, jun. 2024. ISSN 2468-6069.
- [3] BRZEZICKI, W. et al. Tuning Crystal Field Potential by Orbital Dilution in Strongly Correlated d4 Oxides. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 33, n. 8, p. 2375–2381, ago. 2020. ISSN 1557-1947.
- [4] ZHANG, M. et al. Pushing the limit of 3d transition metal-based layered oxides that use both cation and anion redox for energy storage. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 7, p. 522–540, jul. 2022. ISSN 2058-8437.
- [5] YANG, B. et al. Regulating Intercalation of Layered Compounds for Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 52, p. 2104543, 2021. ISSN 1616-3028.
- [6] ZHAO, C. et al. Revealing High Na-Content P2-Type Layered Oxides as Advanced Sodium-Ion Cathodes. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 142, n. 12, p. 5742–5750, mar. 2020. ISSN 0002-7863.
- [7] CHANG, L. et al. Research progress of layered P2-Na₂/3Ni₁/3Mn₂/3O₂ cathode material for sodium ion batteries. *Journal of Energy Storage*, v. 73, p. 109025, dez. 2023. ISSN 2352-152X.
- [8] DUFFY, J. A. Chemical bonding in the oxides of the elements: A new appraisal. *Journal of Solid State Chemistry*, abr. 1986. ISSN 0022-4596.
- [9] CALLISTER. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. [S.l.]: LTC, 2012. ISBN 978-85-216-2124-9.
- [10] PHILLIPS, J. C. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals. *Reviews of Modern Physics*, v. 42, n. 3, p. 317–356, jul. 1970. ISSN 0034-6861.
- [11] WUTTIG, M. et al. *Halide perovskites: third generation photovoltaic materials empowered by metavalent bonding*. [S.l.]: arXiv, 2020.
- [12] REVERE, M.; TOSI, M. P. Structure and dynamics of molten salts. *Reports on Progress in Physics*, set. 1986. ISSN 0034-4885.
- [13] OLLIVIER, B. et al. Crystal structure of -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study. *Journal of Materials Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 6, p. 1049–1056, jan. 1997. ISSN 1364-5501.
- [14] RONDINELLI, J.; SPALDIN, N. Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights From Electronic-Structure Calculations. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, v. 23, p. 3363–81, ago. 2011.

- [15] BARSOUM, M. *Fundamentals of Ceramics*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2022. ISBN 978-1-032-33730-2.
- [16] ELECTRONIC structure and optical properties of semiconductors (Springer series in solid-state sciences) Cohen, Marvin L. Berlin Heidelberg: [s.n.], 1988. ISBN 978-0-387-18818-8.
- [17] GREINER, M. T. et al. Transition Metal Oxide Work Functions: The Influence of Cation Oxidation State and Oxygen Vacancies. *Advanced Functional Materials*, v. 22, n. 21, p. 4557–4568, 2012. ISSN 1616-3028.
- [18] DWIBEDI, D. From cation flexibility to multifaceted industrial adoptability: a voyage to the resourceful spinel. *Advances in Applied Ceramics*, v. 117, n. 2, p. 85–99, fev. 2018. ISSN 1743-6753, 1743-6761.
- [19] REINEN, D.; ATANASOV, M.; LEE, S.-L. Second-sphere ligand field effects on oxygen ligator atoms and experimental evidence—the transition metal–oxygen bond in oxidic solids. *Coordination Chemistry Reviews*, ago. 1998. ISSN 0010-8545.
- [20] ZHURAVLEV, Y. N.; POPLAVNOI, A. S. The Role of Sublattices in Chemical Bonding in Essentially Ionic Crystals. *Journal of Structural Chemistry*, v. 42, n. 5, p. 711–716, set. 2001. ISSN 1573-8779.
- [21] BEHZADFAR, A. et al. Li-ion batteries from an electronic structure viewpoint: From anionic redox to structural stability. *Journal of Power Sources*, v. 600, p. 234240, abr. 2024. ISSN 0378-7753.
- [22] FILIPPETTI, A.; FIORENTINI, V. Coexistence of ionic and metallic bonding in noble-metal oxides. *Physical Review B*, jul. 2005. ISSN 2469-9950.
- [23] LENGLET, M. Iono-Covalent Character of the Metal–Oxygen Bonds in Oxides: A Comparison of Experimental and Theoretical Data. *Active and Passive Electronic Components*, v. 27, n. 1, p. 519019, 2004. ISSN 1563-5031.
- [24] (), Y. L. et al. Enhancing p–d hybridization via synergistic regulation of spatial and energetic orbital overlaps in Ba-doped LaNiO₃ epitaxial films for oxygen evolution activity. *Chinese Physics B*, maio 2025. ISSN 1674-1056.
- [25] FAN, H. et al. Local Structure and Transport Characteristics of TiO₂-FeO-Al₂O₃ System with Various FeO Contents Based on Molecular Dynamics Simulations. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 55, n. 6, p. 4650–4659, dez. 2024. ISSN 1543-1916.
- [26] HAGENMULLER, P. Chemical bonding and intercalation processes. *Solid State Ionics*, v. 40-41, p. 3–9, ago. 1990. ISSN 0167-2738.
- [27] NWOSU, C.; COUGHLIN, E. B. A lattice model on the entropic origin of repulsive potential between interacting ions. *Materials Today Communications*, v. 34, p. 105380, mar. 2023. ISSN 2352-4928.
- [28] MWANGI, P.; OTSU, A.; CHEN, Z.-C. First-principles calculations on the effect of interstitial oxygen on structural, thermodynamic, and elastic properties of titanium-oxygen alloys. *Computational Materials Science*, v. 246, p. 113405, jan. 2025. ISSN 0927-0256.

- [29] QIAO, Y. et al. Effects of heterovalent ions doping-induced oxygen octahedral distortion and defect chemical change on piezoelectric characteristics and thermal stability of PHT-PIN ceramics. *Chemical Engineering Journal*, v. 485, p. 150145, abr. 2024. ISSN 1385-8947.
- [30] PRIVITERA, A. et al. Molecular Quadrupole Moments Promote Ground-State Charge Generation in Doped Organic Semiconductors. *Advanced Functional Materials*, v. 30, n. 45, p. 2004600, 2020. ISSN 1616-3028.
- [31] HAN, L. et al. Multifunctional high-entropy materials. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 12, p. 846–865, dez. 2024. ISSN 2058-8437.
- [32] ZHOU, X. et al. Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics. *Progress in Materials Science*, v. 122, p. 100836, out. 2021. ISSN 0079-6425.
- [33] ISMAIL-BEIGI, S. et al. Picoscale materials engineering. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 11, p. 17060, set. 2017. ISSN 2058-8437.
- [34] KOLLRACK, R. Crystal field interpretation of some activity patterns. *Journal of Catalysis*, v. 18, n. 3, p. 314–319, set. 1970. ISSN 0021-9517.
- [35] XIE, C. et al. Insight into the design of defect electrocatalysts: From electronic structure to adsorption energy. *Materials Today*, v. 31, p. 47–68, dez. 2019. ISSN 1369-7021.
- [36] KOFSTAD, P. Defects and transport properties of metal oxides. *Oxidation of Metals*, v. 44, n. 1, p. 3–27, ago. 1995. ISSN 1573-4889.
- [37] OMAR, S.; NINO, J. C. Consistency in the chemical expansion of fluorites: A thermal revision of the doped ceria. *Acta Materialia*, v. 61, n. 14, p. 5406–5413, ago. 2013. ISSN 1359-6454.
- [38] WANG, X. et al. Ultra-high piezoelectric performance by rational tuning of heterovalent-ion doping in lead-free piezoelectric ceramics. *Nano Energy*, v. 101, p. 107580, out. 2022. ISSN 2211-2855.
- [39] WILLIAMSON, B. A. D. et al. Resonant Ta Doping for Enhanced Mobility in Transparent Conducting SnO₂. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, v. 32, n. 5, p. 1964–1973, mar. 2020. ISSN 0897-4756.
- [40] FANG, C.; WANG, H.; SHI, S. Quantifying structural distortion manipulation for desired perovskite phase: Part I. Paradigm demonstration in tungsten oxides. *Journal of Materiomics*, v. 10, n. 2, p. 293–303, mar. 2024. ISSN 2352-8478.
- [41] ZHAO, Z. et al. Defect engineering in carbon materials for electrochemical energy storage and catalytic conversion. *Materials Advances*, RSC, v. 4, n. 3, p. 835–867, fev. 2023. ISSN 2633-5409.
- [42] WANG, Y. et al. Defects in photoreduction reactions: Fundamentals, classification, and catalytic energy conversion. *eScience*, Elsevier, v. 4, p. 100228, jun. 2024.

- [43] WANG, G. et al. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 90, n. 2, p. 021001, abr. 2018.
- [44] CHAKHALIAN, J. et al. Colloquium: Emergent properties in plane view: Strong correlations at oxide interfaces. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 86, n. 4, p. 1189–1202, out. 2014.
- [45] RELLER, A. Chemical and physical implications of cationic and anionic modifications in perovskite related metal oxides. *Philosophical Magazine A*, Taylor & Francis, v. 68, n. 4, p. 641–652, out. 1993. ISSN 0141-8610.
- [46] MANEESHA, P. et al. An overview of the recent developments in the structural correlation of magnetic and electrical properties of Pr_2NiMnO_6 double perovskite. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 70, p. 100402, jun. 2023. ISSN 0079-6786.
- [47] ILYUSHIN, G. D.; BLATOV, V. A. Symmetry and topology code of the cluster self-assembly of framework MT structures of alumophosphates $AlPO_4(H_2O)_2$ (metavariscite and variscite) and $Al_2(PO_4)_2(H_2O)_3$ (APC). *Crystallography Reports*, v. 62, n. 2, p. 174–184, mar. 2017. ISSN 1562-689X.
- [48] LEE, S.-H.; GOH, J. S.; CHO, D. Origin of the Insulating Phase and First-Order Metal-Insulator Transition in $1T\text{-TaS}_2$. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 122, n. 10, p. 106404, mar. 2019.
- [49] YANG, H. et al. Origin of Distinct Insulating Domains in the Layered Charge Density Wave Material $1T\text{-TaS}_2$. *Advanced Science*, v. 11, n. 28, p. 2401348, 2024. ISSN 2198-3844.
- [50] FALCÃO, E. H. L. et al. Hybrid Organic-Inorganic Framework Structures: Influence of Cation Size on Metal-Oxygen-Metal Connectivity in the Alkaline Earth Thiazolothiazolidedicarboxylates. *Inorganic Chemistry*, American Chemical Society, v. 47, n. 18, p. 8336–8342, set. 2008. ISSN 0020-1669.
- [51] ECER, S. et al. $Na_{0.67}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}O_2$: Effect of synthesis technique on competing P3 and P2 phases. *Materials Science and Engineering: B*, v. 287, p. 116106, jan. 2023. ISSN 0921-5107.
- [52] YAO, H.-R. et al. New insights to build Na^+ /vacancy disordering for high-performance P2-type layered oxide cathodes. *Nano Energy*, v. 97, p. 107207, jun. 2022. ISSN 2211-2855.
- [53] HU, H.-Y. et al. Developing an Abnormal High-Na-Content P2-Type Layered Oxide Cathode with Near-Zero-Strain for High-Performance Sodium-Ion Battery. *Chemical Science*, mar. 2024. ISSN 2041-6520.
- [54] YANG, X. et al. Boosting the Ultrastable High-Na-Content P2-type Layered Cathode Materials with Zero-Strain Cation Storage via a Lithium Dual-Site Substitution Approach. *ACS Nano*, American Chemical Society, v. 17, n. 18, p. 18616–18628, set. 2023. ISSN 1936-0851.

- [55] YABUUCHI, N. et al. New O2/P2-type Li-Excess Layered Manganese Oxides as Promising Multi-Functional Electrode Materials for Rechargeable Li/Na Batteries. *Advanced Energy Materials*, v. 4, n. 13, p. 1301453, 2014. ISSN 1614-6840.
- [56] HUANG, Y. et al. Na-deficient P2-type layered oxide cathodes for practical sodium-ion batteries. *Microstructures*, OAE Publishing Inc., v. 4, n. 3, p. N/A–N/A, maio 2024. ISSN ISSN 2770-2995 (Online).
- [57] KUMAR, B. S. et al. Fundamental Principles toward Designing High Na-Containing P2-Structured “Layered” Na-Transition Metal Oxides as High-Performance Cathode Materials for Na-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, v. 34, n. 23, p. 10470–10483, dez. 2022. ISSN 0897-4756.
- [58] SHEN, M.-Y. et al. Quasi-Zero Volume Strain Cathode Materials for Sodium Ion Battery through Synergetic Substitution Effect of Li and Mg. *Advanced Functional Materials*, v. 33, n. 41, p. 2303812, 2023. ISSN 1616-3028.
- [59] SHI, Y. et al. Slight compositional variation-induced structural disorder-to-order transition enables fast Na⁺ storage in layered transition metal oxides. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 13, n. 1, p. 7888, dez. 2022. ISSN 2041-1723.
- [60] ZHANG, L. et al. Rational design of intergrowth P2/O3 biphasic layered structure with reversible anionic redox chemistry and structural evolution for Na-ions batteries. *Science Bulletin*, v. 68, n. 2, p. 180–191, jan. 2023. ISSN 2095-9273.
- [61] CLÉMENT, R. J.; BRUCE, P. G.; GREY, C. P. Review—Manganese-Based P2-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, jan. 2015. ISSN 0013-4651.
- [62] DAUBNER, S. et al. Modeling Anisotropic Transport in Polycrystalline Battery Materials. *Batteries*, publisher, v. 9, n. 6, jun. 2023. ISSN 2313-0105.
- [63] GUO, S. et al. Understanding sodium-ion diffusion in layered P2 and P3 oxides via experiments and first-principles calculations: a bridge between crystal structure and electrochemical performance. *NPG Asia Materials*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 4, p. e266–e266, abr. 2016. ISSN 1884-4057.
- [64] ZHAO, Y. et al. Structure evolution of layered transition metal oxide cathode materials for Na-ion batteries: Issues, mechanism and strategies. *Materials Today*, v. 62, p. 271–295, jan. 2023. ISSN 1369-7021.
- [65] SUN, Y. et al. Manipulating Na occupation and constructing protective film of P2-Na_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ as long-term cycle stability cathode for sodium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, v. 88, p. 603–611, jan. 2024. ISSN 2095-4956.
- [66] WANG, Q.-C. et al. Tuning Sodium Occupancy Sites in P2-Layered Cathode Material for Enhancing Electrochemical Performance. *Advanced Energy Materials*, v. 11, n. 13, p. 2003455, 2021. ISSN 1614-6840.
- [67] LEE, S.-Y. et al. Enhanced Fast-Discharging Performance and Cyclability in Oxygen-Redox-Based P3-Type Na-Layered Cathode via Vacancies in TM layers. *Advanced Energy Materials*, v. 14, n. 42, p. 2402412, 2024. ISSN 1614-6840.

- [68] LIU, Z.; LIU, J. Structural Evolution in P2-type Layered Oxide Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *ChemNanoMat*, v. 8, n. 2, p. e202100385, 2022. ISSN 2199-692X.
- [69] LIU, X.-Y. et al. Promoting Layered Oxide Cathodes Based on Structural Reconstruction for Sodium-Ion Batteries: Reversible Phase Transition, Stable Interface Regulation, and Multifunctional Intergrowth Structure. *Advanced Functional Materials*, v. 35, n. 4, p. 2414130, 2025. ISSN 1616-3028.
- [70] NAIR, N.; NAIR, S. V.; BASKAR, S. Boron-Mediated Reconfiguration of Charge Dynamics and Structural Integrity in P2-Type Layered Metal Oxide Cathodes. *Batteries & Supercaps*, n/a, n. n/a, p. e202500673. ISSN 2566-6223.
- [71] WANG, X. et al. Achieving a high-performance sodium-ion pouch cell by regulating intergrowth structures in a layered oxide cathode with anionic redox. *Nature Energy*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 2, p. 184–196, fev. 2024. ISSN 2058-7546.
- [72] XUE, H. et al. Cu-doping enabled structural stabilization of P2-type Fe/Mn layered oxides for high-performance sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 538, p. 146949, out. 2025. ISSN 0013-4686.
- [73] YANG, T. et al. Cation Configuration and Structural Degradation of Layered Transition Metal Oxides in Sodium-Ion Batteries. *ACS Nano*, American Chemical Society, v. 18, n. 29, p. 18834–18851, jul. 2024. ISSN 1936-0851.
- [74] DRENTH, J. Introduction to basic crystallography. In: *International Tables for Crystallography*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. p. 45–63. ISBN 978-0-470-68575-4.
- [75] MORRISON, J. Electronic Structure of Solids. In: . [S.l.: s.n.], 2015. p. 167–201. ISBN 978-0-12-800734-1.
- [76] KARAMI, M. et al. Derived crystal structure of martensitic materials by solid–solid phase transformation. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, International Union of Crystallography, v. 76, n. 4, p. 521–533, jul. 2020. ISSN 2053-2733.
- [77] KANYOLO, G. M. et al. Honeycomb layered oxides: structure, energy storage, transport, topology and relevant insights. *Chemical Society Reviews*, The Royal Society of Chemistry, v. 50, n. 6, p. 3990–4030, mar. 2021. ISSN 1460-4744.
- [78] LIN, Y. et al. *Efficient Approximations of Complete Interatomic Potentials for Crystal Property Prediction*. [S.l.]: arXiv, 2023.
- [79] LIU, Y.; MAZUMDER, J.; SHIBATA, K. Transmission electron microscopy crystal structure study of the Cr-rich phase in a laser-clad Ni alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 25, n. 3, p. 487–497, mar. 1994. ISSN 1543-1940.
- [80] RADAELLI, P. G. 3D space-group symmetry. In: RADAELLI, P. (Ed.). *Symmetry in Crystallography: Understanding the International Tables*. [S.l.]: Oxford University Press, 2011. p. 0. ISBN 978-0-19-955065-4.
- [81] HOLSER, W. T. Point Groups and Plane Groups in a Two-Sided Plane and their Subgroups 1. *Zeitschrift für Kristallographie*, jan. 1958. ISSN 0044-2968.

- [82] HARDGROVE, G. L. J. Teaching Space Group Symmetry through Problems. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society, v. 74, n. 7, p. 797, jul. 1997. ISSN 0021-9584.
- [83] CHE, Y. et al. Crystal system and space group prediction of two-dimensional materials from chemical formula via deep neural networks. *Materials Today Chemistry*, ago. 2023. ISSN 2468-5194.
- [84] CLEGG, W. Space groups – the final frontier: a tutorial guided tour of some entries in International Tables for Crystallography Volume A. *Crystallography Reviews*, fev. 2024. ISSN 0889-311X.
- [85] BROWN, I. D. Influence of Chemical and Spatial Constraints on the Structures of Inorganic Compounds. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, jun. 1997. ISSN 0108-7681.
- [86] YAN, H. et al. Pressure-induced phase transitions and mechanical properties of ternary nanolaminated carbide $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ from first-principles calculations. *Journal of Materials Research and Technology*, ago. 2022. ISSN 2238-7854.
- [87] LUFASO, M. W.; LOYE, H.-C. z. Crystal Structures and Magnetic Properties of Mixed IridiumRuthenium Triple Perovskites. 1. $\text{Ba}_3\text{MRuIrO}_9$ (M = Lanthanide, Y). *Inorganic Chemistry*, nov. 2005. ISSN 0020-1669.
- [88] TASKIRAN, N. et al. High-Performance Full Sodium Cells Based on MgO-Treated P2-Type $\text{Na}_{0.67}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ Cathodes. *Batteries*, set. 2023. ISSN 2313-0105.
- [89] REVELLI, A. et al. Quasimolecular electronic structure of the spin-liquid candidate $\text{Ba}_3\text{InIr}_2\text{O}_9$. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 106, n. 15, p. 155107, out. 2022.
- [90] WANG, N. et al. X-ray Diffraction Studies of Single-Crystal Materials for Broad Battery Applications. *Chemical reviews*, out. 2025.
- [91] ZHANG, X. et al. Recent progress on surface coating for high-voltage sodium-layered oxide cathodes. *Chinese Chemical Letters*, dez. 2025. ISSN 1001-8417.
- [92] SHENGNAN, H. et al. Unraveling 3d Transition Metal (Ni, Co, Mn, Fe, Cr, V) Ions Migration in Layered Oxide Cathodes: A Pathway to Superior Li-Ion and Na-Ion Battery Cathodes. *Advanced Materials*, jan. 2025. ISSN 0935-9648.
- [93] XU, L. et al. Anisotropic surface chemistry properties and adsorption behavior of silicate mineral crystals. *Advances in Colloid and Interface Science*, jun. 2018. ISSN 0001-8686.
- [94] XIAO, X. et al. Effects of Alkali Cations and Sulfate/Chloride Anions on the Flux Growth of {001}-Faceted Li_2TiO_3 Crystals. *Crystal Growth & Design*, jan. 2017. ISSN 1528-7483.
- [95] ZHU, C. et al. Influences of growth front surfaces on the grain boundary development of multi-crystalline silicon during directional solidification: 2D/3D multi-phase-field study. *Materialia*, v. 27, p. 101702, mar. 2023. ISSN 2589-1529.

- [96] E, J. C. et al. Texture of nanocrystalline solids: atomic scale characterization and applications. *Journal of Applied Crystallography*, fev. 2018. ISSN 0021-8898.
- [97] LONGO, E. et al. In situ Transmission Electron Microscopy observation of Ag nanocrystal evolution by surfactant free electron-driven synthesis. *Scientific Reports*, mar. 2016. ISSN 2045-2322.
- [98] TSENG, J.-C. et al. Deformations of Ti-6Al-4V additive-manufacturing-induced isotropic and anisotropic columnar structures: Insitu measurements and underlying mechanisms. *Additive Manufacturing*, out. 2020. ISSN 2214-8604.
- [99] MALAMUD, F. et al. Characterization of crystallographic texture of Zirconium alloy components by neutron diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, nov. 2018. ISSN 0022-3115.
- [100] GREEDAN, J. E. Introduction to the Crystal Chemistry of Transition Metal Oxides. *Handbook of Solid State Chemistry*, ago. 2017.
- [101] JOHNSON, J. R. T.; PANAS, I. Hydrolysis on Transition Metal Oxide Clusters and the Stabilities of MOM Bridges. *Inorganic Chemistry*, jun. 2000. ISSN 0020-1669.
- [102] OK, K. M. et al. Distortions in Octahedrally Coordinated d 0 Transition Metal Oxides: A Continuous Symmetry Measures Approach. *Chemistry of Materials*, jun. 2006. ISSN 0897-4756.
- [103] BHUVANESH, N. S. P.; GOPALAKRISHNAN, J. Solid-state chemistry of early transition-metal oxides containing d0 and d1 cations. *Journal of Materials Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 12, p. 2297–2306, jan. 1997. ISSN 1364-5501.
- [104] RODRÍGUEZ, F. Unveiling the Local Structure of Cu 2+ Ions from d-Orbital Splitting. Application to K₂ZnF₄:Cu²⁺ and KZnF₃:Cu²⁺. *Inorganic Chemistry*, fev. 2017. ISSN 0020-1669.
- [105] TAMAZYAN, R. et al. Twinning and structure of Eu_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, dez. 2005. ISSN 0108-2701.
- [106] SCHMITT, M. M. et al. Electron-lattice interplay in LaMnO_3 from canonical Jahn-Teller distortion notations. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 101, n. 21, p. 214304, jun. 2020.
- [107] NAHEED, R.; ZEB, M. A.; SABEEH, K. Jahn-Teller effect with rigid octahedral rotations in perovskites. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, mar. 2024.
- [108] YANG, H. et al. The effect of a distorted MO₆ octahedral unit on the activity and stability for the oxygen evolution reaction. *Chemical Communications*, dez. 2024. ISSN 1359-7345.
- [109] CAPITAINE, F. A new variety of LiMnO₂ with a layered structure. *Solid State Ionics*, ago. 1996. ISSN 0167-2738.

- [110]NOVÁK, P. Interactions between octahedrally co-ordinated Eg Jahn-Teller ions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, out. 1969. ISSN 0022-3697.
- [111]REINEN, D. The Jahn-Teller effect in solid state chemistry of transition metal compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, jan. 1979. ISSN 0022-4596.
- [112]CONRADIE, J. Jahn-Teller effect in high spin d4 and d9 octahedral metal-complexes. *Inorganica Chimica Acta*, v. 486, p. 193–199, fev. 2019. ISSN 0020-1693.
- [113]NOVAK, P. Complex configurations in cooperative Jahn-Teller effect. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 14, n. 11, p. L293, abr. 1981. ISSN 0022-3719.
- [114]STRELTSOV, S. V.; KHOMSKII, D. I. Jahn-Teller Effect and Spin-Orbit Coupling: Friends or Foes? *Physical Review X*, ago. 2020. ISSN 2160-3308.
- [115]FREITAG, R.; CONRADIE, J. Understanding the Jahn–Teller Effect in Octahedral Transition-Metal Complexes: A Molecular Orbital View of the Mn(-diketonato) 3 Complex. *Journal of Chemical Education*, nov. 2013. ISSN 0021-9584.
- [116]HOUSE, J. E. *Inorganic Chemistry*. [S.l.]: Academic Press, 2019. ISBN 978-0-12-814369-8 978-0-12-814370-4.
- [117]BRINK, J. v. d. Orbital-only models: ordering and excitations. *New Journal of Physics*, dez. 2004. ISSN 1367-2630.
- [118]SARKAR, A. et al. Ligand Hole Driven Metal–Insulator Transition Exemplified in a Layered Transition Metal Oxide. *Chemistry of Materials*, jun. 2025. ISSN 0897-4756.
- [119]SCHLOTTMANN, P. Charge, spin, and orbital degrees of freedom in manganites: Mean-field slave-boson approach. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 73, n. 21, p. 214428, jun. 2006.
- [120]LI, T. et al. Crystal field-induced lattice expansion upon reversible oxygen uptake/release in YbMnxFe2xO4. *Materials Advances*, RSC, v. 3, n. 2, p. 1087–1100, jan. 2022. ISSN 2633-5409.
- [121]HOUSE, J. E. Ligand fields and molecular orbitals. *Inorganic Chemistry*, jan. 2020. ISSN 0020-1669.
- [122]WANG, X. et al. Covalency, double-counting, and the metal-insulator phase diagram in transition metal oxides. *Physical Review B*, v. 86, n. 19, p. 195136, nov. 2012. ISSN 1098-0121, 1550-235X.
- [123]ALIG, L.; FRITZ, M.; SCHNEIDER, S. First-Row Transition Metal (De)Hydrogenation Catalysis Based On Functional Pincer Ligands. *Chemical Reviews*, American Chemical Society, v. 119, n. 4, p. 2681–2751, fev. 2019. ISSN 0009-2665.
- [124]ROY, M. D. et al. Intervalence Charge Transfer in Nonbonding, Mixed-Valence, Homobimetallic Ytterbium Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 146, n. 8, p. 5560–5568, fev. 2024. ISSN 0002-7863.

- [125]YAMAGUCHI, K. et al. Extended Hubbard Models for Transition Metal Oxides and Halides: Importance of Spin and Charge Fluctuations in Charge Transfer Metals. *Japanese Journal of Applied Physics*, IOP Publishing, v. 27, n. 10A, p. L1835, out. 1988. ISSN 1347-4065.
- [126]KIM, W. J. et al. Geometric frustration of Jahn–Teller order in the infinite-layer lattice. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 615, n. 7951, p. 237–243, mar. 2023. ISSN 1476-4687.
- [127]DEMAZEAU, G. Stabilization of high transition metal valencies and correlations with electronic properties of oxides with the perovskite structure. *Phase Transitions*, ago. 1996. ISSN 0141-1594.
- [128]DUNITZ, J. Electronic properties of transition-metal oxides—I Distortions from cubic symmetry. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 3, p. 20–29, jan. 1957. ISSN 0022-3697.
- [129]FANG, Z.; TERAURA, K. Structural distortion and magnetism in transition metal oxides: crucial roles of orbital degrees of freedom. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 3001, mar. 2002. ISSN 0953-8984.
- [130]SHEPHERD, K. et al. The valence quadrupole moment. *American Mineralogist*, v. 101, p. 362–370, fev. 2016.
- [131]REN, K.-R. et al. Towards Prussian blue analogues-based advanced aqueous batteries: From facing critical challenges to feasible solutions. *Coordination Chemistry Reviews*, abr. 2024. ISSN 0010-8545.
- [132]HONG, Y. et al. Local-electrostatics-induced oxygen octahedral distortion in perovskite oxides and insight into the structure of Ruddlesden–Popper phases. *Nature Communications*, set. 2021. ISSN 2041-1723.
- [133]LIU, H. et al. 57Fe Mössbauer spectroscopic study on the Fe doped supercapacitor birnessite, $(\{\text{Na}\}, \{\text{K}\})_{-x} \{\text{Mn}\}^{4+}_{2-x} \{\text{Mn}\}^{3+}_x \{\text{O}\}_4 \cdot 1.5\{\text{H}\}_2 \{\text{O}\}$. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 47, n. 10, p. 42, out. 2020. ISSN 1432-2021.
- [134]NIE, Z. X. et al. First principles study of Jahn–Teller effects in Li_xMnPO_4 . *Solid State Communications*, jan. 2010. ISSN 0038-1098.
- [135]YADAV, P. et al. Inhibiting Jahn–Teller distortion of $-\text{MnO}_2$ cathode using 3d and 4d block elements doping to improve the aqueous zinc ion battery performance. *Journal of Materials Chemistry A*, The Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 9, p. 5366–5380, fev. 2026. ISSN 2050-7496.
- [136]GONG, C. et al. Enhancing the Cycling and Rate Performance of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathodes by La/Al Codoping. *ACS Applied Materials & Interfaces*, American Chemical Society, v. 16, n. 38, p. 50961–50971, set. 2024. ISSN 1944-8244.
- [137]GÜTLICH, P.; JUNG, J.; GOODWIN, H. A. Spin Transitions in Iron(II) Complexes. *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, jan. 1996.

- [138]The effective shapes and sizes of Cu^{2+} and Mn^{3+} ions in oxides and fluorides. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 209, n. 2, p. 99–106, fev. 1994. ISSN 2194-4946, 2196-7105.
- [139]SANJEEWA, L. D. et al. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Novel Brackebuschite-Type Transition Metal Vanadates: $\text{Ba}_2\text{M}(\text{VO}_4)_2(\text{OH})$, $\text{M} = \text{V}^{3+}$, Mn^{3+} , and Fe^{3+} , with Interesting Jahn–Teller and Spin-Liquid Behavior. *Inorganic Chemistry*, jul. 2015. ISSN 0020-1669.
- [140]CHEN, F.; ZHOU, Z. A Comparable Study on the EPR g Factors and the Local Structures of the Substitutional and Interstitial Mo^{5+} Centers in Rutile. *Applied Magnetic Resonance*, v. 56, n. 1, p. 253–264, fev. 2025. ISSN 1613-7507.
- [141]LIN, C.; MILLIS, A. J. Theoretical description of pseudocubic manganites. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 78, n. 17, p. 174419, nov. 2008.
- [142]JIRÁK, Z. Group-theoretical approach to orbital ordering in crystals with E^g and T_{2g} ions. *Physical Review B*, out. 1992. ISSN 2469-9950.
- [143]IVLIEV, M. P. et al. Phase transitions in crystals with competitive Jahn-Teller subsystems. *Physics of the Solid State*, out. 2014. ISSN 1063-7834.
- [144]BOSTRÖM, H. L. B. et al. The pressure response of Jahn–Teller-distorted Prussian blue analogues. *Chemical Science*, The Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 9, p. 3155–3164, fev. 2024. ISSN 2041-6539.
- [145]BERSUKER, I. B.; POLINGER, V. Z. Cooperative Phenomena. Structural Phase Transitions. In: BERSUKER, I. B.; POLINGER, V. Z. (Ed.). *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1989. p. 317–379. ISBN 978-3-642-83479-0.
- [146]PAN, J. et al. Multi-dimensional modification of mechanical and electrochemical properties in nickel-rich cathode. *Materials Today Energy*, jun. 2023. ISSN 2468-6069.
- [147]HALASYAMANI, P. S. Asymmetric Cation Coordination in Oxide Materials: Influence of Lone-Pair Cations on the Intra-octahedral Distortion in d^0 Transition Metals. *Chemistry of Materials*, ago. 2004. ISSN 0897-4756.
- [148]XIAO, Z. et al. Suppressing the Jahn–Teller Effect in Mn-Based Layered Oxide Cathode toward Long-Life Potassium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, v. 32, n. 14, p. 2108244, 2022. ISSN 1616-3028.
- [149]BOIVIN, E. et al. Controlling Iron Versus Oxygen Redox in the Layered Cathode $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$: Mitigating Voltage and Capacity Fade by Mg Substitution. *Advanced Energy Materials*, jun. 2022. ISSN 1614-6832.
- [150]JIAO, J. et al. Tuning anionic redox activity to boost high-performance sodium-storage in low-cost $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode. *Journal of Energy Chemistry*, v. 73, p. 214–222, out. 2022. ISSN 2095-4956.
- [151]WANG, X. et al. Structural Regulation of P2-Type Layered Oxide with Anion/Cation Codoping Strategy for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, nov. 2024. ISSN 1616-301X.

- [152]LI, Y. et al. Stabilization of P2-type cathode at 4.5 V by “La pillar” in Na layer with a La–O orbital hybridization for long-life and high-energy-density Na-ion batteries. *Next Materials*, jan. 2024.
- [153]CAI, X. et al. Trace Mo doping-derived symbiotic structure to improve the stability of lithium-rich manganese-based cathode. *Chemical Engineering Journal*, ago. 2025. ISSN 1385-8947.
- [154]WU, K. et al. Confining bulk molecular O₂ by inhibiting charge transfer on surface anions toward stable redox electrochemistry in layered oxide cathodes. *Nano Energy*, jun. 2023. ISSN 2211-2855.
- [155]YANG, H. et al. Thermal Stress Synergizes Oxygen Vacancies Alleviate Jahn–Teller Distortion in Lithium Manganate Cathode. *Advanced Functional Materials*, ago. 2025. ISSN 1616-301X.
- [156]CHEN, W.-F. et al. Enhancement of Ce and Cr Codopant Solubility and Chemical Homogeneity in TiO₂ Nanoparticles through Sol Gel versus Pechini Syntheses. *arXiv-Materials Science*, mar. 2022.
- [157]XIE, L. et al. P2-Type Na_{0.67}Ni_{0.23}Fe_{0.1}Mn_{0.67}O₂ Cathode Material with Suppressed P2O₂ Phase Transition for Sodium-Ion Batteries. *ChemistrySelect*, v. 9, n. 32, p. e202304590, 2024. ISSN 2365-6549.
- [158]SCHAEFER, J. L. Toward High-Energy Batteries: High-Voltage Stability via Superstructure Control. *Joule*, fev. 2020. ISSN 2542-4351.
- [159]EDELMAN, D. A.; EUM, D.; CHUEH, W. C. Freedom of chemical space. *Nature Sustainability*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 3, p. 234–235, mar. 2024. ISSN 2398-9629.
- [160]HU, G. et al. Mo–F Co-Doping LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ Stabilizes the Structure and Induces Compact Primary Particle To Improve the Electrochemical Performance. *ACS Applied Energy Materials*, mar. 2023. ISSN 2574-0962.
- [161]DARBAR, D. et al. Evaluation of electrochemical performance and redox activity of Fe in Ti doped layered P2-Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode for sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 380, p. 138156, jun. 2021. ISSN 0013-4686.
- [162]ZHANG, H. et al. Fe doping mechanism of Na_{0.44}MnO₂ tunnel phase cathode electrode in sodium-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, maio 2024. ISSN 0021-9797.
- [163]LI, J. et al. Molybdenum-based materials for alkali metal-ion batteries: Recent advances and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, fev. 2024. ISSN 0010-8545.
- [164]ABATE, I. et al. The Role of Metal Substitution in Tuning Anion Redox in Sodium Metal Layered Oxides Revealed by X-Ray Spectroscopy and Theory. *Angewandte Chemie International Edition*, mar. 2021. ISSN 1433-7851.
- [165]TAN, Z. et al. A novelty strategy induced pinning effect and defect structure in Ni-rich layered cathodes towards boosting its electrochemical performance. *Journal of Energy Chemistry*, set. 2022. ISSN 2095-4956.

- [166]XU, W. et al. First-principles study on the properties of Ta doped P2-Na₂/3Fe1/3Mn2/3O₂ for Na-ion batteries. *Computational Materials Science*, jan. 2024. ISSN 0927-0256.
- [167]ZHANG, L. et al. Suppressing interlayer-gliding and Jahn-Teller effect in P2-type layered manganese oxide cathode via Mo doping for sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, v. 426, p. 130813, dez. 2021. ISSN 1385-8947.
- [168]JIN, J. et al. Unveiling the Complementary Manganese and Oxygen Redox Chemistry for Stabilizing the Sodium-Ion Storage Behaviors of Layered Oxide Cathodes. *Advanced Functional Materials*, maio 2022. ISSN 1616-301X.
- [169]LUONG, H. D. et al. Understanding doping effects on P2 Na_x Mn_{1-y} M_y O₂ (M = Li, Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni) cathode materials for Na-ion batteries. *Physical Review Materials*, v. 6, n. 1, p. 015802, jan. 2022. ISSN 2475-9953.
- [170]PARK, J.-k. et al. Enhanced Rate Capability and Cycle Performance of Titanium-Substituted P2-Type Na_{0.67} Fe_{0.5} Mn_{0.5} O₂ as a Cathode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Omega*, jan. 2018. ISSN 2470-1343.
- [171]CHEN, D. et al. Enhancing the structural stability and strength of P2-type layered oxide sodium ion battery cathodes by Zn/F dual-site doping. *Chemical Engineering Journal*, abr. 2025. ISSN 1385-8947.
- [172]BAKRADZE, G.; KUZMIN, A. Octahedral Tilting in Homologous Perovskite Series CaMoO₃-SrMoO₃-BaMoO₃ Probed by Temperature-Dependent EXAFS Spectroscopy. *Materials*, out. 2022. ISSN 1996-1944.
- [173]ZHAO, W. et al. Regulating the local electronic structure of low-cost Fe/Mn-based layered oxide cathodes for rapid and stable sodium storage. *Journal of Energy Chemistry*, out. 2025. ISSN 2095-4956.
- [174]GABRIEL, E. et al. Heterostructure engineering in electrode materials for sodium ion batteries: recent progress and perspectives. *eScience*, maio 2023. ISSN 2667-1417.
- [175]JIANG, Y. et al. Experimental demonstration of tunable hybrid improper ferroelectricity in double-perovskite superlattice films. *Nature Communications*, jul. 2024. ISSN 2041-1723.
- [176]XU, L. et al. Mo⁶⁺ bifunctional substitution of P2-type manganese oxide for high performance sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, v. 493, p. 152405, ago. 2024. ISSN 1385-8947.
- [177]HUANG, W. et al. Transport properties of B-site codoped CaHfO₃ proton conductors with octahedral distortion. *RSC Advances*, nov. 2024. ISSN 2046-2069.
- [178]GONG, J. et al. Vanadate ion promoting the transformation of -phase molybdenum trioxide (-MoO₃) to h-phase MoO₃ (h-MoO₃) for boosted Zn-ion storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, out. 2023. ISSN 0021-9797.
- [179]EUM, D. et al. Coupling structural evolution and oxygen-redox electrochemistry in layered transition metal oxides. *Nature Materials*, mar. 2022. ISSN 1476-1122.

- [180]KUMAR, B. S. et al. Cation–Oxygen Bond Covalency: A Common Thread and a Major Influence toward Air/Water-Stability and Electrochemical Behavior of “Layered” Na–Transition-Metal-Oxide-Based Cathode Materials. *Advanced Energy Materials*, v. 13, n. 19, p. 2204407, 2023. ISSN 1614-6840.
- [181]LIU, H. et al. Layered oxide cathode for sodium ion batteries: Interlayer glide, phase transition and performance. *Energy Storage Science and Technology* 9 (5), 1327, 2020, set. 2020.
- [182]LANGELLA, A. et al. First-Principles Insights on Solid-State Phase Transitions in P2-Na_xMnO₂-Based High Energy Cathode during Na-Ion Battery Operations. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, v. 36, n. 5, p. 2370–2379, mar. 2024. ISSN 0897-4756.
- [183]LI, X. et al. Structural stability of layered oxides for sodium-ion batteries: Insights and strategies. *Energy Storage Materials*, jun. 2025. ISSN 2405-8297.
- [184]SU, L. et al. Structural and Na-ion diffusion behavior of O3/P3/P2-type NaNi_{1/3}Mn_{1/3}Fe_{1/3}O₂ cathode for Na-ion batteries from first-principles study. *The Journal of Chemical Physics*, v. 160, n. 6, p. 064703, fev. 2024. ISSN 1089-7690.
- [185]WANG, Y. et al. P2-Na_{0.6}[Cr_{0.6}Ti_{0.4}]O₂ cation-disordered electrode for high-rate symmetric rechargeable sodium-ion batteries. *Nature Communications*, abr. 2015. ISSN 2041-1723.
- [186]TOUMAR, A. J. et al. Vacancy Ordering in Layered Metal Oxide Na-Ion Battery Cathodes. *ECS Meeting Abstracts*, jul. 2015. ISSN 2151-2043.
- [187]BALDUCCI, A. et al. Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices. *Journal of The Electrochemical Society*, jan. 2017. ISSN 0013-4651.
- [188]ZHAO, C. et al. Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 370, n. 6517, p. 708–711, nov. 2020.
- [189]DING, F. et al. Tailoring Electronic Structure to Achieve Maximum Utilization of Transition Metal Redox for High-Entropy Na Layered Oxide Cathodes. *Journal of the American Chemical Society*, jun. 2023. ISSN 0002-7863.
- [190]ZHOU, Q. et al. Ligand-Field Splitting Parameter Optimization Achieves Synergistic Enhancement of Transition Metal Redox Activity and Structural Stability in High-Voltage Sodium Layered Oxide Cathodes. *Advanced Functional Materials*, jun. 2025. ISSN 1616-301X.
- [191]RONG, X. et al. Anionic Redox Reaction-Induced High-Capacity and Low-Strain Cathode with Suppressed Phase Transition. *Joule*, fev. 2019. ISSN 2542-4351.
- [192]WANG, K.; YAN, P.; SUI, M. Phase transition induced cracking plaguing layered cathode for sodium-ion battery. *Nano Energy*, dez. 2018. ISSN 2211-2855.
- [193]GRUNDISH, N. S. Strain-induced earthquake. *Nature Energy*, mar. 2022. ISSN 2058-7546.

- [194]HU, H.-Y. et al. Developing an abnormal high-Na-content P2-type layered oxide cathode with near-zero-strain for high-performance sodium-ion batteries. *Chemical Science*, The Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 14, p. 5192–5200, abr. 2024. ISSN 2041-6539.
- [195]ZHAO, Q. Interfacial engineering of the layered oxide cathode materials for sodium-ion battery. *Nano Research*, out. 2023. ISSN 1998-0124.
- [196]JIANG, M. et al. Revisiting the capacity-fading mechanism of P2-type sodium layered oxide cathode materials during high-voltage cycling. *Journal of Energy Chemistry*, jun. 2022. ISSN 2095-4956.
- [197]HUANG, J. J. et al. Disorder Dynamics in Battery Nanoparticles During Phase Transitions Revealed by Operando Single-Particle Diffraction. *Advanced Energy Materials*, fev. 2022. ISSN 1614-6832.
- [198]WEN, Y. et al. Copper Substitution in P2-Type Sodium Layered Oxide To Mitigate Phase Transition and Enhance Cyclability of Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, jun. 2022. ISSN 1944-8244.
- [199]KALIYAPPAN, K. et al. An ion conductive polyimide encapsulation: New insight and significant performance enhancement of sodium based P2 layered cathodes. *Energy Storage Materials*, nov. 2019. ISSN 2405-8297.
- [200]REN, Z. et al. Synchronously Restraining the Phase Transition and Structural Defect through a Unique Dopant Strategy for Manganese-Based Layered Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, abr. 2025. ISSN 1944-8244.
- [201]SENGUPTA, A. et al. Unleashing the impact of Nb-doped, single crystal, cobalt-free P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ on elevating the cycle life of sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, maio 2024. ISSN 2405-8297.
- [202]WANG, J. E. et al. Designing High Energy Sodium-Ion Battery Cathodes by Utilizing P2/O3 Biphasic Structure and Lithium Honeycomb Ordering. *Small*, jun. 2021. ISSN 1613-6810.
- [203]PARASHAR, M.; SHUKLA, V. K.; SINGH, R. Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, fev. 2020. ISSN 0957-4522.
- [204]LATIF, W. A.; AL-OWAIDI, M. N. Review article: Sol-gel method, “synthesis and applications”. *World Journal of Advanced Engineering Technology and Sciences*, mar. 2023. ISSN 2582-8266.
- [205]RANKIN, S. E.; MACOSKO, C. W.; MCCORMICK, A. V. Sol-Gel Kinetics for the Preparation of Inorganic/Organic Siloxane Copolymers. *MRS Online Proceedings Library*, v. 435, n. 1, p. 113–118, dez. 1996. ISSN 1946-4274.
- [206]OMIDIAN, S. et al. The effect of vanadium ferrite doping on the bioactivity of mesoporous bioactive glass-ceramics. *RSC Advances*, set. 2022. ISSN 2046-2069.

- [207]SAIKIA, P. et al. Iso-conversional kinetics study on thermal degradation of Ni-Al layered double hydroxide synthesized by 'soft chemical' sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, jan. 2017. ISSN 0254-0584.
- [208]KAUR, P. et al. Effect of precursors on the structural, magnetic, dielectric, microwave and electromagnetic properties of Co-Zr doped nanocrystalline strontium hexaferrites synthesized via sol-gel method. *SN Applied Sciences*, set. 2019. ISSN 2523-3963.
- [209]SIWIŃSKA-STEFAŃSKA, K. et al. The influence of addition of a catalyst and chelating agent on the properties of titanium dioxide synthesized via the sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 75, n. 2, p. 264–278, ago. 2015. ISSN 1573-4846.
- [210]ALABADA, R. et al. Investigation of effective parameters in the production of alumina gel through the sol-gel method. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, jun. 2023. ISSN 2666-0164.
- [211]GAWEŁ, B.; GAWEŁ, K.; ØYE, G. Sol-Gel Synthesis of Non-Silica Monolithic Materials. *Materials*, abr. 2010. ISSN 1996-1944.
- [212]SHI-HUA, W. U. Application of Metal Alkoxides Sol-Gel Method in Synthesis of Non-metal Materials. *JOURNAL OF KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGYSCIENCE AND TECHNOLOGY*, jan. 2000.
- [213]YE, X. et al. Effect of heat treatment temperature on melamine sponge reinforced silica aerogel. *Materials Research Express*, nov. 2019. ISSN 2053-1591.
- [214]GHOSH, N. N.; PRAMANIK, P. Synthesis of nano-sized ceramic powders using precipitated silica in aqueous sol-gel method. *Nanostructured Materials*, dez. 1997. ISSN 0965-9773.
- [215]DECHANDT, I. C. J. et al. Sinterability and mechanical properties of glass-ceramics in the system SiO₂-Al₂O₃-MgO/ZnO. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, n. 15, p. 6002–6013, dez. 2020. ISSN 0955-2219.
- [216]ISLAM, M. et al. Review on the Polymeric and Chelate Gel Precursor for Li-Ion Battery Cathode Material Synthesis. *Gels*, set. 2024. ISSN 2310-2861.
- [217]KURAJICA, S.; MANDIĆ, V. Sol-Gel Synthesis of Zinc Alumotitanate, Monitoring of Chelation, Hydrolysis, Condensation, and Crystallization Processes. *Molecules*, fev. 2024. ISSN 1420-3049.
- [218]PREDOANA, L. et al. Study of formation of LiCoO₂ using a modified Pechini aqueous sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, jan. 2015. ISSN 0928-0707.
- [219]KURAJICA, S. A Brief Review on the Use of Chelation Agents in Sol-gel Synthesis with Emphasis on -Diketones and -Ketoesters. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, jan. 2019.
- [220]CARNEIRO, J. S. A. et al. Embracing the Complexity of Catalytic Structures: A Viewpoint on the Synthesis of Nonstoichiometric Mixed Metal Oxides for Catalysis. *ACS Catalysis*, nov. 2019. ISSN 2155-5435.

- [221] NAVAS, D. et al. Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. *Gels*, dez. 2021. ISSN 2310-2861.
- [222] MÉNDEZ-VIVAR, J.; MENDOZA-SERNA, R.; VALDEZ-CASTRO, L. Control of the polymerization process of multicomponent (Si, Ti, Zr) sols using chelating agents. *Journal of Non-Crystalline Solids*, ago. 2001. ISSN 0022-3093.
- [223] KAO WPHONG, S. et al. Nanosized GdVO₄ powders synthesized by sol-gel method using different carboxylic acids. *Rare Metals*, jan. 2016. ISSN 1001-0521.
- [224] LIAO, D.-q. et al. Sol-gel preparation of Li-rich layered cathode material for lithium ion battery with polymer polyacrylic acid + citric acid chelators. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, fev. 2016. ISSN 0928-0707.
- [225] LI, X. et al. Investigation of the mechanism of sol-gel formation in the Sr(NO₃)₂/citric acid/ethylene glycol system by solution state ⁸⁷Sr nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Materials Research*, nov. 2000. ISSN 0884-2914.
- [226] RANJEH, M. et al. Li₂MnO₃/LiMnBO₃/MnFe₂O₄ ternary nanocomposites: Pechini synthesis, characterization and photocatalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, ago. 2020. ISSN 0360-3199.
- [227] NISHIO, K.; TSUCHIYA, T. Sol-Gel Processing of Thin Films with Metal Salts. *Handbook of Sol Gel Science and Technology*, jan. 2018.
- [228] YU, Z. et al. Synthesis of SrBi₂Ta₂O₉ nanocrystalline powder by a modified sol-gel process using bismuth subnitrate as bismuth source. *Materials Chemistry and Physics*, jan. 2003. ISSN 0254-0584.
- [229] HAJIZADEH-OGHAZ, M.; RAZAVI, R. S.; KHAJELAKZAY, M. Optimizing sol-gel synthesis of magnesia-stabilized zirconia (MSZ) nanoparticles using Taguchi robust design for thermal barrier coatings (TBCs) applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, out. 2014. ISSN 0928-0707.
- [230] CAMPOS, T. M. B. et al. Effect of ethylene glycol on the mullite crystallization. *Journal of the European Ceramic Society*, abr. 2012. ISSN 0955-2219.
- [231] BAČA, ; STELZER, N. Adapting of sol-gel process for preparation of TiB₂ powder from low-cost precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, jan. 2008. ISSN 0955-2219.