AVALIAÇÃO MULTICRITÉRIO DO DESEMPENHO ELETROQUÍMICO DE MXENOS DE NIÓBIO EM DIFERENTES ELETRÓLITOS AQUOSOS

Emanuel de Souza Silva Oliveira[1], Lucas Cardoso[2], Emerson S. Gonçalves[3,4], Bianca Fortes Palley[4].

[1]Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, São José dos Campos-SP, 12244-000, Brasil, eso414921@gmail.com.
[2]Instituto Federal de São Paulo, Rod. Pres. Dutra, km 145 - s/n - Jardim Diamante, São José dos Campos - SP, 12223-201, Brasil, lucascardosogomesoficial25@gmail.com.
[3]Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acacias, São José dos Campos - SP, 12228-900, Brasil, emerson.goncalves@gp.ita.br.
[4]Instituto de Aeronáutica e Espaço, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 - Vila das Acacias, São José dos Campos - SP, 12228-904, Brasil, emerson.goncalves@gp.ita.br, fortes.bianca@yahoo.com.br.

Resumo
MXenos de nióbio foram avaliados em eletrólitos aquosos ácidos, básicos e salinos com o objetivo de comparar desempenho, estabilidade e evolução interfacial por uma abordagem integrada. As células foram caracterizadas por voltametria cíclica (CV), carga e descarga galvanostática (GCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), complementadas pelo método de Dunn e pela distribuição dos tempos de relaxação (DRT). Nove critérios foram integrados em uma classificação multicritério ponderada: capacitância específica, retenção, eficiência coulômbica, densidades de energia e potência, contribuição capacitiva, resistência série, resistência de transferência de carga/polarização e área DRT de processos lentos. O NaCl 1 M apresentou a maior pontuação global (score = 63,4%), com cobertura integral dos critérios, capacitância específica de 38,98 $F \cdot g^{-1}$, retenção de 134,3%, eficiência coulômbica de 99,16% e potência específica de 5259,5 $W \cdot kg^{-1}$. Embora outros eletrólitos tenham superado o NaCl em métricas isoladas, o resultado indicou o melhor compromisso global dentro dos critérios e pesos adotados. A análise conjunta de EIS e DRT mostrou que a redução de parâmetros resistivos não necessariamente corresponde à diminuição dos processos lentos, o que reforça a importância de interpretar essas técnicas em conjunto.

Palavras-chave: MXenos. Nióbio. Armazenamento de energia. Impedância eletroquímica. DRT.

Área do Conhecimento: Engenharias**,** Engenharia Elétrica, Materiais e Componentes Elétricos.

Introdução

O desenvolvimento de sistemas de armazenamento eletroquímico de energia exige conciliar capacidade de armazenamento, potência, estabilidade e vida útil. Nesse contexto, MXenos - carbonetos e nitretos bidimensionais derivados de fases MAX - destacam-se pela estrutura lamelar, elevada condutividade e química superficial ajustável, características que favorecem intercalação iônica e mecanismos pseudocapacitivos (Naguib et al., 2012; Anasori; Lukatskaya; Gogotsi, 2017; Lukatskaya et al., 2013, 2017).

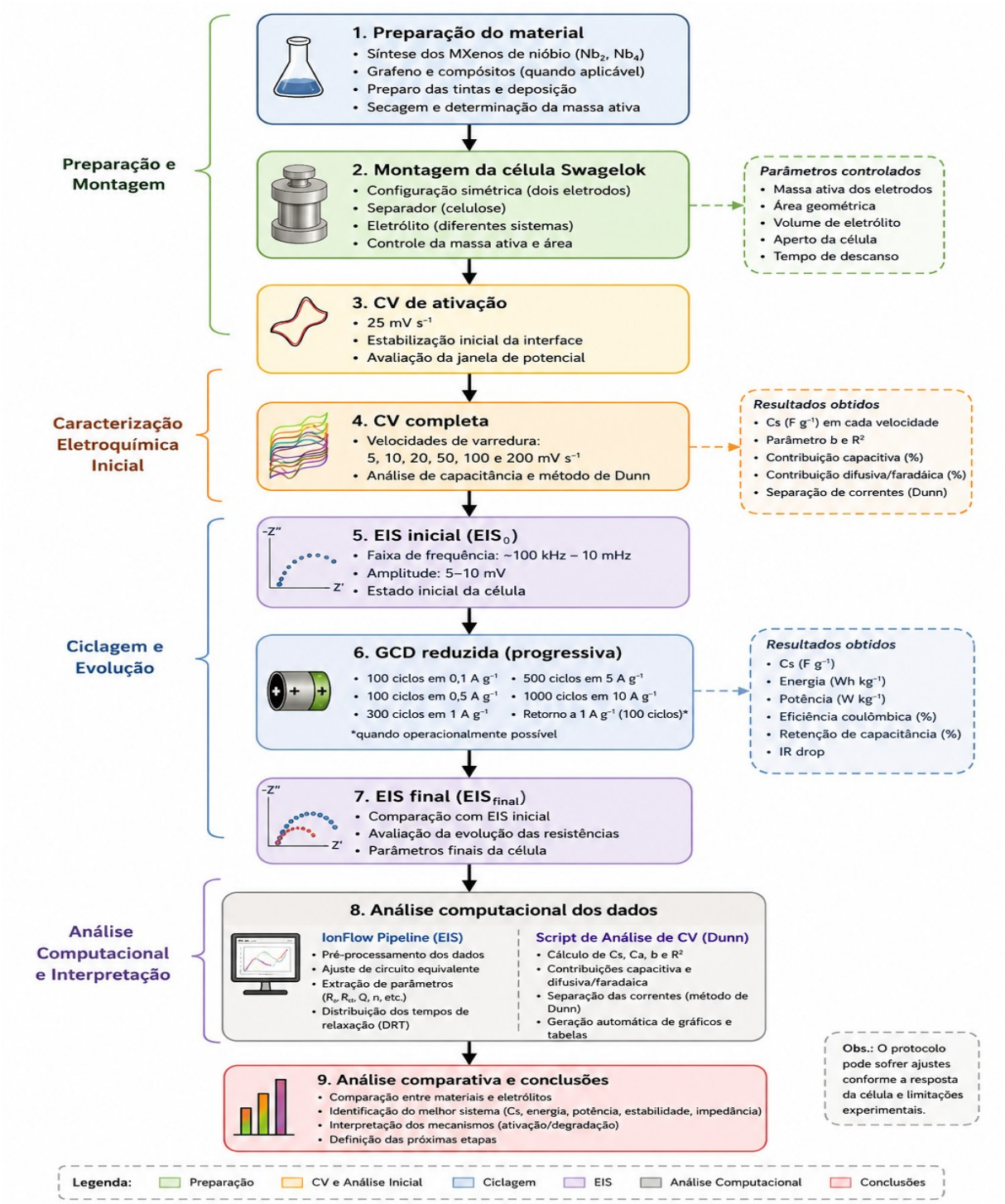
O desempenho eletroquímico também depende do eletrólito, da interface eletrodo/eletrólito e das alterações provocadas durante a ciclagem. Assim, avaliar apenas a capacitância específica pode ocultar mudanças importantes na estabilidade e na cinética da célula. CV e análise de Dunn permitem investigar armazenamento e cinética; GCD fornece parâmetros de desempenho, reversibilidade e estabilidade; EIS acompanha processos resistivos e interfaciais; e DRT auxilia na separação de contribuições sobrepostas em diferentes constantes de tempo (Orazem; Tribollet, 2008; Lasia, 2014; Ciucci; Chen, 2015; Wan et al., 2015).

Este trabalho teve como objetivo avaliar materiais à base de MXenos de nióbio em diferentes eletrólitos aquosos por técnicas eletroquímicas complementares e integrar os resultados por uma classificação multicritério, buscando identificar o melhor compromisso global entre armazenamento de carga, estabilidade, desempenho energético e características cinéticas.

Metodologia

Materiais à base de MXenos de nióbio foram depositados sobre substratos condutores e montados em células eletroquímicas fechadas do tipo Swagelok. Foram comparados H_2SO_4 1 M, NaOH 1 M, Na_2SO_4 1 M, Li_2SO_4 1 M, LiCl WiS, LiOH 1 M, KCl 1 M, KOH 1 M e NaCl 1 M. O protocolo acompanhou a célula em estados inicial, pós-CV e final para EIS/DRT. Após a EIS inicial, foram realizadas CVs em diferentes velocidades de varredura, nova EIS, GCD em densidades progressivas de corrente e EIS final. A Figura 1 mostra o respectivo fluxograma experimental.

Figura 1 - Fluxograma experimental do estudo eletroquímico.



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

As CVs foram realizadas em diferentes velocidades de varredura variando de 5 a 200 $mV \cdot s^{-1}$. A relação ($i = av^b$) foi utilizada para determinar o parâmetro (b), em que (i) corresponde à corrente de resposta, (v) à velocidade de varredura e (a) é uma constante e o método de Dunn foi empregado para estimar as contribuições relativas dos mecanismos de armazenamento. Os ensaios GCD forneceram capacitância específica, eficiência coulômbica, retenção e densidades específicas de energia e potência. A retenção foi calculada somente quando a célula completou o retorno à condição de 1 $A \cdot g^{-1}$; nos sistemas em que essa etapa não foi concluída, o valor foi registrado como N/D.

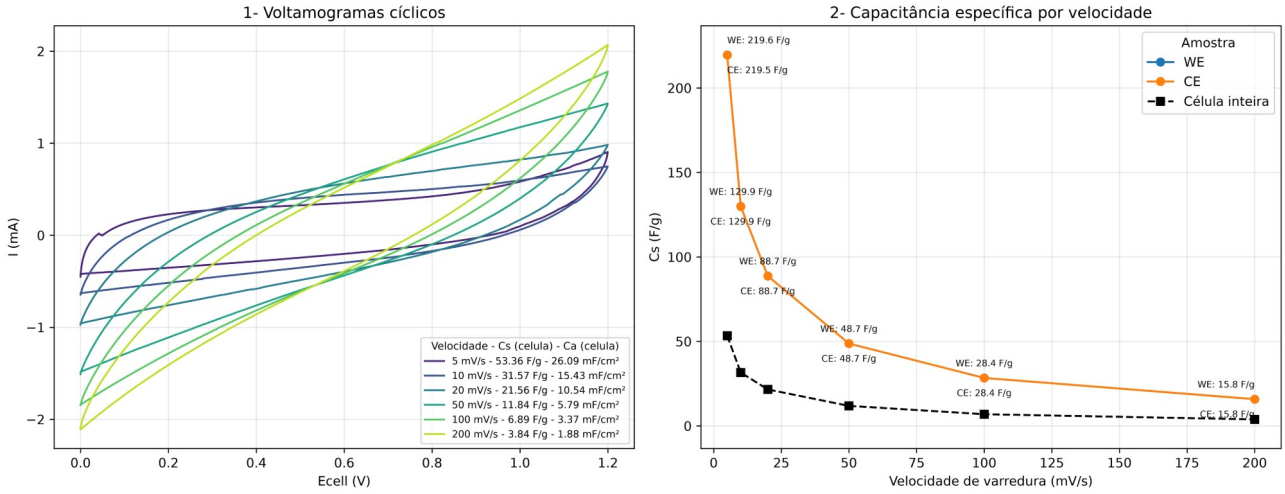
A EIS foi realizada nos estados inicial, pós-CV e final. Diagramas de Nyquist e ajustes por circuitos equivalentes forneceram, entre outros parâmetros, resistência série (Rs) e resistência de transferência de carga/polarização (Rct/Rp). A DRT foi obtida a partir dos dados de impedância eletroquímica (EIS) por meio de regularização numérica. Para a comparação entre os diferentes eletrólitos, foi considerada a soma das áreas dos picos confiáveis associados a tempos de relaxação $\tau \geq 0{,}1$ s como um indicador da contribuição de processos eletroquímicos lentos. Assim, menores valores da área integrada foram considerados favoráveis, indicando uma menor contribuição desses processos.

A classificação multicritério foi realizada com base nos critérios e pesos apresentados posteriormente. As métricas foram classificadas como critérios de maximização ou minimização e posteriormente normalizadas pelo método min–máx. O *score* final foi calculado por média ponderada, considerando apenas os critérios efetivamente medidos e renormalizando os respectivos pesos, de modo a evitar que dados ausentes fossem interpretados como desempenho nulo.

Resultados

A célula com NaCl 1 M apresentou forte dependência da velocidade de varredura. A capacitância da célula completa diminuiu de 53,36 $F \cdot g^{-1}$ a 5 $mV \cdot s^{-1}$ para 3,84 $F \cdot g^{-1}$ a 200 $mV \cdot s^{-1}$, como mostra a Figura 2, evidenciando redução do acesso a processos que exigem maior tempo em condições de varredura rápida. O ajuste corrente-velocidade forneceu b = 0,27 (R^2 = 0,897), abaixo dos limites idealizados associados aos regimes difusional/faradaíco (b≈0,5) e superficial/capacitivo (b≈1), indicando que o comportamento observado não segue de forma simples um único regime cinético ideal.

Figura 2 - Armazenamento da célula com NaCl 1 M por voltametria cíclica, incluindo voltamogramas e capacitância específica em função da velocidade de varredura para eletrodos e célula completa.

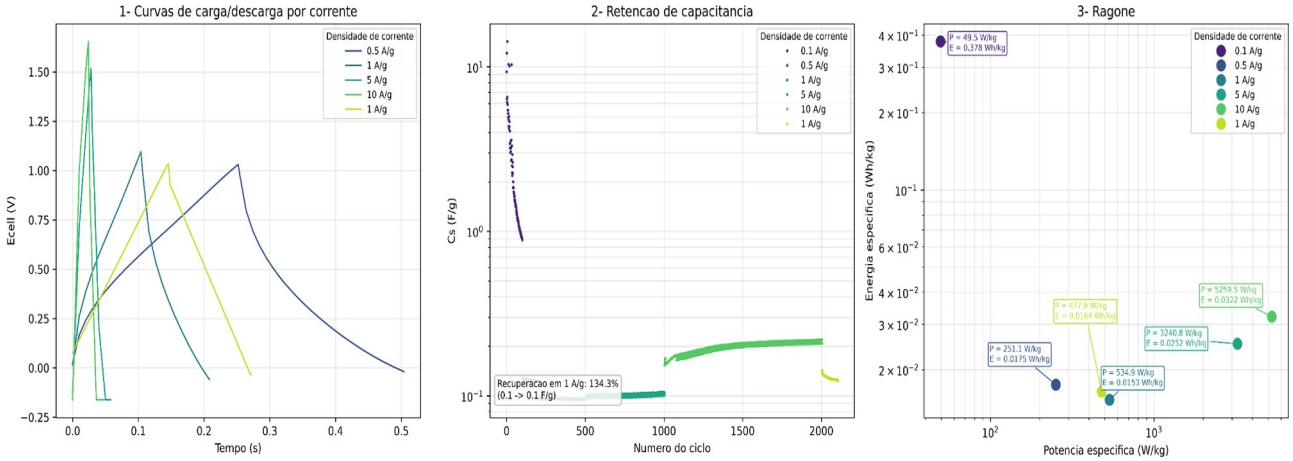


Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

No protocolo galvanostático progressivo, apresentado pela Figura 3, a célula com NaCl 1 M atingiu 10 $A \cdot g^{-1}$ e retornou a 1 $A \cdot g^{-1}$. O retorno resultou em recuperação relativa de 134,3% da capacitância, comportamento compatível com ativação eletroquímica e maior acesso do eletrólito a regiões inicialmente menos acessíveis do eletrodo. Como não foi realizada caracterização estrutural pós-ciclagem, essas interpretações permanecem hipóteses compatíveis com os dados. A maior energia

específica observada foi aproximadamente 0,378 Wh·kg⁻¹ e a potência específica alcançou aproximadamente 5,26 kW·kg⁻¹.

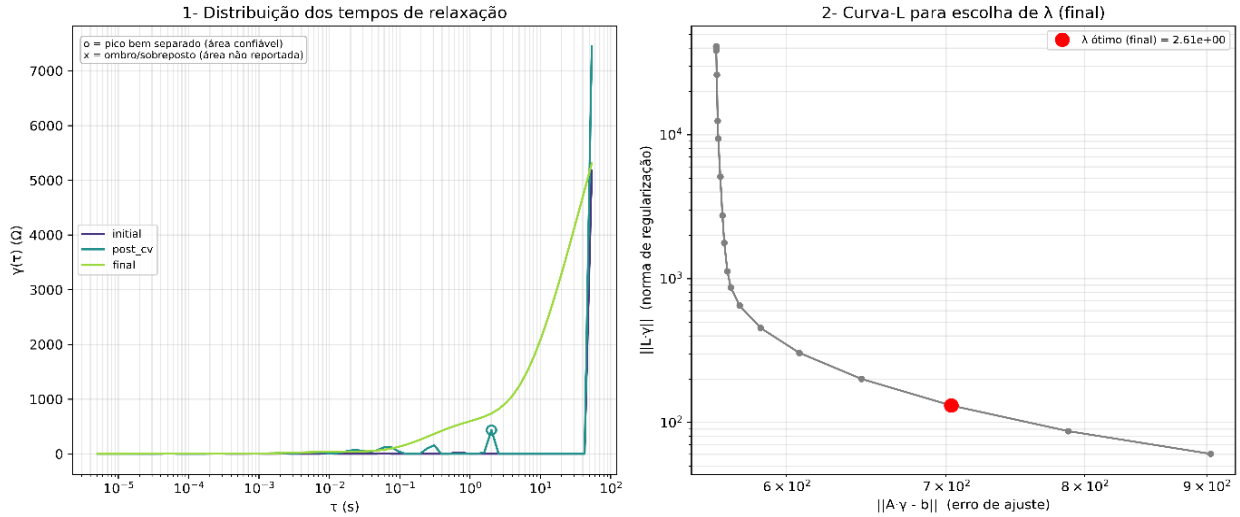
Figura 3 - Resposta galvanostática representativa: curvas GCD, evolução da capacitância e diagrama de Ragone.



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

A análise de impedância revelou alterações expressivas entre os estados inicial, pós-CV e final. Para a célula analisada em NaCl 1 M, os ajustes apresentaram R^2 de 0,977, 0,969 e 0,992, respectivamente. Após CV, Rs diminuiu cerca de 17% e Rct/Rp cerca de 98% em relação ao estado inicial. No estado final, Rs tornou-se aproximadamente 7% superior ao inicial, enquanto Rct/Rp permaneceu cerca de 58% inferior. Entretanto, percebe-se na Figura 4, que o espectro final apresentou forte aumento da componente imaginária em baixas frequências, sugerindo aumento da contribuição de processos lentos na resposta da célula.

Figura 4 - DRT da célula com NaCl 1 M nos estados inicial, pós-CV e final, acompanhada da curva-L para seleção do parâmetro de regularização.



Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

Discussão

A comparação entre EIS e DRT mostrou que a evolução da célula não foi uniforme em todas as escalas de tempo. Apesar da redução de Rct/Rp observada após determinadas etapas do protocolo, a DRT apresentou aumento da resposta em maiores tempos de relaxação no estado final. Portanto, a redução de Rct/Rp, isoladamente, não foi suficiente para caracterizar uma melhora global da célula.

Nesse caso, a DRT ajudou a identificar processos lentos que não ficam tão evidentes quando a interpretação é restrita ao circuito equivalente.

A utilização da DRT como complemento à EIS é particularmente útil quando diferentes processos eletroquímicos se sobrepõem no espectro de impedância. Ciucci e Chen (2015) demonstraram que a DRT pode auxiliar na separação de contribuições associadas a diferentes constantes de tempo, enquanto Wan et al. (2015) discutem a influência do procedimento numérico na reconstrução dessas distribuições. No presente estudo, essa abordagem foi importante porque a tendência observada em Rct/Rp não descreveu, sozinha, o crescimento das contribuições em maiores tempos de relaxação.

Na comparação entre eletrólitos, como mostra a classificação da Figura 5, o NaCl 1 M obteve o maior score global, 63,4%, seguido por LiOH 1 M (62,6%) e LiCl WiS (49,6%). Para o NaCl 1 M foram obtidos 38,98 $F \cdot g^{-1}$ de capacitância específica, retenção de 134,30%, eficiência coulômbica de 99,16%, 0,378 $Wh \cdot kg^{-1}$ de energia específica, 5259,5 $W \cdot kg^{-1}$ de potência específica, contribuição capacitiva de 97%, Rs = 1,486 Ω, Rct/Rp = 2080,61 Ω e área DRT lenta = 384,28 Ω. Outros eletrólitos apresentaram valores superiores em parâmetros isolados - LiCl WiS, por exemplo, atingiu 2,617 $Wh \cdot kg^{-1}$ -, mas obtiveram score global inferior quando os nove critérios foram avaliados em conjunto.

Figura 5 - Classificação multicritério dos eletrólitos e configuração dos critérios de avaliação. N/D indica parâmetro não determinado; *, ** e *** representam amostra única, duplicata e triplicata, respectivamente.

Classificação automática dos eletrólitos

Melhor eletrólito (score disponível)	Maior score disponível	Cobertura do vencedor
**NaCl 1M	63,4%	1

Eletrólito	Capacitância específica [F/g]	Retenção de capacitância [%]	Eficiência coulômbica [1 A/g] [%]	Densidade de energia [Wh/kg]	Densidade de potência [W/kg]	Contribuição capacitiva [%]	Rs [Ω]	Rct/Rp [Ω]	Área DRT de processos lentos [Ω]	Score disponível	Cobertura	Status de Protocolo	Classificação
***H_2SO_4 1M	4,50	127,95	99,84	0,02	2701,60	100,00	2,46	4775,53	2654,10	36,6%	100,0%	Completo	8
***NaOH 1M	17,43	N/D	98,08	0,05	7574,70	99,00	0,07	2609573,61	6509,00	46,7%	88,9%	Parcial	5
*Na_2SO_4 1M	19,00	61,60	99,75	0,26	6343,30	98,00	2,31	2663,49	1000,20	47,2%	100,0%	Completo	4
*Li_2SO_4 1M	7,00	107,00	99,05	0,07	5357,45	97,00	4,60	20586,19	20165,10	31,5%	100,0%	Completo	9
**LiCl WiS	30,00	109,40	90,55	2,62	988,40	82,00	5,90	84,01	139,25	49,6%	100,0%	Completo	3
**LiOH 1M	17,44	304,70	97,84	0,05	7226,40	99,00	1,36	19804,33	444,18	62,6%	100,0%	Completo	2
*KCl 1M	18,00	N/D	99,86	0,70	1797,20	95,00	6,16	12528,97	8448,28	39,8%	88,9%	Parcial	6
*KOH 1M	4,00	65,60	11,88	0,05	8081,40	96,00	0,44	2853721,09	2759,74	38,1%	100,0%	Completo	7
**NaCl 1M	**38,98**	**134,30**	**99,16**	**0,38**	**5259,50**	**97,00**	**1,49**	**2090,61**	**384,28**	**63,4%**	100,0%	Completo	**1**

Configuração dos critérios de classificação

Critério	Unidade	Direção	Peso	Peso normalizado	Observação
Capacitância específica	F/g	Maior é melhor	20,00	20,00%	Desempenho de armazenamento de carga
Retenção de capacitância	%	Maior é melhor	15,00	15,00%	Estabilidade ao longo da ciclagem
Eficiência coulômbica	%	Maior é melhor	10,00	10,00%	Reversibilidade carga/descarga
Densidade de energia	Wh/kg	Maior é melhor	15,00	15,00%	Energia específica do dispositivo
Densidade de potência	W/kg	Maior é melhor	10,00	10,00%	Capacidade de entrega rápida de energia
Contribuição capacitiva	%	Maior é melhor	5,00	5,00%	Cinética superficial pelo método de Dunn
Resistência série (Rs)	Ω	Menor é melhor	10,00	10,00%	Perdas ôhmicas do sistema
Resistência de transferência/polarização	Ω	Menor é melhor	10,00	10,00%	Cinética interfacial
Área DRT de processos lentos	Ω	Menor é melhor	5,00	5,00%	Soma das áreas dos picos DRT com $\tau \geq 0,1$ s (menor área, menor intensidade de processos lentos)
TOTAL			100,00	100,00%	

Fonte: elaborado pelo próprio autor (2026).

O ranking resume o desempenho dos eletrólitos dentro dos critérios definidos neste estudo. Portanto, o resultado não significa que o NaCl 1 M seja intrinsicamente superior em qualquer condição, mas que apresentou o maior score global entre os sistemas avaliados neste protocolo. A abordagem integrada também mostrou que métricas aparentemente favoráveis podem coexistir com sinais de processos lentos ou instabilidade física. Em meios fortemente ácidos e básicos foram observados desprendimento do material ativo e dispersão no eletrólito, enquanto NaOH 1 M e KCl 1 M não completaram o retorno a 1 $A \cdot g^{-1}$.

Conclusão

A avaliação conjunta de CV, GCD, EIS e DRT mostrou que os eletrólitos apresentaram comportamentos distintos em desempenho, estabilidade e resposta interfacial. Dentro do protocolo multicritério utilizado, o NaCl 1 M obteve o maior score global, 63,4%, com cobertura completa dos

critérios, embora não tenha apresentado os melhores valores em todas as métricas isoladas. A comparação entre EIS e DRT também mostrou que a redução de Rct/Rp pode ocorrer ao mesmo tempo em que aumentam contribuições associadas a processos lentos. Dessa forma, os resultados indicam que a seleção do eletrólito deve considerar diferentes parâmetros em conjunto, principalmente quando o objetivo inclui tanto desempenho quanto degradação eletroquímica.

Referências

ANASORI, B.; LUKATSKAYA, M. R.; GOGOTSI, Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. Nature Reviews Materials, v. 2, 16098, 2017.

CIUCCI, F.; CHEN, C. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times. Electrochimica Acta, v. 167, p. 439-454, 2015.

LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Springer, 2014.

LUKATSKAYA, M. R. et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. Science, v. 341, p. 1502-1505, 2013.

LUKATSKAYA, M. R. et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. Nature Energy, v. 2, 17105, 2017.

NAGUIB, M. et al. Two-dimensional transition metal carbides. ACS Nano, v. 6, p. 1322-1331, 2012.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Wiley, 2008.

WAN, T. H. et al. Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: implementing radial basis functions with DRTtools. Electrochimica Acta, v. 184, p. 483-499, 2015.

Agradecimentos

Ao Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), à Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), ao CNPq/PIBIC (187025/2025-8 e 186109/2025-3), à Fapesp (2026/03509-1), ao INIC, às instituições envolvidas, à equipe do laboratório pelo suporte ao desenvolvimento do trabalho.