

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

AUGUSTO DIAS MELO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE SÓDIO DOPADO COM LÍTIO PARA
ELETRÓLITOS DE ESTADO SÓLIDO

MANAUS

2019

AUGUSTO DIAS MELO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TITANATO DE SÓDIO DOPADO COM LÍTIO PARA
ELETRÓLITOS DE ESTADO SÓLIDO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal do Amazonas,
UFAM, como parte dos requisitos para a obtenção
do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais

YURIMILER LEYET RUIZ

MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA

MANAUS

2019

M528s Melo, Augusto Dias
Síntese e caracterização de titanato de sódio dopado com lítio para eletrólitos de estado sólido. / Augusto Dias Melo. 2019
83 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Yurimiler Leyet Ruiz
Coorientador: Marcos Marques da Silva Paula
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. 2. Titanato de sódio. 3. Lítio. 4. Eletrólito de estado sólido. 5. Condutividade elétrica. I. Ruiz, Yurimiler Leyet II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado do aluno **AUGUSTO DIAS MELO**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 29 de agosto de 2019.

Às 14:00h do dia 29 de agosto de 2019 na Sala Multiuso 2 do Prédio Administrativo da Faculdade de Tecnologia - FT, no Setor Norte do Campus Universitário da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do discente **AUGUSTO DIAS MELO**, intitulada "*Síntese e caracterização de titanato de sódio dopado com lítio para eletrólitos de estado sólido*", como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz (Orientador e Presidente - PPGCEM), Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula (UFAM) e Prof. Dr. Javier Perez de La Cruz (ISQ/Portugal). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pelo aluno ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito APROVADO (aprovado/não-aprovado). Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 29 de agosto de 2019.



Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula
Universidade Federal do Amazonas - UFAM



Prof. Dr. Javier Perez de La Cruz
ISQ/Portugal (Membro Externo)

Ao meus pais, irmãs,
amigos e namorada pelo apoio e
incentivo ao longo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e aos meus familiares, por todo o auxílio pessoal e social prestado; aos meus orientadores, pela acessibilidade, paciência e conhecimento transmitido. Aos amigos, especialmente ao time LPMAT, sem a troca de conhecimentos feitas diariamente nada disso seria possível. A UFAM, pela estrutura física e profissionais cedidos por meio dos laboratórios LPMAT, NANOPOL e LABMAT. A FAPEAM, pelo apoio financeiro.

*A vida de um indivíduo só faz sentido se ajudar a tornar
a vida das demais criaturas mais nobres e mais belas.*

Albert Einstein

RESUMO

O mundo tem passado por grandes mudanças quanto a novas tecnologias, principalmente no que diz respeito a indústria eletroeletrônica, inserção de veículos híbridos e elétricos e a busca por fontes de energias renováveis. A demanda por dispositivos de armazenamento de energia tem crescido de forma exponencial. Atualmente as baterias de lítio são destaque para este fim, mas o preço do lítio e sua abundância limitada leva a comunidade científica a buscar alternativas em outros elementos químicos, como, por exemplo, o sódio. Os materiais com base íons Na^+ têm potencial uso em baterias de estado sólido, devido sua habilidade de difusão de íons que leva a valores altos de densidade de energia e potência. Sendo assim, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos a partir de diferentes métodos de síntese, precursores e combinações de elementos, viabilizando o uso destes materiais como eletrodos e eletrólitos de estado sólido nos diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia. A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas foi utilizada para se sintetizar titanato de sódio dopado com diferentes concentrações de lítio, segundo a fórmula estequiométrica: $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($x = 0,0; 0,01; 0,05; 0,15; 0,25; 0,35$ e $0,50$). Para a caracterização das amostras diferentes técnicas foram utilizadas, entre elas: difração de raios X, método de Arquimedes e espectroscopia de impedância complexa. Na amostra dopada com 1% de íons de lítio (1% Li^+) não se obteve uma mudança estrutural apreciável, sendo identificada $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ como fase majoritária. A partir da dopagem com 5% Li^+ foi verificada a formação de uma segunda fase identificada como $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$. As amostras dopadas com 35 e 50% Li^+ apresentaram a fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ como majoritária. Dopagens até 25% Li^+ contribuíram para um aumento na condutividade elétrica em comparação com o titanato de sódio puro (0 % Li^+). Já para as amostras dopadas com 35% e 50% Li^+ obteve-se uma diminuição na condutividade elétrica do material. O maior valor de condutividade logrado foi da ordem de 10^{-4} S/m para a amostra 5% Li^+ . Os valores de condutividade elétrica logrados neste trabalho (entre 10^{-4} a 10^{-6} S/m) os colocam como possíveis materiais para uso em eletrólito de estado sólido.

Palavras-chaves: Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas; titanato de sódio; lítio; eletrólito de estado sólido; condutividade elétrica.

ABSTRACT

The world has undergone major changes in new technologies, especially in the electronics industry, the insertion of hybrid and electric vehicles and the search for renewable energy sources. Demand for energy storage devices has grown exponentially. Lithium batteries are currently highlighted for this purpose, but the price of lithium and its limited abundance, leads the scientific community to look for alternatives in other chemical elements, such as sodium. Na⁺ ion-based materials have potential use in solid state batteries due to their ion diffusion ability which leads to high values of energy density and power. Thus, many studies have been developed from different synthesis methods, precursors and element combinations, enabling the use of these materials as electrodes and solid-state electrolytes in different types of energy storage devices. Microwave-assisted hydrothermal synthesis was used to synthesize doped sodium titanate with different lithium concentrations according to the stoichiometric formula: Na_{2-x}Li_xTi₃O₇ (x = 0.0; 0.01; 0.05; 0.15; 0.25; 0.35 and 0.50). For the characterization of the samples different techniques were used. Among them: X-ray diffraction, Archimedes method and complex impedance spectroscopy. For the sample doped with 1% lithium ions (1% Li⁺) no appreciable structural change was obtained and Na₂Ti₃O₇ was identified as the majority phase. From doping with 5% Li⁺, the formation of a second phase identified as NaLiTi₃O₇ was verified. The samples doped with 35 and 50% Li⁺ presented the NaLiTi₃O₇ phase as the majority. Doping until 25% Li⁺ contributed to an increase in electrical conductivity compared to pure sodium titanate (0% Li⁺). For samples doped with 35% and 50% Li⁺, a decrease in the material electrical conductivity of the material was obtained. The highest conductivity value achieved was around 10⁻⁴ S/m for the 5% Li⁺ sample. The electrical conductivity values achieved in this work (between 10⁻⁴ to 10⁻⁶ S/m) make them possible materials for use in solid-state electrolyte.

Keywords: Microwave assisted synthesis; sodium titanate; lithium; solid-state electrolyte; electric conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da demanda por baterias de Li⁺ pelo mercado consumidor da indústria eletrônica e veículos elétricos (HEV)	16
Figura 2 - Artigos publicados por ano sobre baterias de Li⁺ e baterias de íon Na⁺	17
Figura 3 - Requisitos para eletrólitos de estado sólido, seus desafios para utilização em baterias de alta energia.....	19
Figura 4 - Gráficos (a) das faixas de condutividade elétrica, a temperatura ambiente, para vários tipos de materiais; (b) Condutividade Elétrica para materiais cerâmicos a várias temperaturas	21
Figura 5 - Bandas de nível de energia para (a) metais, com banda de condução parcialmente preenchida; (b) semicondutores intrínsecos; (c) isolantes	22
Figura 6 - Representações esquemáticas bidimensionais de um sólido cristalino	24
Figura 7 - Representações bidimensionais esquemáticas de um sólido iônico	24
Figura 8 – Representações esquemáticas de um (a) íon deixando um sítio normal, formando um íon intersticial e uma vacância; (b) deslocamento de um cátion e um ânion para a superfície deixando um par de vacâncias; (c) sólido iônico com defeitos de Frenkel e Schottky	25
Figura 9 - (a) Estrutura cristalina do TiO₂ (anatase); (b) projeção do plano (001); (c) octaedro de TiO₆.....	27
Figura 10 - Padrões de difrações de raios-x para os materiais trititanato Na₂Ti₃O₇ e hexatitanato Na₂Ti₆O₇.....	28
Figura 11 - (a) Estrutura cristalina do Na₂Ti₃O₇; (b) projeção do plano (010); (c) representação esquemática do plano (010) ao longo do material	29
Figura 12 - (a) Estrutura cristalina do Na₂Ti₆O₁₃; (b) projeção do plano (010); (c) representação esquemática do plano (010)	29
Figura 13 - Representação esquemática das estruturas em (a) forma de camadas do Na₂Ti₃O₇ e (b) em forma de túneis do Na₂Ti₆O₁₃	30
Figura 14 - Metodologia adotada na referência DYNAROWSKA et al. 2017 para síntese de Na₂Ti₃O₇ via reação de estado sólido e a preparação para as suas caracterizações	31
Figura 15 - Metodologia adotada na referência LEYET et al. (2018) para síntese de Na₂Ti₃O₇ via método sono químico e a preparação para as suas caracterizações	32
Figura 16 - Metodologia adotada na referência de FAGUNDES et al. (2018) para síntese de Na₂Ti₆O₁₃ via método sono químico e a preparação para as suas caracterizações.....	33

Figura 17 - Metodologia adotada na referência de CECH et al. (2017) para síntese de titanatos de sódio via método hidrotermal assistido por micro-ondas e a preparação para as suas caracterizações.....	34
Figura 18 - Metodologia adotada na referência de PAL et al. (2010) para síntese de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ substituído por lítio via reação de estado sólido de altas temperaturas e a preparação para as suas caracterizações.....	35
Figura 19 - Geometria da estrutura cristalina monoclinica de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e da estrutura ortorrômbica de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$	36
Figura 20 - Estrutura cristalina do $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ (a) vista de lado, (b) sua representação esquemática; (c) vista de cima, (d) sua representação esquemática	37
Figura 21 - Metodologia adotada na referência de GHOSH et al. (2015) para síntese de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ via (a) reação de estado sólido e (b) sono química.....	38
Figura 22 - Plano complexo de impedância do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sintetizado via reação de estado sólido de altas temperaturas.....	42
Figura 23 - Metodologia adotada para a sintetização de titanatos de sódio e titanatos de sódio lítio e a preparação para suas caracterizações	44
Figura 24 - DRX das amostras sem lítio e dopada com 50% de lítio, após síntese no micro-ondas.....	48
Figura 25 - DRX das amostras com diferentes concentrações de lítio, após síntese assistida por micro-ondas, destacando os picos referentes a (101) e (200) do TiO_2	49
Figura 26 - DRX das amostras com diferentes concentrações de lítio, após síntese assistida por micro-ondas.	50
Figura 27 - DRX das amostras sem lítio e dopada com 50% de lítio, após o tratamento térmico.	51
Figura 28 - DRX das amostras com diferentes concentrações de lítio após tratamento térmico	53
Figura 29 - DRX das amostras com diferentes concentrações de lítio após tratamento térmico, destacando o pico (110) da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e o pico (112) da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$	54
Figura 30 – Difractogramas refinados das amostras (a) 0% Li^+ ; (b) 1% Li^+ ; (c) 5% Li^+ ; (d) 15% Li^+ ; (e) 25% Li^+ ; (f) 35% Li^+ ; (g) 50% Li^+	60
Figura 31 - a) difratogramas residuais para cada condição experimental; b) ampliação da zona demarcada e índices de miller da fase $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$	61

Figura 32 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nas concentrações de dopagem as quais a fase se fez presente.....	63
Figura 33 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nas concentrações de dopagem as quais a fase se fez presente.....	64
Figura 34 - Tamanho de cristalito médio para cada fase em cada condição experimental	65
Figura 35 - Tamanho de cristalito médio a partir do método de Scherrer para cada condição experimental	66
Figura 36 - Tamanho de cristalito médio a partir da caracterização via espalhamento dinâmico de luz para cada condição experimental.....	67
Figura 37. Termogramas (TG em verde e DTA em azul) para as amostras após síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (a) 0% Li^+ ; (b) 1% Li^+ ; (c) 5% Li^+ ; (d) 15% Li^+ ; (e) 25% Li^+ ; (f) 35% Li^+ ; (g) 50% Li^+	70
Figura 38 - Porosidade aparente e absorção de água das pastilhas cerâmicas	71
Figura 39 – Razão da densidade calculada pela teórica para as amostras.....	73
Figura 40 - Impedância complexa vs real para as pastilhas cerâmicas estudadas, a temperatura ambiente.....	75
Figura 41 - Relação da condutividade de AC como função da frequência para diferentes tipos de dopantes em temperatura ambiente	76
Figura 42 - Condutividade das pastilhas cerâmicas, a temperatura ambiente.....	77
Figura 43 - Condutividade das pastilhas cerâmicas em escala logarítmica, a temperatura ambiente.....	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. GERAL	15
2.2. ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. BATERIAS	16
3.2. CONDUTORES IÔNICOS	20
3.3. TITANATOS	26
3.3.1. $Na_2Ti_3O_7$	27
3.3.2. $NaLiTi_3O_7$	36
3.4. TÉCNICA MICRO-ONDAS	39
3.5. TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. MATERIAIS DE PARTIDA	43
4.2. CARACTERIZAÇÃO	45
4.2.1. Difração de raios X	45
4.2.2. Espalhamento dinâmico de luz	46
4.2.3. Análise Térmica	46
4.2.4. Método de Arquimedes	46
4.2.5. Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	48
5.1.1. Material obtido após síntese no micro-ondas	48
5.1.2. Material obtido após tratamento térmico	51
5.2. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA	66
5.3. ANÁLISE TÉRMICA	68
5.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DAS AMOSTRAS	71
5.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA	74
6. CONCLUSÕES	79
7. TRABALHOS FUTUROS	80
8. REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a demanda por dispositivos de armazenamento de energia tem crescido, o que se deve principalmente a avanços na indústria eletrônica, automobilística, questões ambientais e políticas. As baterias de íon lítio, desde o início da década de 1990 têm sido reportadas como os dispositivos de armazenamento de energia de maior eficiência no mercado [1]. Esse crescimento trouxe consigo um aumento no consumo do elemento lítio, sendo este limitado na crosta terrestre. Com isso, muitas pesquisas [2–5] vêm sendo desenvolvidas buscando melhorias para baterias, tanto em questões de projeto como na busca por novos materiais para eletrodos e eletrólito. Dentre os candidatos se procura uma série de características, entre elas, boa condutividade iônica, uma vez que o princípio básico de funcionamento de uma bateria é fornecer uma corrente elétrica para um sistema a partir de uma atividade eletroquímica entre os eletrodos e o eletrólito [6,7].

O sódio surge como um interessante candidato a substituir o lítio devido às suas semelhanças físico-químicas [4,8]. Outra vantagem é a de ser um elemento abundante na crosta terrestre, sendo assim muitos estudos passaram a buscar materiais condutores iônicos a base de sódio. Entre os condutores iônicos, os titanatos ganharam destaque; além de apresentarem condutividades atrativas para sua aplicação em elementos de baterias, permitem a inserção do sódio dentro de sua estrutura, como por exemplo, o trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Este material possui estrutura cristalina monoclinica formada a partir de octaedros de TiO_6 que formam lamelas as quais acomodam os íons de sódio favorecendo sua difusão ao longo da estrutura. Nesta perspectiva, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos classificando este material como adequado para eletrodos em dispositivos eletroquímicos. No entanto, poucos trabalhos reportam seu uso como eletrólito de estado sólido [2,3,8].

Titanatos de sódio podem ser sintetizados via diferentes métodos, entre os quais destaca-se a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas devido ser uma técnica ecologicamente correta que vem sendo utilizada para sintetizar materiais nanoestruturados [9]. Este método de fornece um bom controle dos parâmetros, possui uma boa repetibilidade e é mais rápido quando comparado com a síntese hidrotermal convencional [10,11].

Em termos de desempenho, baterias a base de sódio são inferiores às a base de íon lítio. Sendo assim, dopar estes materiais a base de sódio com elementos que possuem maior potencial de retorno energético se torna uma tarefa relevante no contexto das baterias. O lítio, possuindo um

menor raio atômico que o sódio, surge como um candidato para tal dopagem. Trabalhar com o lítio como um elemento dopante seria uma alternativa para diminuir a quantidade de lítio utilizado nestes dispositivos, possibilitando um bom custo benefício para tais dispositivos.

Ao adicionar lítio na estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é esperado um aumento na condutividade elétrica desse material, uma vez que o íon lítio possui maior capacidade de difusão que o íon de sódio e, conseqüentemente, maior condutividade elétrica, o que potencializaria seu uso como eletrólitos de estado sólido. Por outro lado, ao adicionar lítio acima do limite de solubilidade do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, pode ocorrer a formação de outras fases que podem, ou não, contribuir para a condutividade elétrica do material [4,5].

Em virtudes dos fatos mencionados, o presente trabalho busca um material alternativo que diminua a quantidade de lítio utilizada no eletrólito de baterias sem prejudicar propriedades elétricas que comprometam a aplicação. Além de propor o uso deste componente (eletrólito) no estado sólido, o que trará uma série de vantagens para sua utilização.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Investigar a evolução estrutural e da condutividade elétrica do trititanato de sódio dopado com lítio em diferentes concentrações para aplicá-lo como eletrólito de estado sólido.

2.2. ESPECÍFICOS

- Sintetizar a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a partir do método hidrotermal assistido por micro-ondas.
- Sintetizar o trititanato dopado com lítio, $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$, ($x = 0,0; 0,01; 0,05; 0,15; 0,25; 0,35$ e $0,50$).
- Caracterizar estruturalmente por difração de raios X as amostras produzidas.
- Realizar refinamento estrutural das amostras produzidas via método de Rietveld.
- Determinar tamanho de partícula via espalhamento dinâmico de luz.
- Caracterizar propriedades térmicas via análise térmica nas amostras produzidas.
- Avaliar a densidade das amostras produzidas pelo método de Arquimedes.
- Realizar a caracterização elétrica das amostras por espectroscopia de impedância complexa.

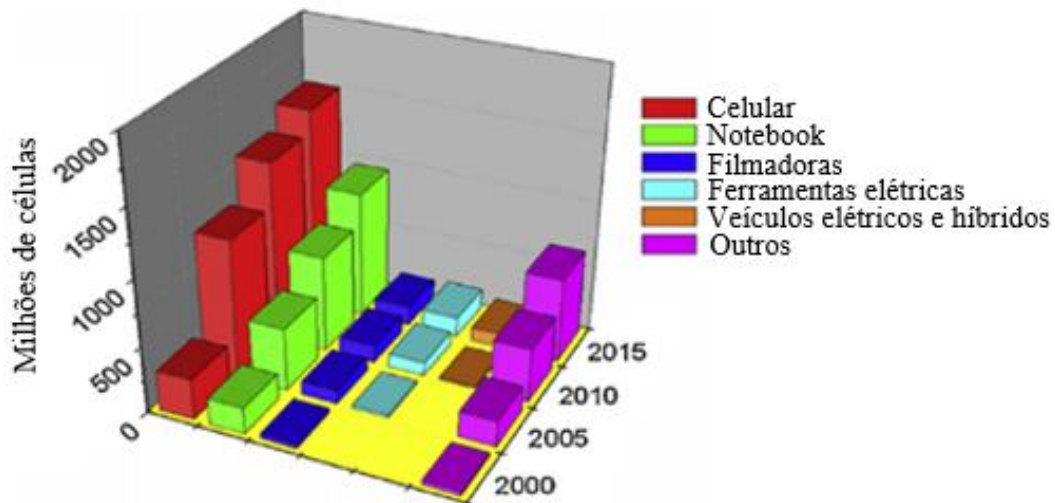
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BATERIAS

O mundo moderno exige uma alta demanda por energia, que ainda é muito dependente de recursos fósseis. Essa dependência gera riscos para a sociedade, como a questão ambiental e tensões políticas entre países produtores e consumidores de petróleo. Quanto a questão ambiental, as altas taxas de emissão de gás carbônico implicam em mudanças climáticas, levando a invernos e verões cada vez mais rigorosos. Com isso, a comunidade científica tem buscado fontes de energias alternativas, preferencialmente, renováveis e limpas, como, por exemplo, energia eólica e solar. Acontece que essas energias são, geralmente, intermitentes, sendo necessário eficientes sistemas de armazenamento de energia, eficiência essa que está relacionada com sua capacidade energética e sua vida útil [1,6,7].

Em 1991, a Sony Corporation comercializou com sucesso a primeira bateria de íon de lítio (Li^+) e levou a uma revolução no mercado das baterias, uma vez que essas baterias proporcionam um fator de retorno energético superior às convencionais. A partir de então, as baterias de Li^+ passaram a ser um importante componente que levou ao crescimento da indústria eletrônica nos últimos 30 anos. Na Figura 1 é possível observar a crescente demanda por baterias de Li^+ , onde a utilização em telefones celulares é destaque, devido à necessidade de baterias pequenas e eficientes [7,12].

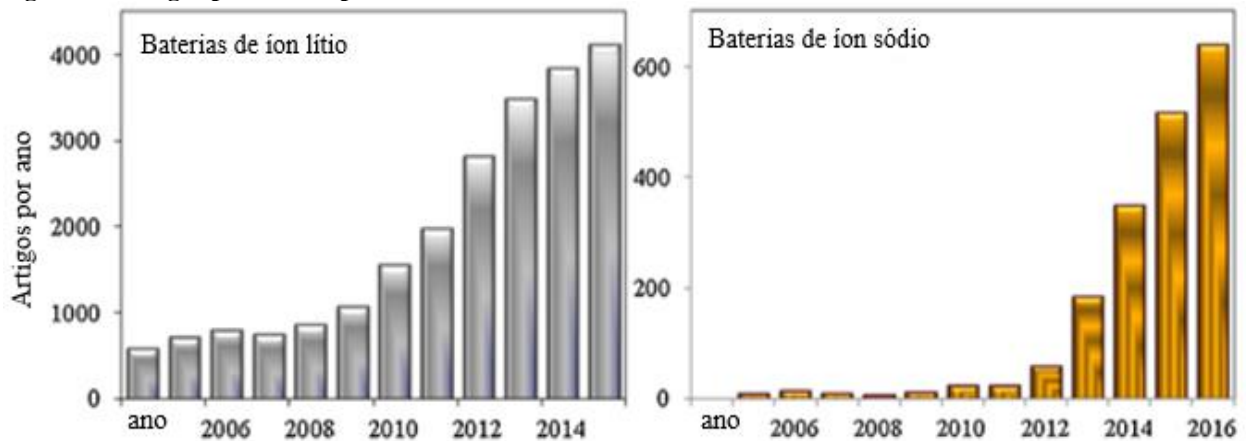
Figura 1 - Evolução da demanda por baterias de Li^+ pelo mercado consumidor da indústria eletrônica e veículos elétricos (HEV)



Fonte: Adaptado de SCROSATI; GARCHE (2010).

A crescente demanda por baterias de íon Li^+ implicou em a um aumento na procura por esse elemento, o que levou a sua valorização no mercado. O carbonato de lítio puro, um dos principais precursores para baterias de Li^+ , teve seu preço, no início de 2016, ultrapassando, seu máximo valor histórico. Isso foi atribuído a inserção e a produção de baterias de Li^+ para veículos elétricos. Daí a necessidade de novos tipos de baterias que possam substituir o lítio sem perder a eficiência. O elemento sódio, devido à sua semelhança em termos de propriedades físico químicas, surgiu como possível substituto para o lítio. O sódio é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e seu custo é razoavelmente baixo, em comparação com o lítio. Assim sendo, desde 2012 cresceu significativamente o número de pesquisas na temática de baterias de íon sódio, Figura 2 [2,4].

Figura 2 - Artigos publicados por ano sobre baterias de Li^+ e baterias de íon Na^+



Fonte: Adaptado de CECH et al. (2017).

As baterias recarregáveis de Li^+ continuam sendo as mais eficientes entre todos os dispositivos de armazenamento de energia comercializados, mas devido ao custo, baterias de íon sódio (Na^+) se tornam economicamente viáveis. Por outra parte, os valores teóricos de tensões possíveis de se obter usando íons de sódio são apenas ligeiramente inferiores aos calculados para os íons de lítio. Segundo a literatura [8] baterias de Na^+ são as candidatas para a próxima geração de sistemas de armazenamento de energia em larga escala [4].

As baterias de Li^+ ainda são os dispositivos de energia adequados para o mercado eletrônico, entretanto a demanda para sua aplicação como baterias de veículos elétricos e híbridos vem crescendo bastante, mas essas baterias ainda não possuem níveis de tecnologia e custo compatíveis com a aplicação. Com isso, se faz necessário estudos que visem melhorias para as

baterias de íon lítio no que diz respeito a densidade de energia, custo e segurança. As baterias de Li^+ convencionais geralmente usam eletrodos de grafite, cátodo de óxido de cobalto e lítio e eletrólitos líquidos de carbonato orgânico. Em presença de temperatura, o oxigênio do óxido do cátodo pode ser liberado e reagir com o eletrólito inflamável, podendo causar até mesmo explosões. A substituição desse óxido de cobalto e lítio (LiCoO_2) se faz necessário por um material quimicamente mais estável, por exemplo, pelo LiFePO_4 (fosfato de ferro lítio), onde o grupo PO_4 possui ligações químicas mais fortes que o CoO_2 (dióxido de cobalto). Entretanto essa substituição não é uma tarefa trivial devido a reatividade dos outros componentes, particularmente, a instabilidade e inflamabilidade do eletrólito líquido orgânico. Sendo assim, se faz necessário investigações sobre eletrólitos mais estáveis que as soluções líquidas de carbonatos orgânicos comumente utilizadas, como os líquidos iônicos, que possuem alta condutividade, são ambientalmente corretos e possuem alta estabilidade térmica, características indispensáveis para os eletrólitos. Entretanto, a estrutura da interface líquido (eletrólito) com sólido (eletrodos) ainda é pouco conhecida e a estabilidade em baixos ciclos de carga (reduzindo a voltagem) não apresentam a mesma estabilidade [1].

Outra opção é considerar eletrólitos sólidos, uma vez que as propriedades termoquímicas, químicas, mecânicas e a estabilidade eletroquímica são, geralmente, melhores que as apresentadas pelos eletrólitos líquidos. Os eletrólitos sólidos permitem uma maior estabilidade no transporte iônico que os líquidos, o que leva ciclos mais estáveis e a uma melhor performance para as baterias. O desenvolvimento desses eletrólitos está associado a encontrar pontos ótimos entre condutividade iônica, propriedades interfaciais e mecânicas, além de processos de fabricação viáveis e, obviamente, com um bom custo benefício. Uma série desses requisitos necessários está sumarizado na Figura 3 [13].

Figura 3 - Requisitos para eletrólitos de estado sólido, seus desafios para utilização em baterias de alta energia



Fonte: Adaptado de FAN et al. (2018).

Nos anos de 1980, com a descoberta do transporte iônico de Li^+ em materiais sólidos poliméricos, aumentaram-se os limites dos eletrólitos sólidos para além de materiais inorgânicos, muitos polímeros passaram-se a ser estudados, como o polimetacrilato de metila (PMMA) e a poliacrilonitrila (PAN). Desde então, os materiais utilizados para esses tipos de eletrólitos consistem geralmente das classes: cerâmicas inorgânicas condutoras e polímeros condutores, ambas as condutividades associadas ao mecanismo de condução iônica. Recentemente, uma nova classe de eletrólitos sólidos vem ganhando atenção, que consistem de uma mistura física entre eletrólitos orgânicos e inorgânicos [13].

Em termos práticos, eletrólitos sólidos são comercializados desde os anos de 1960, em baterias de alta temperatura. A partir dos anos de 1990, eletrólitos sólidos inorgânicos começaram a ser utilizados em baterias de íon lítio. Atualmente muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas buscando compreender o mecanismo de transporte iônico, uma vez que os eletrólitos são, convencionalmente, materiais isolantes eletronicamente, mas condutores iônicos [1,13].

A eletrodeposição desigual de eletrodos reativos, assim como a instabilidade química do eletrólito, diminui o desempenho da bateria com o tempo. Os eletrólitos cerâmicos surgem como uma opção, pois fornecem mais estabilidade aos ciclos de carga. Acontece que suas aplicações em baterias de alta energia estão, até agora, sendo retardadas por sua fragilidade, baixa capacidade de processamento, baixa condutividade iônica e alto custo [13].

Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos na área de materiais para aplicações em baterias. Uma boa parte deles voltada ao estudo dos titanatos, materiais que despertam muito interesse devido a sua habilidade de permitir trocas iônicas.

Titanatos de sódio, especialmente o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, vem sendo estudado como possível material para eletrodos em baterias de íon sódio [4,8,14–18]. As referências [2,19] tratam os titanatos de sódio como materiais para eletrodos para baterias de forma genérica, realçando seu potencial uso tanto para baterias de Na^+ como de Li^+ . As literaturas [3,20] demonstram o potencial de aplicação de titanato de sódio como eletrólito de estado sólido e realça que poucos estudos foram publicados aplicando-o para este fim.

Titanatos de lítio e de sódio lítio, especialmente o $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, vêm sendo estudado como possíveis materiais para eletrodos em baterias de íon lítio [21–30]. Quanto a aplicação desses materiais em eletrólitos sólidos, pouco se tem conhecimento, não foram encontradas referências, até a escrita deste trabalho, que demonstrem a utilização do $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ para este fim.

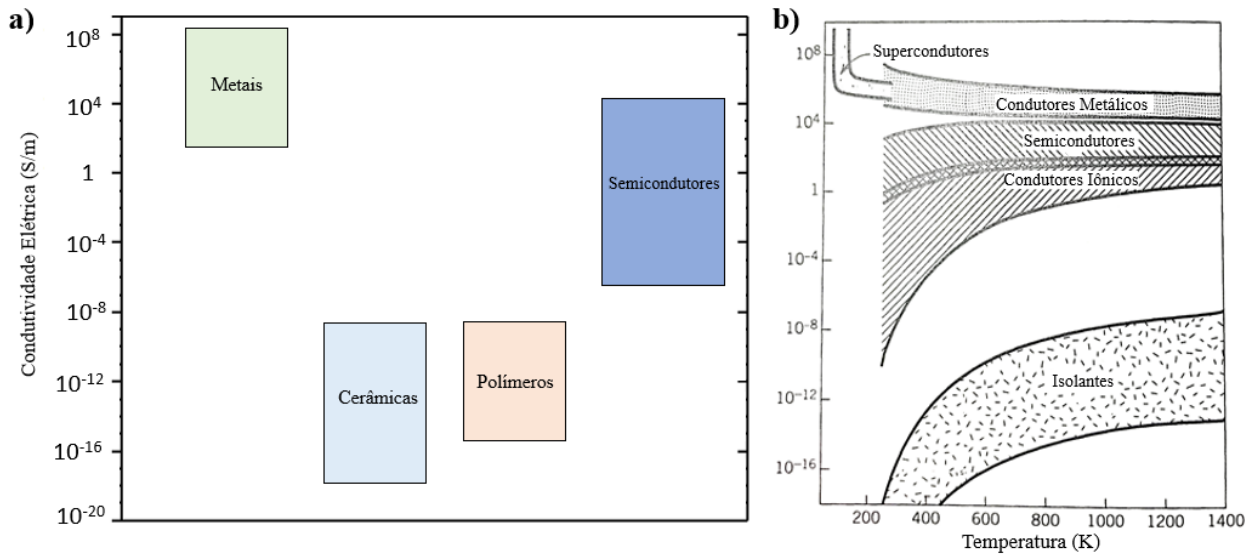
3.2. CONDUTORES IÔNICOS

Tradicionalmente, os materiais eram divididos em três grandes classes: metais, cerâmicas e polímeros. Entretanto, nos tempos modernos, com a crescente demanda da indústria eletrônica e microeletrônica, novas segregações de materiais vêm sendo utilizadas como, por exemplo, os semicondutores, que são materiais que possuem características elétricas intermediárias entre os condutores e isolantes elétricos (os materiais podem ser classificados de diversas formas, tendo materiais compósitos, biomateriais, entre uma série de outras classificações que não são relevantes para o escopo deste trabalho) [31].

Em uma perspectiva elétrica, os materiais podem ser classificados, de acordo com a sua facilidade (ou dificuldade) de conduzir uma corrente elétrica, em condutores, semicondutores e isolantes. Via de regra, os condutores consistem em materiais metálicos, onde suas ligações

metálicas formam um mar de elétrons que podem migrar pelo material na presença de um campo elétrico. No caso dos isolantes, consistem da maioria das cerâmicas e dos polímeros, possuem ligações iônicas e covalentes que dificultam a movimentação dos elétrons, mesmo na presença de um campo elétrico. A classificação dos materiais, sob esta perspectiva mais tradicional está representada na Figura 4.a. Já a Figura 4.b. trata apenas de materiais cerâmicos, logrando o mecanismo condutor e a influência da temperatura no comportamento condutor de materiais cerâmicos [31,32].

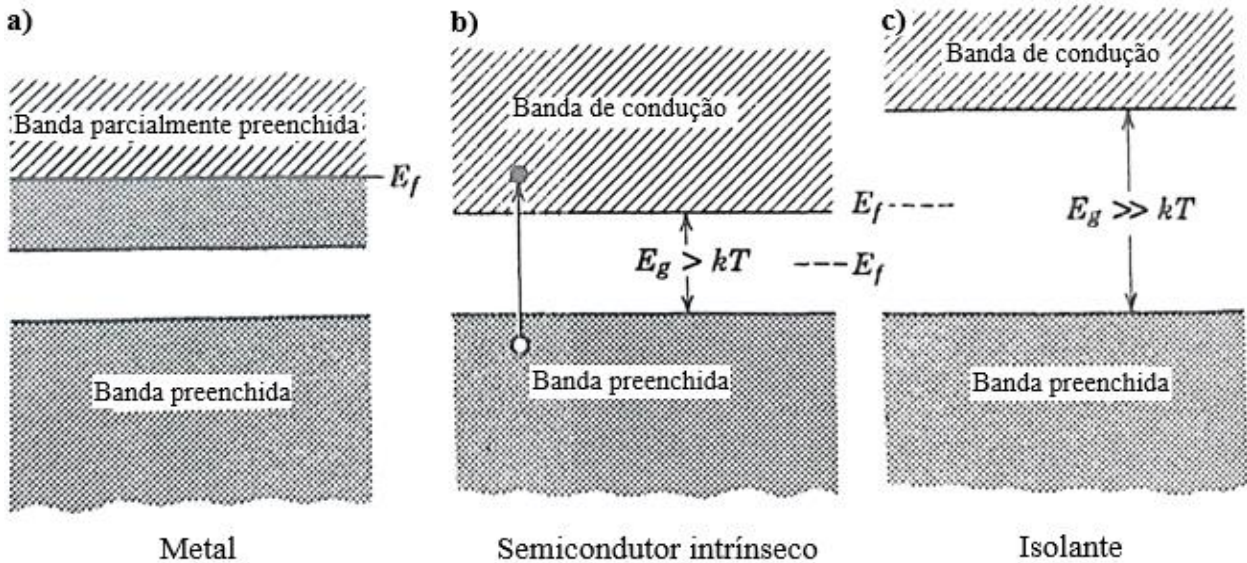
Figura 4 - Gráficos (a) das faixas de condutividade elétrica, a temperatura ambiente, para vários tipos de materiais; (b) Condutividade Elétrica para materiais cerâmicos a várias temperaturas



Fonte: Adaptado de Callister (2013); Chiang (1997).

Em termos das estruturas das bandas de energia nos sólidos, os materiais condutores possuem uma banda parcialmente preenchida (ou sobreposta), sendo assim, pouca energia é necessária para promover os elétrons para estados de condução, como pode ser visto na Figura 5.a. Geralmente neste tipo de materiais, a energia fornecida por um campo elétrico é suficiente para excitar um grande número de elétrons. Já em materiais isolantes, os estados vazios adjacentes ao topo da banda de valência preenchida não estão disponíveis, com isso, para um elétron migrar do estado de valência para o estado condutor é necessária uma energia relativamente alta, ilustrado na Figura 5.c. Em materiais semicondutores esse gap de energia é menor que em isolantes e ao fornecer energia, geralmente por fontes não elétricas como calor ou luz, a condutividade eletrônica se torna viável, por meio de elétrons ou pela falta deles (buracos), conforme apresentado na Figura 5.b [31,32].

Figura 5 - Bandas de nível de energia para (a) metais, com banda de condução parcialmente preenchida; (b) semicondutores intrínsecos; (c) isolantes



Fonte: Adaptado de Chiang (1997).

Além da contribuição por meio dos elétrons, a condutividade total em um material pode ser descrita por meio da Equação 1, onde a condutividade total (σ_T) é a soma da condução eletrônica (σ_e) com a condução iônica (σ_i); onde dependendo do tipo de material, de sua pureza e da temperatura de serviço, cada contribuição pode ser predominante [12,31].

$$\sigma_T = \sigma_e + \sigma_i \quad (1)$$

Partículas carregadas, incluindo Li^+ , podem se deslocar sob o efeito de duas forças motrizes: um campo elétrico aplicado externamente ou um gradiente de concentração. A mobilidade dos íons representa o grau de transmissão com o qual os íons passam através do meio quando um campo elétrico externo é aplicado. Já a difusividade representa a facilidade com que os íons passam através de um meio sob um gradiente de concentração. Embora a mobilidade e a difusividade sejam frequentemente tratadas como fenômenos separados, pode-se afirmar, segundo a literatura [12] que a mobilidade e a difusividade são a mesma entidade física. Portanto, a condutividade iônica é correlata com a difusividade [32] e difusão pode ser definida como movimento de massa a nível atômico [31].

Cerâmicas são tradicionalmente associadas a materiais isolantes, tendo estrutura de banda representada na Figura 5.c. e em alguns casos a estrutura demonstrada na Figura 5.b. Entretanto, as cerâmicas são muito versáteis quanto condutividade elétrica, cobrindo 25 ordens de grandezas,

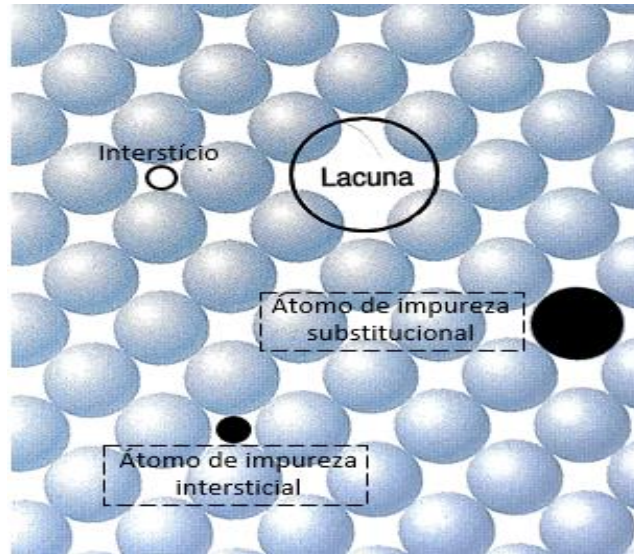
tendo desde os mais isolantes até os mais condutores sólidos conhecidos, o que pode ser visto na Figura 4.b. Geralmente, estes materiais são formados por ligações com alto caráter iônico, sendo assim a condutividade iônica nesses materiais é proporcional a capacidade de difusão desses íons. A condutividade iônica é o principal mecanismo de condução para a maioria das cerâmicas, uma vez que a condutividade eletrônica não é tão eficiente, salvos exceções como, por exemplo, cerâmicas que formam pontes metálicas ao longo de determinadas orientações resultando em altas condutividades elétricas anisotrópicas [31,32].

Um sólido cristalino perfeito não teria sítios para acomodar os íons, conseqüentemente, seria muito difícil essas cargas se difundirem. Na prática, um material possui defeitos que são cruciais para as propriedades do material e a determinação de suas conseqüentes aplicações [31,32].

As imperfeições cristalinas, ou defeitos, são classificadas de acordo com sua geometria ou com a sua dimensionalidade em: defeitos pontuais (associados a posições atômicas), lineares (ao longo de uma direção) e os interfaciais, ou contornos, (ao longo de duas direções). Na maioria das cerâmicas, a condutividade elétrica é determinada pelo número e tipo dos defeitos pontuais [31,32].

Os defeitos pontuais ocorrem em todos os materiais cristalinos (uns em maior e outros em menor grau) e estes defeitos podem ser carregados eletricamente. Tais defeitos consistem em sítios na estrutura do material que podem ser ocupados, incluindo vacâncias (lacunas), interstícios e soluto substitucional. Os três tipos de defeitos pontuais podem ser vistos na Figura 6, uma alusão bidimensional a uma rede cristalina teórica onde estão representados uma lacuna, um interstício, um átomo de impureza substitucional (ocupando uma vacância) e um átomo de defeito intersticial (ocupando um interstício) [31,32].

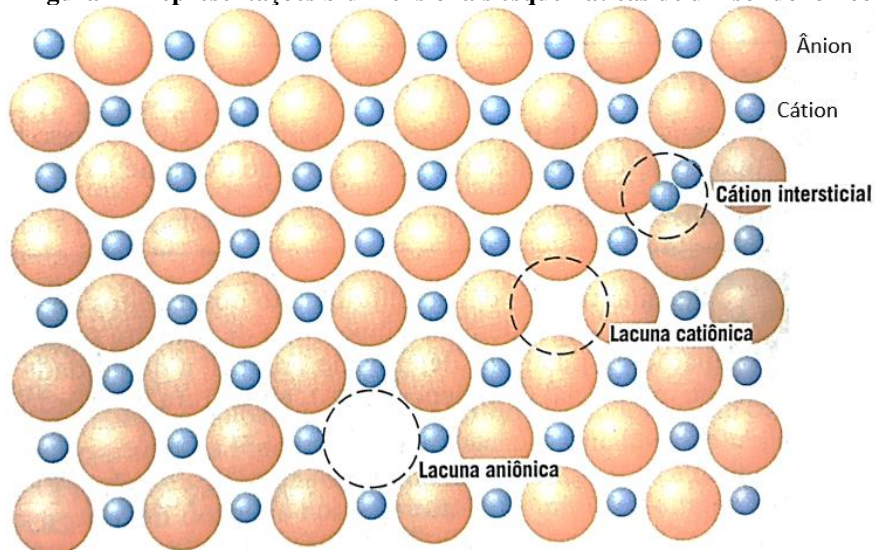
Figura 6 - Representações esquemáticas bidimensionais de um sólido cristalino



Fonte: Adaptado de Callister (2013).

Como os materiais cerâmicos contém íons de pelo menos dois tipos, pode haver defeitos para cada espécie iônica, podendo ter defeito de lacuna e intersticial tanto para o cátion como para o ânion. Contudo, é pouco provável que ocorram muitos defeitos intersticiais para o ânion, devido seu raio iônico ser relativamente grande (em comparação ao cátion), um ânion intersticial causaria uma grande distorção na rede cristalina. Sendo assim os defeitos comumente apresentados pelos compostos iônicos estão representados na Figura 7 [12,31,32].

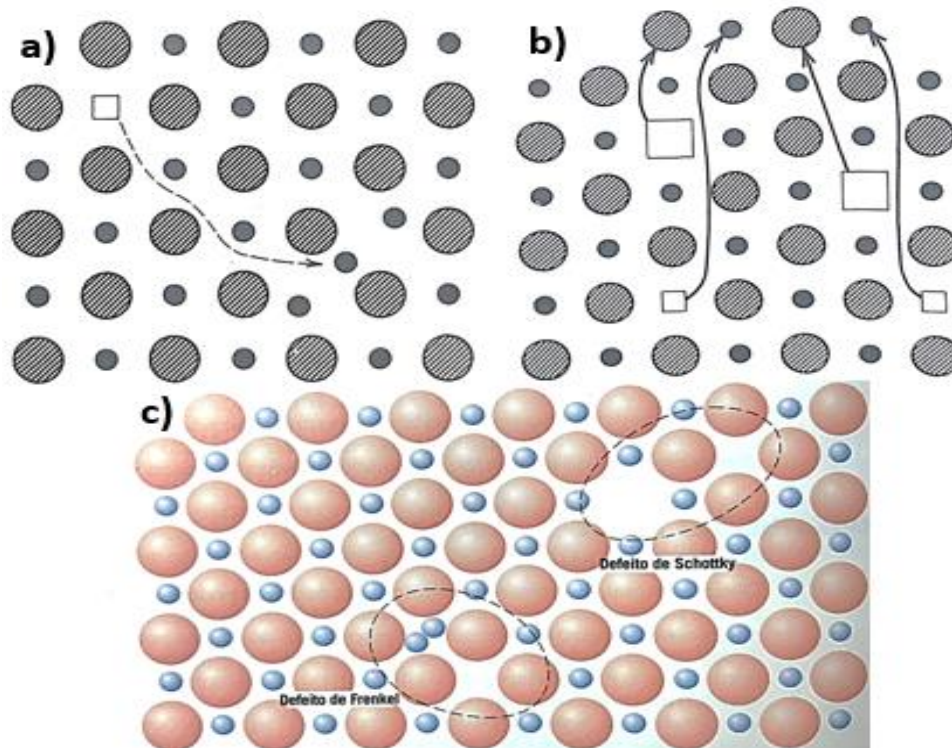
Figura 7 - Representações bidimensionais esquemáticas de um sólido iônico



Fonte: Adaptado de Callister (2013).

Os íons consistem em cargas carregadas e os sólidos cristalinos buscam o estado de menor energia, sendo assim, é mais estável que as estruturas cristalinas das cerâmicas respeitem uma eletro neutralidade, ou seja, apresentem o mesmo número de cargas positivas e negativas de forma a estarem neutras. Logo, os defeitos pontuais, em materiais cerâmicos, não ocorrem isolados. Na realidade, essa classe de materiais apresenta basicamente dois tipos de defeitos: o de Frenkel e o Schottky, ambos os defeitos estão representados na Figura 8.c. O primeiro consiste em uma lacuna aniônica e um cátion intersticial, sendo resultado da difusão de um cátion de sua posição normal para um sítio intersticial, conforme o representado na Figura 8.a. Já o segundo tipo de defeito é composto por uma lacuna catiônica e uma lacuna aniônica, sendo resultado da difusão de um cátion e um ânion do interior do cristal para uma superfície externa, conforme a representação na Figura 8.b [12,31,32].

Figura 8 – Representações esquemáticas de um (a) íon deixando um sítio normal, formando um íon intersticial e uma vacância; (b) deslocamento de um cátion e um ânion para a superfície deixando um par de vacâncias; (c) sólido iônico com defeitos de Frenkel e Schottky



Fonte: Adaptado de Callister (2013); Chiang (1997).

Tanto o defeito de Frenkel como o de Schottky são influenciados pela temperatura, a quantidade de pares desses defeitos são proporcionais a temperatura. Com isso, com o aumento da

temperatura a quantidade de defeitos tendem a aumentar, o que corrobora com um acréscimo de condutividade elétrica, como demonstrado na Figura 4.b., onde materiais iônicos tendem a ser mais condutores com o aumento da temperatura [12,31,32].

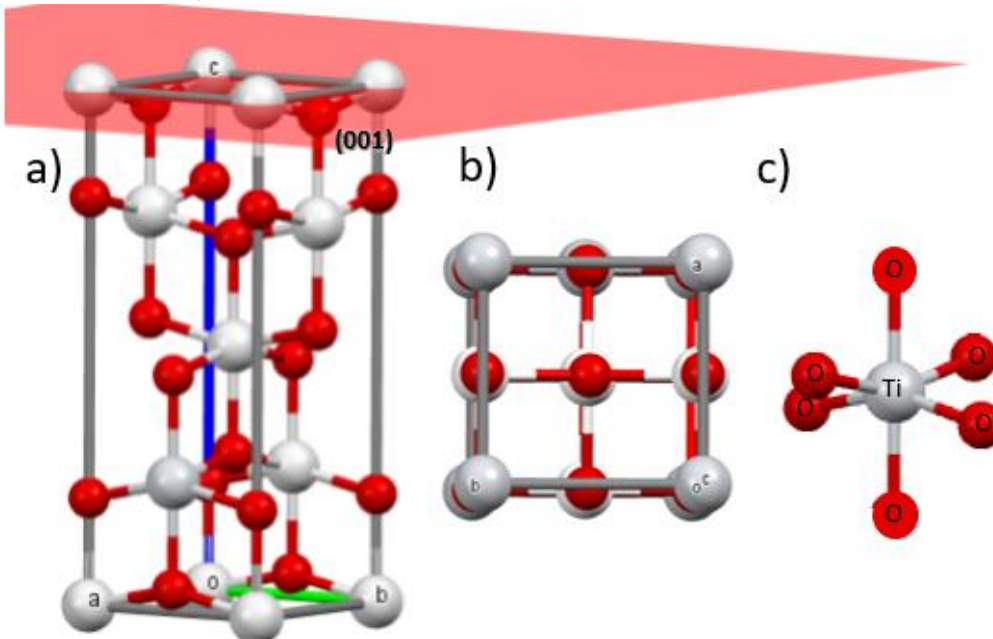
Os sólidos iônicos com defeitos Schottky possuem condutividades mais baixas, eles precisam de uma maior energia de ativação para a difusão dos íons, uma vez que o transporte iônico ocorre a partir do movimento das vacâncias. Já os que possuem defeitos Frenkel possuem condutividades mais altas, eles precisam de uma menor energia de ativação para a difusão dos íons, uma vez que o transporte iônico ocorre a partir do movimento de espécies intersticiais [12].

Os íons de lítio difundem-se principalmente por meio de interstícios devido seu pequeno raio, o que facilita sua difusão e potencializa sua condutividade elétrica. Mesmo que o Li^+ tenha um tamanho razoavelmente pequeno, ainda é grande quando comparado ao tamanho de um elétron (cerca de 10x maior que o raio de um elétron) e pode sofrer influência de outros íons vizinhos, que podem causar um potencial dificultando a sua difusão. As estruturas cristalinas formadas também influenciam, uma vez que elas podem, ou não, favorecer a difusão, por exemplo, em um caso de um anodo de grafite, um Li^+ pode difundir-se facilmente paralelamente, ao invés de ir perpendicular às camadas de grafeno durante a intercalação. Ela também é influenciada por efeitos de interfaces entre micro e macroestruturas e pelos contornos de grão (essas regiões possuem diferentes orientações cristalográficas), composições ou parâmetros de rede, características que a levam a baixas barreiras de difusão, logo, as regiões de contorno de grão possuem valores de difusividade maiores que as regiões internas aos grãos [12].

3.3. TITANATOS

Titanatos são compostos inorgânicos que possuem sua composição química dominada por óxidos de titânio. Assim como no óxido de titânio, muitos titanatos possuem octaedros de titânio coordenando seis oxigênios como sua unidade básica. A Figura 9 representa uma das fases alotrópicas do óxido de titânio, a anatase; onde na Figura 9.a. é possível visualizar a estrutura cristalina tetragonal, com 4 átomos de titânio e 6 de oxigênio em cada célula unitária e destaca o plano 001, que está sendo projetado na Figura 9.b. Neste caso, no centro da estrutura cristalina é possível observar um titânio coordenado com seis átomos de oxigênio (fato que se repete ao longo do material), o que está destacado na Figura 9.c., esses octaedros de titânio coordenando oxigênios são a base das estruturas dos titanatos estudados no presente trabalho [33].

Figura 9 - (a) Estrutura cristalina do TiO_2 (anatase); (b) projeção do plano (001); (c) octaedro de TiO_6



Fonte: Imagem gerada com o programa Mercury a partir do CIF (ISCD 9852).

3.3.1. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

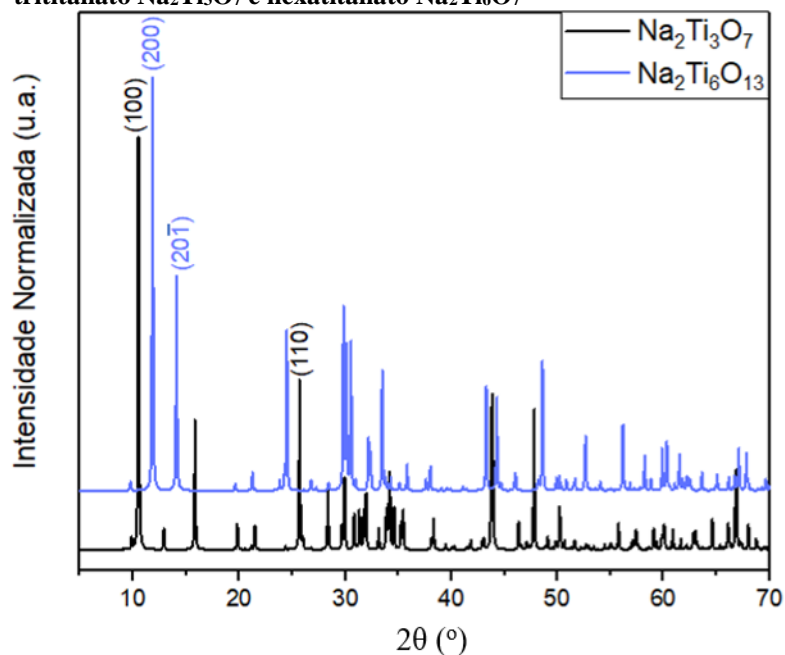
Os titanatos de sódio são uma classe de materiais que vem despertando atenção da comunidade científica devido suas propriedades físico-químicas. Eles apresentam uma série de aplicações, tais como atividades fotocatalíticas, dispositivos de armazenamento de energia, sensores de humidade, fabricação de materiais porosos, dentre outras [3,5,8,34,35].

Muito de suas aplicações estão relacionadas à sua alta habilidade de troca iônica. As estruturas dos titanatos de sódio, geralmente, são formadas a partir de folhas octaédricas de TiO_6 (Figura 9.c) que permitem a inserção de íons no espaço formado entre a junção dessas camadas [14,36–38]. Além disso, no processo de formação do titanato de sódio, a mudança estequiométrica do sódio para o titanato de sódio acarreta em uma mudança estrutural que pode formar uma estrutura tubular ou em camadas [4,5].

Os titanatos de sódio mais comuns são formados por estruturas cristalinas monoclinicas e são do tipo $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$. No caso, o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ possui $n = 3$ e, geralmente, em sua síntese, vem acompanhado de uma fase secundária isoestrutural, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, onde $n = 6$. Sendo assim, o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é conhecido como trititanato de sódio e o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ como hexatitanato de sódio. Ambas as fases são muito semelhantes, mas possuem diferenças no que diz respeito à disposição dos

octaedros de TiO_6 que podem acarretar uma mudança na habilidade dos íons carregados se difundirem. De fato, devido ambas as fases serem monoclinicas, muitos picos de difração acabam satisfazendo a lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) em posições muito próximas ou, até mesmo, levando a uma sobreposição de picos, o que dificulta a análise desses difratogramas. Entretanto os picos mais intensos possuem diferentes posições de ângulo de difração, como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Padrões de difrações de raios-x para os materiais trititanato $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e hexatitanato $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$



Fonte: Imagem gerada a partir dos CIF's (ICSD 25000) e (ICSD 23877).

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de rede das estruturas cristalinas para ambos os titanatos de sódio.

Tabela 1 - Parâmetros de rede para as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

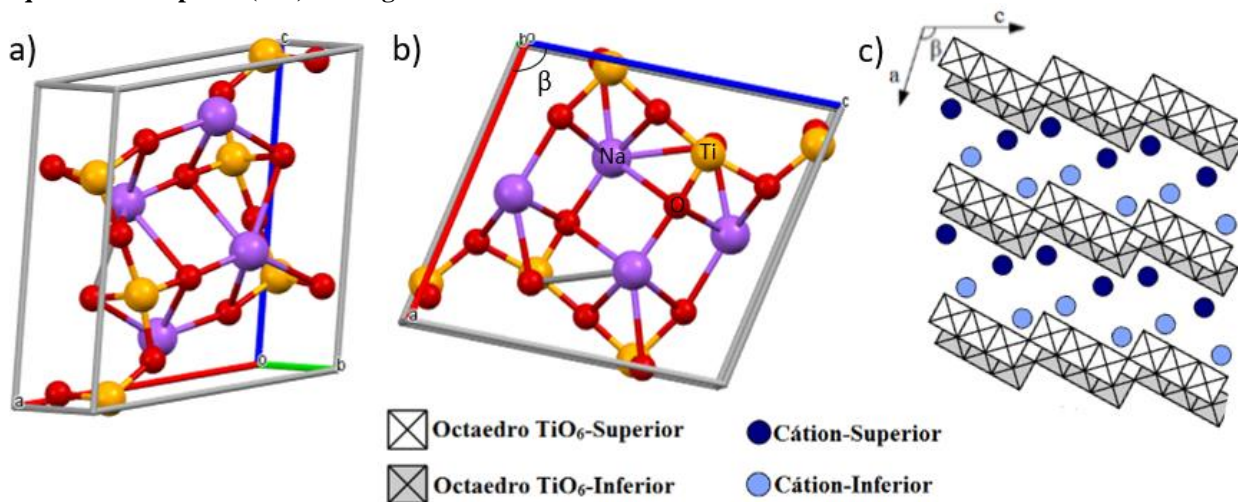
Titanato	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	$\alpha = \gamma$ (°)	Grupo espacial	ICSD
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	8,571(2)	3,804(2)	9,135(2)	101,57(5)	90	P 2 ₁ /m	25000
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	5,131(2)	3,745(2)	9,159(2)	99,30(5)	90	C 2/m	23877

Fonte: CIF's (ICSD 25000) e (ICSD 23877).

A estrutura cristalina monoclinica do trititanato de sódio está representada na Figura 11. Neste caso o sódio está inserido entre as lamelas e os octaedros de TiO_6 são agrupados em paralelo, formando tiras que são unidas pelo vértice, dando origem a uma estrutura em forma de degraus. Na Figura 11.b foi representado o plano cristalino (010) da estrutura cristalina. Finalmente na

Figura 11.c é observado uma representação teórica da projeção desse plano, onde é possível visualizar a estrutura em forma de lamelas formadas entre os octaedros de TiO_6 , a estrutura em forma de degraus, assim como os cátions de sódio inserido entre esses octaedros [4,5,17,33].

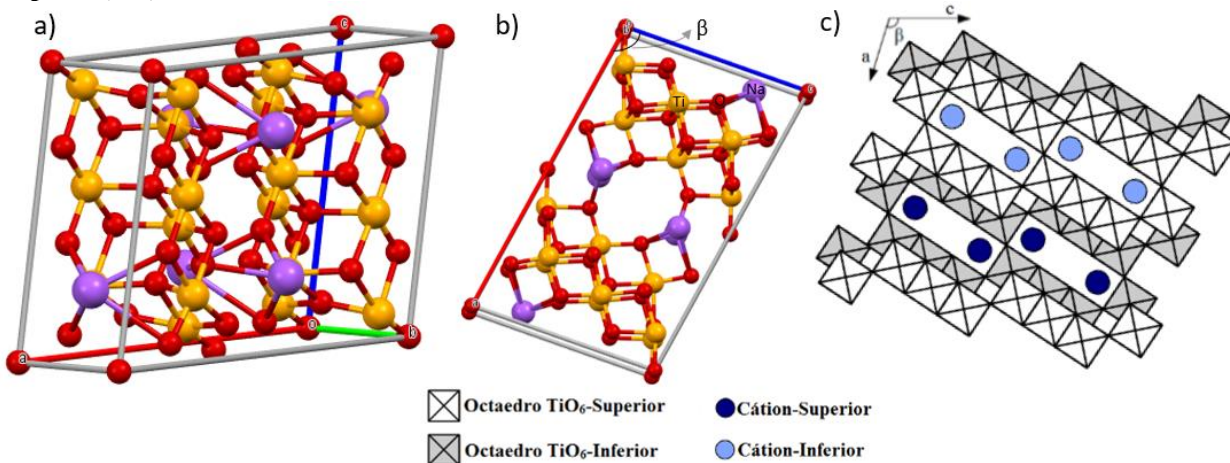
Figura 11 - (a) Estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; (b) projeção do plano (010); (c) representação esquemática do plano (010) ao longo do material



Fonte: Imagem gerada com o programa Mercury a partir do CIF (ISCD 25000); adaptado de Silva (2012).

A estrutura cristalina monoclínica do hexatitanato de sódio está representada na Figura 12. Na mesma é possível observar uma estrutura em forma de túnel, formado a partir da conexão entre os octaedros de TiO_6 adjacentes. Na Figura 12.b. é representado o plano (010) da estrutura cristalina. Na Figura 12.c. é possível visualizar uma representação teórica do plano ao longo do material e a estrutura em forma de túnel formada a partir do espaço entre os octaedros de TiO_6 .

Figura 12 - (a) Estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$; (b) projeção do plano (010); (c) representação esquemática do plano (010)

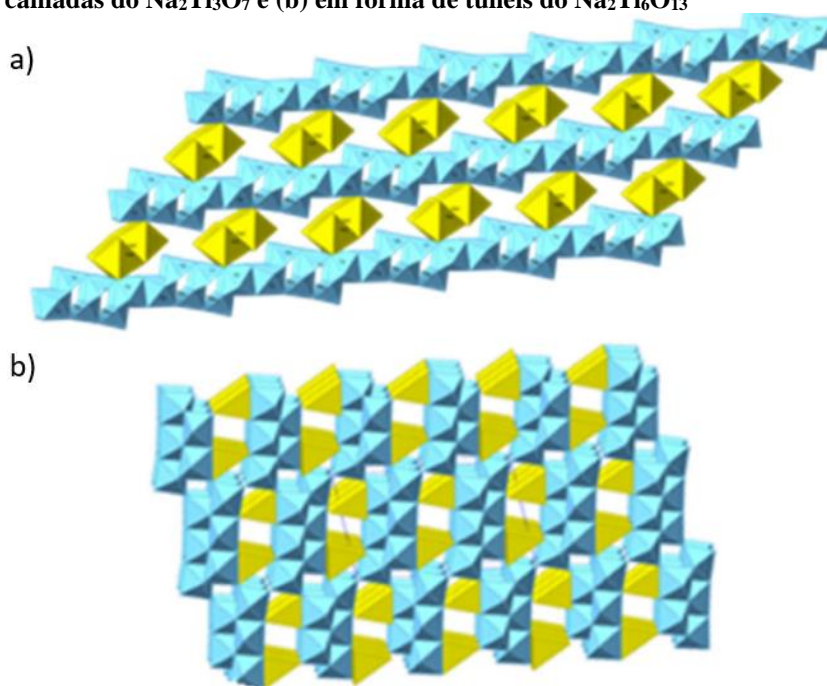


Fonte: Imagem gerada com o programa Mercury a partir do CIF (ISCD 23877); adaptado de Silva (2012).

Ambas as estruturas monoclinicas tratadas até aqui possuem meios que facilitam a difusão dos íons, o que desperta atenção a respeito da condutividade destes materiais. Daí que sejam estruturas muito estudadas tanto para baterias de íon sódio como para as de íon lítio. A Figura 13 reporta, de forma resumida, a comparação entre o trititanato de sódio e o hexatitanato de sódio. Essas estruturas permitem a inserção de elementos nas camadas ou nos túneis.

Muitos trabalhos [2–5,20] têm sido desenvolvidos a partir de diferentes vias de sínteses do mesmo material, logrando diferentes tamanho de partícula (de tamanhos macrométricos para micro e nanométricos), variando reagentes precursores, e/ou parâmetros de síntese (variando tempo ou a energia incidida na matéria, por exemplo, radiação eletromagnética, ondas ultrassônicas, ou simplesmente reação de estado sólido convencional). Muitos desses estudos demonstram que a variação de um desses fatores pode influenciar na condutividade elétrica do material [8,14–17].

Figura 13 - Representação esquemática das estruturas em (a) forma de camadas do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e (b) em forma de túneis do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

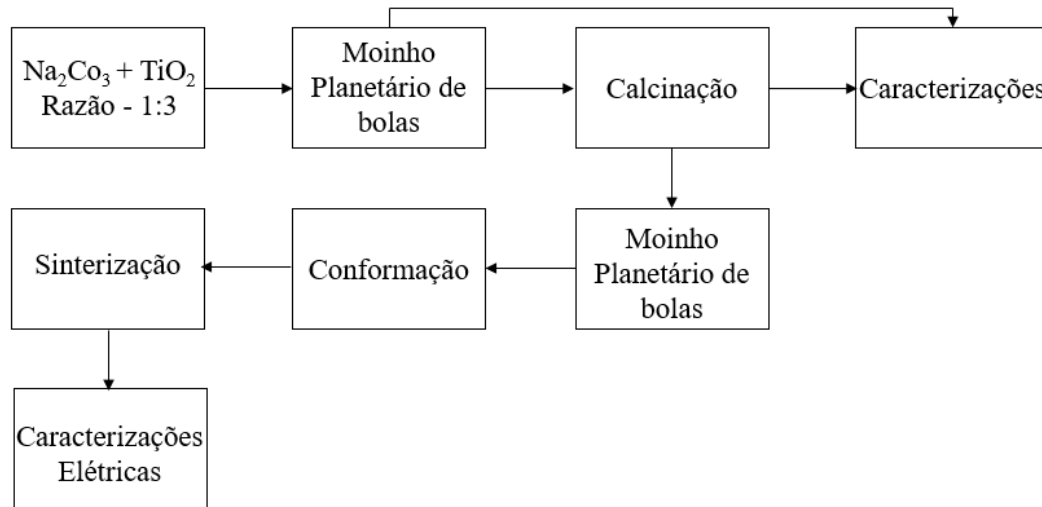


Fonte: CECH et al. (2017).

Na referência [2] foi sintetizado pó de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ via reação de estado sólido. A preparação consistiu em uma mistura de carbonato de sódio com óxido de titânio (na condição alotrópica anatase), segundo a reação: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{CO}_2$. A mistura foi levada para um moinho planetário de bolas, sob 110 °C por 24 h. Em seguida, o produto obtido foi calcinado (800

°C por 40 h). Para as caracterizações elétricas, as amostras foram recolocadas no moinho, onde foram secas e peletizadas. Na sequência, esses pellets foram prensados sob 300 MPa e então foram sinterizadas a 850 °C por 10 h. Essa metodologia para a obtenção de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ via reação de estado sólido está esquematizada na Figura 14.

Figura 14 - Metodologia adotada na referência DYNAROWSKA et al. 2017 para síntese de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ via reação de estado sólido e a preparação para as suas caracterizações



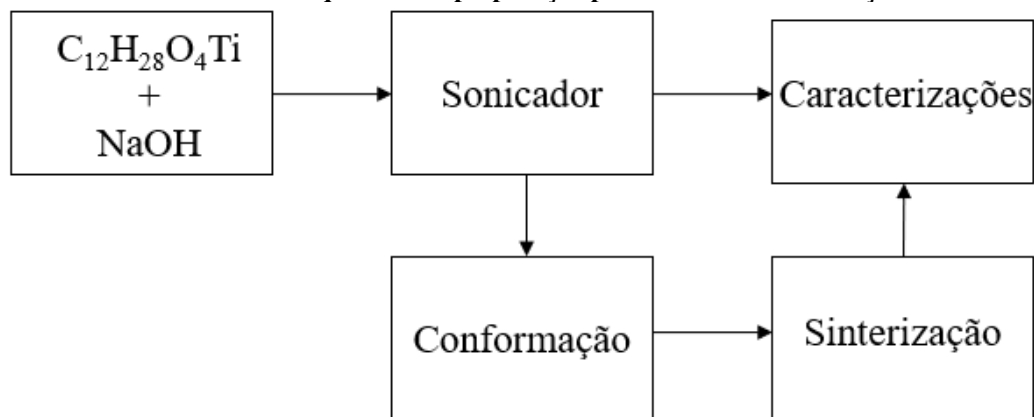
Fonte: Autor (2019).

Quanto aos resultados obtidos, os autores notaram, a partir da análise térmica DTA, para o material pós-síntese, em 650 °C um pico exotérmico foi associado a reação entre os substratos, o que leva a formação do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; outro pico exotérmico, em torno de 828 °C, também foi destacado e pode ter ocorrido devido a três eventos: completa reação dos substratos, o aparecimento de uma fase secundária ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) ou, ainda, a formação de uma nova estrutura. A difração de raios-x confirmou a sintetização do material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e logrou, também, a existência da fase isoestrutural de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ como fase secundária. Já quanto as propriedades elétricas, elas se mostram fortemente dependente do histórico térmico da amostra. A partir do resultado do plano de impedância real pela complexa apresentado pelos autores e levando em consideração o tamanho da amostra (9 mm de diâmetro por 1 mm de espessura), calcula-se (segundo a equação 6, que será discutida no tópico 3.5) que a condutividade do material é da ordem de 10^{-4} S/m (para o material a 400 °C, sob atmosfera de nitrogênio); 10^{-7} S/m (para o material a 20 °C, após o primeiro ciclo de aquecimento, sob atmosfera de argônio) e 10^{-9} S/m (para o material a 20 °C, após o segundo ciclo de aquecimento, sob atmosfera de argônio). Resultados os quais, segundo os autores, indicam que

o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ obtido via reação de estado sólido é um bom material para sua aplicação em eletrodos [2].

Na referência [3] foi sintetizado pó de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanométrico via método sonoquímico. Os autores partiram de uma mistura de isopropóxido de titânio com hidróxido de sódio que foi sonicada sob os parâmetros de 375 W de potencia por 1 h a temperatura ambiente. Após síntese, uma porção do material sintetizado foi prensado em forma de disco (11 mm de diâmetro por 2,80 mm de espessura) e, então, sinterizado a 900 °C por 1 h. Esta metodologia adotada para a obtenção de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ via método sono químico está esquematizada na Figura 15.

Figura 15 - Metodologia adotada na referência LEYET et al. (2018) para síntese de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ via método sono químico e a preparação para as suas caracterizações

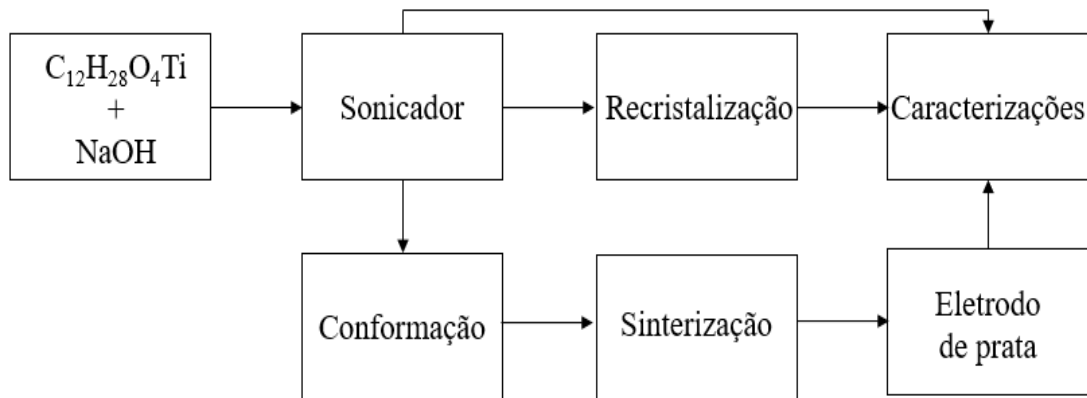


Fonte: Autor (2019).

Quanto aos resultados, os autores notaram, analisando a difração de raios X do pó pós síntese, os picos apresentaram-se semicristalinos, esta resposta de DRX foi atribuída ao tamanho de cristalito (devido à alta energia aplicada na síntese das amostras). Já no DRX para a amostra cerâmica (submetida a sinterização a 900 °C), os picos estavam bem definidos, sendo possível a indexação da estrutura monoclinica de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com a presença da fase secundária isoestrutural de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (relativa a 2,6% do material). A partir dos resultados de análise térmica TG e DSC, para o material pós síntese, o autor destacou que em temperaturas ao redor de 600 °C pode ter ocorrido a formação de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e em temperaturas em cerca de 800 °C ocorreu a formação da fase secundária, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Quanto a resposta elétrica, os autores sugerem que a cerâmica de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ pode ser considerada como um material para uso em eletrólitos de estado sólido, devido a este material permitir a percolação de íons de Na^+ através da estrutura de forma bastante rápida [3].

Na referência [20] foi sintetizado nano cristais de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ via sono química. Os autores misturaram isopropóxido de titânio com hidróxido de sódio. Em seguida, a mistura foi sonicada sob os parâmetros de 500 W por 15 minutos. Após a síntese, o pó foi recristalizado ($850\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h) e caracterizado. Outra porção foi prensada em forma de discos com 12 mm de diâmetro por 2,5 mm de espessura. As amostras foram sinterizadas por $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora e, então, as faces foram pintadas com prata e colocada no forno para secar a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Esta metodologia adotada para a obtenção de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ via sono química está esquematizada na Figura 16.

Figura 16 - Metodologia adotada na referência de FAGUNDES et al. (2018) para síntese de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ via método sono químico e a preparação para as suas caracterizações



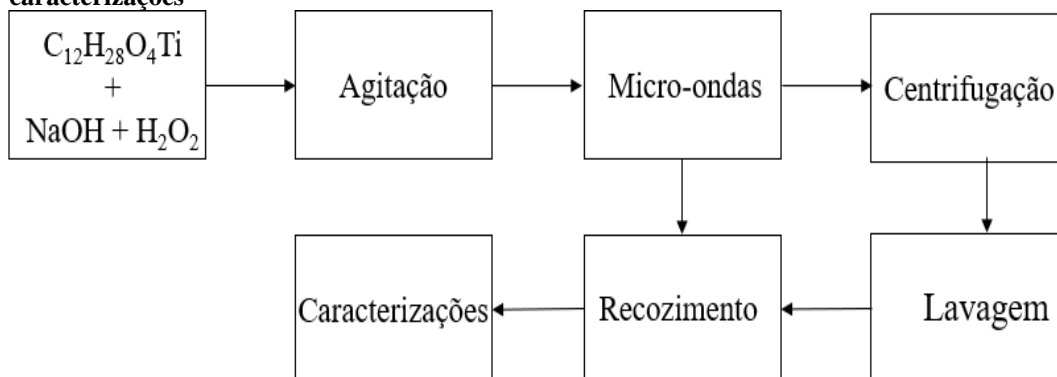
Fonte: Autor.

Quanto aos resultados, para o material recristalizado, foi identificado, via DRX, a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Quanto a condutividade elétrica, a partir da espectroscopia de impedância complexa, os autores a calcularam valores de 10^{-4} S/m para o grão e 10^{-5} S/m para o contorno de grão e, ainda, afirmaram que essa condutividade é considerada alta ao compará-las com os valores reportados em trabalhos anteriores. Estes resultados sugerem que o material $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ sintetizado via sono química pode ser considerado para aplicações em eletrólito de estado sólido [20].

Na referência [4] foram sintetizados titanatos de sódio de estruturas monoclinicas via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. Os autores sintetizaram $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e uma mistura de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, para tal, eles misturaram isopropóxido de titânio, com hidróxido de sódio. Duas soluções foram preparadas com diferentes relação estequiométrica (razão molar de Na/Ti de 1/3 para levar ao $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e 2/3 para produzir a mistura das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). A mistura foi levada para um microondas usando como parâmetros $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Após a síntese o material foi centrifugado e lavado com água desionizada e etanol várias vezes. Com o pó obtido

foi realizado um tratamento térmico de recozimento (800 °C por 4 h). Esta metodologia adotada para a obtenção de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ via método hidrotermal assistido por micro-ondas está esquematizada na Figura 17.

Figura 17 - Metodologia adotada na referência de CECH et al. (2017) para síntese de titanatos de sódio via método hidrotermal assistido por micro-ondas e a preparação para as suas caracterizações



Fonte: Autor.

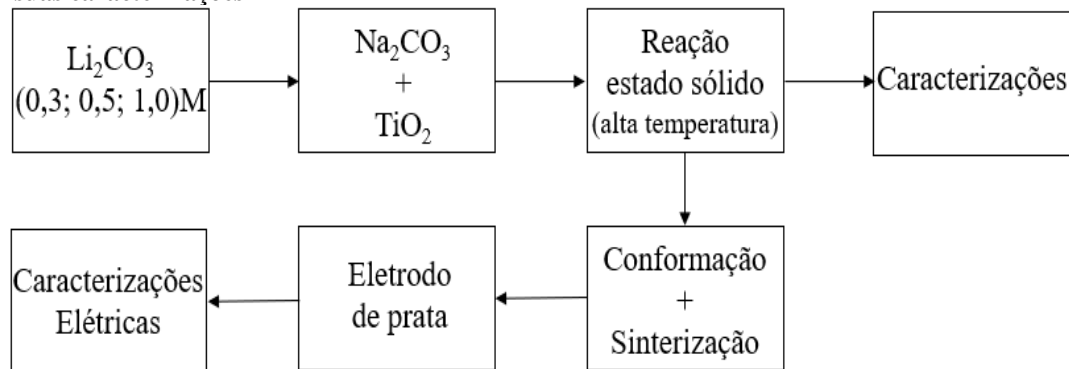
Quanto aos resultados, os autores afirmaram, analisando os difratogramas de raios X, que foi possível lograr a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (com 99% de pureza e traços de TiO_2 , na fase rutilo). Para a segunda síntese foram logradas as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com uma razão de 65:35. Quanto a caracterização elétrica, os autores conseguiram determinar um coeficiente de difusão similar com outros resultados publicados colocando os titanatos de sódios sintetizados como possíveis candidatos a eletrodo negativo em materiais de íon sódio [4].

Devido a estrutura lamelar de alguns titanatos permitirem que os cátions ocupem as lamelas sem provocar grandes mudanças estruturais, muitos estudos vem sendo desenvolvidos substituindo o cátion entre essas lamelas, ou ainda, buscando titanatos mistos. Por exemplo, o trititanato de sódio vem sendo convertido em trititanato de hidrogênio ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) ou em trititanatos mistos ($\text{Na}_x\text{H}_{x-2}\text{Ti}_3\text{O}_7$). Existem também misturas de sódio e hidrogênio que formam uma estrutura cristalina ortorrômbica [33].

Quando adicionado lítio na estrutura monoclinica dos titanatos, é esperado um aumento na condutividade do material. Isto devido a que o íon de lítio tem um raio iônico menor que o sódio e possui boa difusibilidade na presença de uma diferença de potencial. Sendo assim, a referência [5] avaliou a condutividade de trititanatos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ substituído por lítio em três diferentes concentrações de dopagem e sintetizados via reação de estado sólido de alta temperatura. Para tal,

os autores misturaram Na_2CO_3 com pó de TiO_2 e adicionou-se Li_2CO_3 em diferentes concentrações molares (0,3; 0,5 e 1). Em sequência a mistura foi levada a altas temperaturas, ocorrendo a reação de estado sólido. Para a caracterização da condutividade, a partir do pó obtido, foram conformadas cerâmicas e sinterizadas, em sequência pintou-se as faces da cerâmica com pasta de prata. A metodologia adotada para a obtenção de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ substituído por lítio via reação de estado sólido de altas temperaturas está esquematizada na Figura 18.

Figura 18 - Metodologia adotada na referência de PAL et al. (2010) para síntese de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ substituído por lítio via reação de estado sólido de altas temperaturas e a preparação para as suas caracterizações

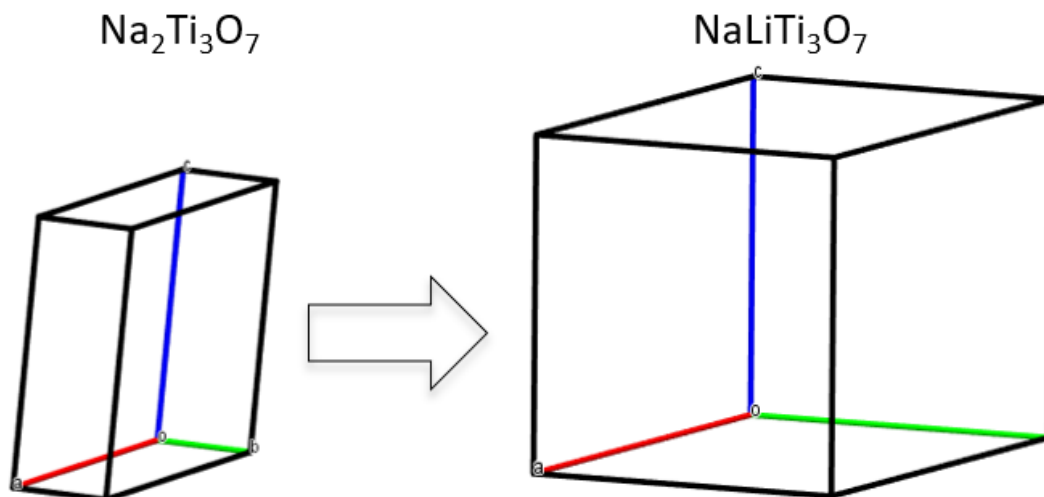


Fonte: Autor.

Quanto aos resultados, os autores concluíram que os íons de lítio foram acomodados com os íons de sódio no espaço entre as lamelas, e a substituição dos íons de lítio não afetou a estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Enquanto a condutividade elétrica, notou-se um crescimento com o aumento da concentração de lítio, esse aumento de condutividade foi atribuído ao crescimento da condução iônica no espaço lamelar da estrutura [5].

Ao adicionar lítio, sob a relação 1:1 com o sódio, na estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ocorre a formação de uma nova fase, a estrutura deixa de ser monoclinica passando para uma estrutura ortorrômbica, $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, Figura 19. Ao mudar a estrutura cristalina de um material, uma série de mudanças nas propriedades podem ocorrer [5,31,39].

Figura 19 - Geometria da estrutura cristalina monoclínica de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e da estrutura ortorrômbica de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$



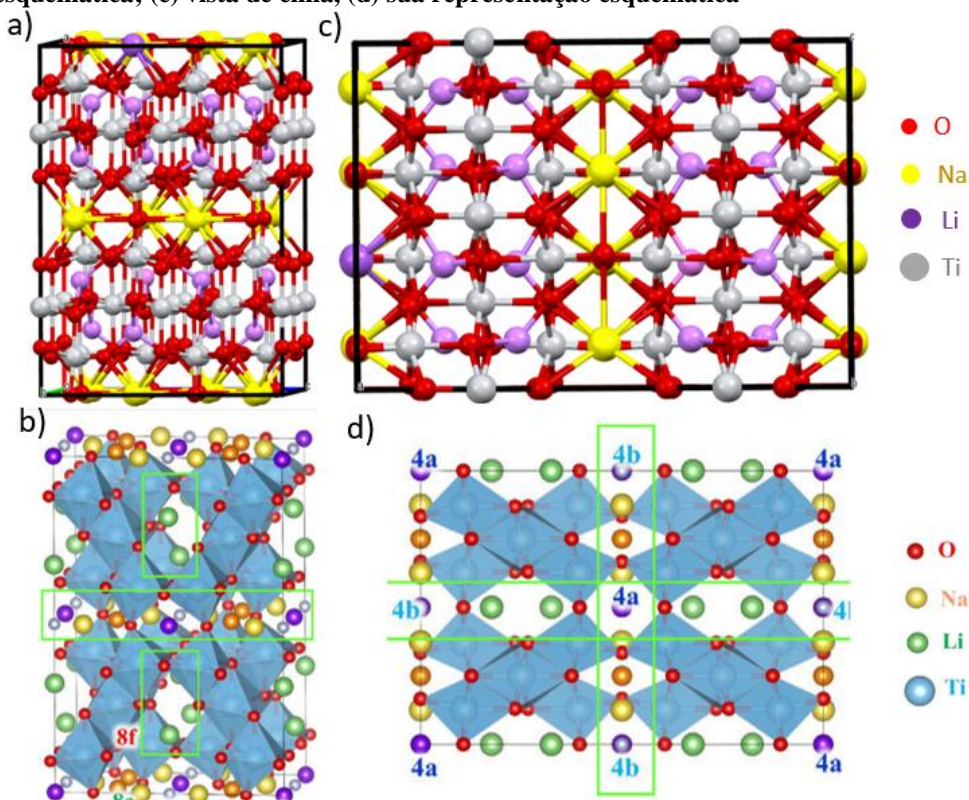
Fonte: Imagem gerada com o programa Mercury a partir do CIF's (ICSD 25000); (ICSD 245129).

3.3.2. $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$

Devido a segurança, custo e potenciais de trabalho, $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ tem se tornado um material para potencial utilização em anodos de baterias de íon lítio. Entretanto, sua baixa condutividade elétrica (da ordem de 10^{-12} a 10^{-14} S/m) limita sua aplicação. Nessa perspectiva, estudos vem sendo desenvolvidos (como modulação estrutural, otimização de métodos de síntese, busca por outros elementos para o lugar do sódio, como o estrôncio, o bário ou o chumbo) visando melhorar esse problema e, assim, potencializar sua performance eletroquímica [30].

A estrutura cristalina deste material é ortorrômbica, ilustrada na Figura 20.a. Assim como o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, essa estrutura é formada a partir de octaedros de TiO_6 (Figura 9.c), que são conectados a partir do compartilhamento de oxigênio, ao longo de três dimensões, formando assim, possíveis túneis para a difusão de lítio, o que está ilustrado na Figura 20.b. Quanto a essa estrutura nota-se que existem sítios vazios que podem contribuir com a difusão do lítio, esses sítios (identificados como 4a, 4b, e 8c) podem ser visualizados na Figura 20.d, onde comparando-a com a Figura 20.c é possível notar a existência desses sítios vazios na estrutura cristalina [30,39].

Figura 20 - Estrutura cristalina do $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ (a) vista de lado, (b) sua representação esquemática; (c) vista de cima, (d) sua representação esquemática



Fonte: Imagem gerada com o programa Mercury a partir do CIF's (ICSD 245129) e adaptado de YI et al. (2018).

Ao misturar sódio e lítio na síntese desses titanatos (que consistem basicamente de octaedros de TiO_6 e o espaço entre esses octaedros podendo ser inserido uma série de elementos) não ocorre apenas a formação da fase de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, se não uma série de outras fases, tais como: $\text{Na}_{5,4}\text{Li}_{1,6}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16,5}$; $\text{Na}_{5,6}\text{Li}_{2,8}\text{Ti}_{5,8}\text{O}_{15,8}$; $\text{Na}_7\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{O}_{15}$; $\text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,22}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_2$; $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$. Quanto a estas fases, pouco se tem conhecimento acerca de sua condutividade elétrica. A Tabela 2 apresenta os parâmetros de rede de três estruturas cristalinas de titanatos de sódio lítio que são pertinentes para este trabalho [39].

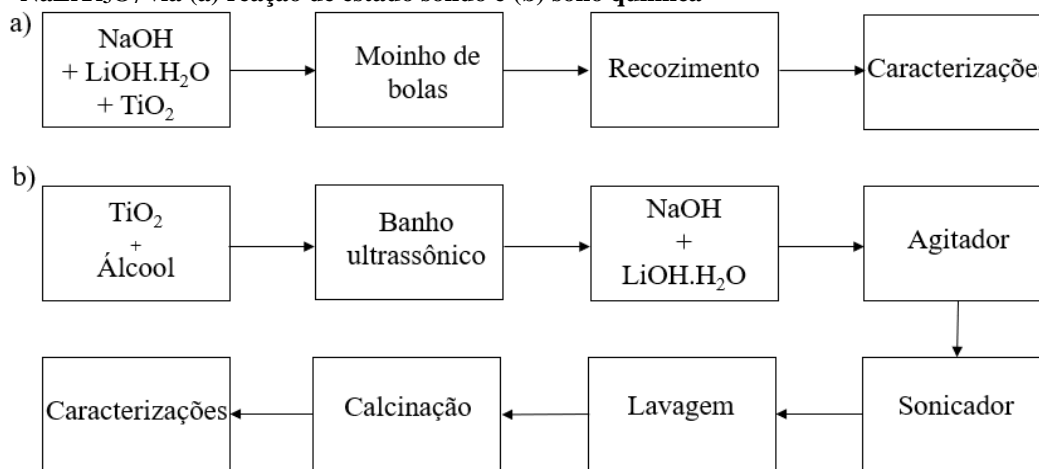
Tabela 2 - Parâmetros de rede para titanatos de sódio lítio segundo os padrões de difração de raio X

Titanato	Estrutura Cristalina	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	γ (°)	Grupo espacial	Referência
$\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$	ortorrômbica	16,47	11,22	11,46	90	90	Cmca	ICSD 245129
$\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$	monoclínica	12,24	3,81	6,47	107,36	90	C2/m	00-053-0387
$\text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,22}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_2$	hexagonal	2,96	2,96	11,13	90	120	P63/mmc	ICSD 96669

Fonte: CIF (ICSD 15463), cartão (JCPDS N°00-053-0387) e CIF (ICSD 96669).

Na referência [23] foi sintetizado $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ via reação de estado sólido e via sono química. Para tal, os autores misturaram hidróxido de sódio, hidróxido de lítio monohidratado e dióxido de titânio, mantendo a relação estequiométrica 1:1:3. A mistura foi levada para um moinho planetário de bolas onde foi moída sob os parâmetros de 400 rpm por 1 hora; após síntese, o pó obtido foi recozido na faixa de temperatura entre 650 – 750 °C em tempos entre 2 – 10 h. Esta metodologia de síntese, a seco, está esquematizada na Figura 21.a. Já quanto a síntese sono química, usou-se os parâmetros de 500W, com tempos entre 10 e 60 minutos a temperatura ambiente. Após síntese, o pó obtido foi calcinado a 600 °C entre 1 e 5 horas. Essa metodologia de síntese, está esquematizada na Figura 21.b.

Figura 21 - Metodologia adotada na referência de GHOSH et al. (2015) para síntese de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ via (a) reação de estado sólido e (b) sono química



Fonte: Autor (2019).

Quanto aos resultados, os difratogramas de raios X de ambos os materiais confirmaram a síntese de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$. Para a reação de estado sólido não foram encontrados picos de impurezas decorrente dos precursores; já para o material sintetizado via sono química foram encontrados alguns picos, o que foi atribuído a relação estequiométrica mantida entre os precursores. A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura, os autores classificaram as amostras, obtidas via reação de estado sólido, como partículas homogêneas com tamanhos médio de 270 ± 50 nm e 330 ± 25 nm, estes tamanhos variando de acordo com a temperatura de recozimento adotada; já para as obtidas via sono química, os autores as classificaram como nanopartículas (tanto para o material antes e após o recozimento) de formato esférico com tamanho médio de 105 ± 30 nm; os resultados de microscopia eletrônica de transmissão de alta definição confirmaram a formação de nanoestruturas de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ com tamanhos de partículas de 100 a 300 nm. A performance

eletroquímica do material obtido via sono química apresentou maior capacidade de carga. Entretanto, uma menor estabilidade aos ciclos de carga e descarga, o que foi atribuído a presença de fases de impurezas. De forma geral, os produtos finais forneceram uma capacidade reversível superior a 80 mAh, envolvendo uma atividade redox Ti^{4+}/Ti^{3+} , o que o coloca como um possível material para utilização em anodos de baterias de íon lítio [23].

Em modo geral, como pode ser apreciado até aqui, existem diversos estudos encaminhados ao uso de materiais baseados em íons de sódio como possível material de anodo em dispositivos de armazenamento de energia. No entanto, até onde sabemos o número de trabalhos que visam revelar suas potencialidades como possível candidato a material de eletrólito de estado sólido, são limitados.

3.4. TÉCNICA MICRO-ONDAS

Os métodos de síntese são cruciais para as propriedades dos materiais, ao variar um método, por mais que se obtenha o mesmo material, características como por exemplo, tamanho e forma dos grãos, podem ser alteradas [40]. Em tamanho nanométrico (10^{-9} m) os materiais podem apresentar diferentes propriedades das apresentadas em escalas macroscópicas [41]. Sendo assim, a quantidade de energia e a forma como ela é ministrada durante a síntese de um material pode acarretar em resultados completamente distintos [40,42].

Os titanatos, de forma geral, podem ser sintetizados por uma série de métodos, como por exemplo, hidrotermais [3,4], sol-gel [8], reações de estado sólido[2,5]. De acordo com a abordagem realizada nos tópicos 3.3.1. e 3.3.2., é possível notar que ao variar o método de síntese, ou até mesmo os parâmetros de síntese, a resposta elétrica do material pode mudar drasticamente. Como o descrito ao longo dos tópicos, uma mudança em tamanho de partícula afeta sua área superficial, o que acarreta mudanças nos contornos de grão e/ou defeitos. Estes são os principais contribuintes para a difusão de íons em sólidos, e os principais responsáveis pela condutividade iônica (conforme o discutido no tópico 3.2.).

A síntese hidrotermal é uma técnica ecologicamente correta e vem sendo utilizada para sintetizar materiais nanoestruturados. Este é um meio de síntese sensível, onde os materiais precursores e os parâmetros de processo podem mudar o produto. Este tipo de síntese é comumente classificada em convencional e assistida por micro-ondas [9,11,33].

Na síntese convencional, os precursores são colocados em uma autoclave, tipicamente de teflon, e levados a condições controladas de temperatura e/ou pressão em solução aquosa. Por outro lado, uma desvantagem dessa técnica é que ela precisa de longos tempos para que a reação ocorra. Para melhorar essa problemática, a síntese assistida por micro-ondas vem sendo utilizada para sintetizar diversos tipos de materiais em tempos menores, como óxidos e materiais híbridos. A técnica resulta em uma distribuição de energia uniforme dentro da amostra, acompanhado de um bom controle de parâmetros e uma melhor reprodutibilidade que a convencional [9,10,43,44].

Na referência [9] utilizou-se da técnica para síntese de materiais a partir de precursores de óxido de titânio, reduzindo o tempo de síntese em 1/3, quando comparado com o método convencional. Esta técnica também vem sendo utilizada para sintetizar titanatos [4].

Embora as primeiras sínteses inorgânicas tenham sido realizadas em fornos micro-ondas domésticos, atualmente essas sínteses são realizadas em instrumentos dedicados exclusivamente a essas reações. Parâmetros como potência de irradiação, temperatura e pressão são controlados com precisão, o que não ocorre com os fornos micro-ondas domésticos tradicionais. Esses equipamentos modernos possuem uma variedade de sensores, podendo ter agitadores magnéticos e computadores monitorando todos os reatores durante o processo. Existem vários tipos de micro-ondas reatores no mercado, de acordo com a necessidade de cada aplicação, desde altos níveis de automação, dispositivos de segurança até equipamentos mais simples [42,44].

A irradiação por micro-ondas é uma radiação eletromagnética (comprimento de onda de 1mm a 1m e frequência de 0,3 a 300 GHz). As ondas com maiores comprimentos de onda são utilizadas em aplicações em telecomunicações e tecnologia via radar; os micro-ondas de cozinha e a maioria dos micro-ondas laboratoriais (de síntese química) operam na frequência de 2,45 GHz (comprimento de onda de 12,25 cm). Esse comprimento de onda pode ser gerado por magnetrons a baixo custo, além de não sofrer interferência de outros comprimentos de onda, como redes de internet sem fio [42].

3.5. TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

A espectroscopia de impedância complexa é uma técnica muito utilizada na área de materiais, quando se tem interesse em caracterizar o comportamento elétrico de um material sólido ou líquido. Normalmente é usada para analisar materiais dielétricos, semicondutores e condutores iônicos. Ela consiste em colocar a amostra entre eletrodos e aplicar um campo elétrico e, então, avaliar a resposta da amostra ao campo aplicado. Quando aplicada uma tensão alternada senoidal se consegue mensurar as partes reais e imaginárias da impedância complexa em função da frequência. Para a interpretação desses resultados, podem-se utilizar diferentes modelos [45] que descrevem o comportamento elétrico do material, sob o ponto de vista macroscópico ou microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou, ainda, em suas interfaces [46].

Para circuitos de corrente contínua, o conceito de resistência é associado apenas aos resistores. Para circuitos de corrente alternada, o conceito de resistência precisa ser extrapolado, uma vez que a resistência a passagem de corrente não é feita apenas pelos resistores, componentes de circuitos como capacitores e indutores também causam resistência. Nesse caso, a resistência causada por esses componentes é chamada de reatância. Logo, a impedância consiste em uma resistência elétrica, sendo determinada a partir da ação conjunta de resistências e reatâncias. Matematicamente ela é uma grandeza composta pela soma fasorial de outras 3 grandezas (resistência, reatância capacitiva e reatância indutiva), dentre elas, apenas a resistência independe da frequência, já as reatâncias dependem, por meio das Equações 2 e 3 [46–48].

$$X_c = \frac{1}{2\pi f c} \quad (2)$$

$$X_l = 2\pi f l \quad (3)$$

Onde, X_c é a reatância capacitiva, X_l a reatância indutiva, f a frequência, c a capacitância e l a indutância.

Sendo assim, a impedância complexa (\dot{Z}) é definida por uma parte real (resistência, R) e uma parte imaginária (reatância, X) por meio da Equação 4.

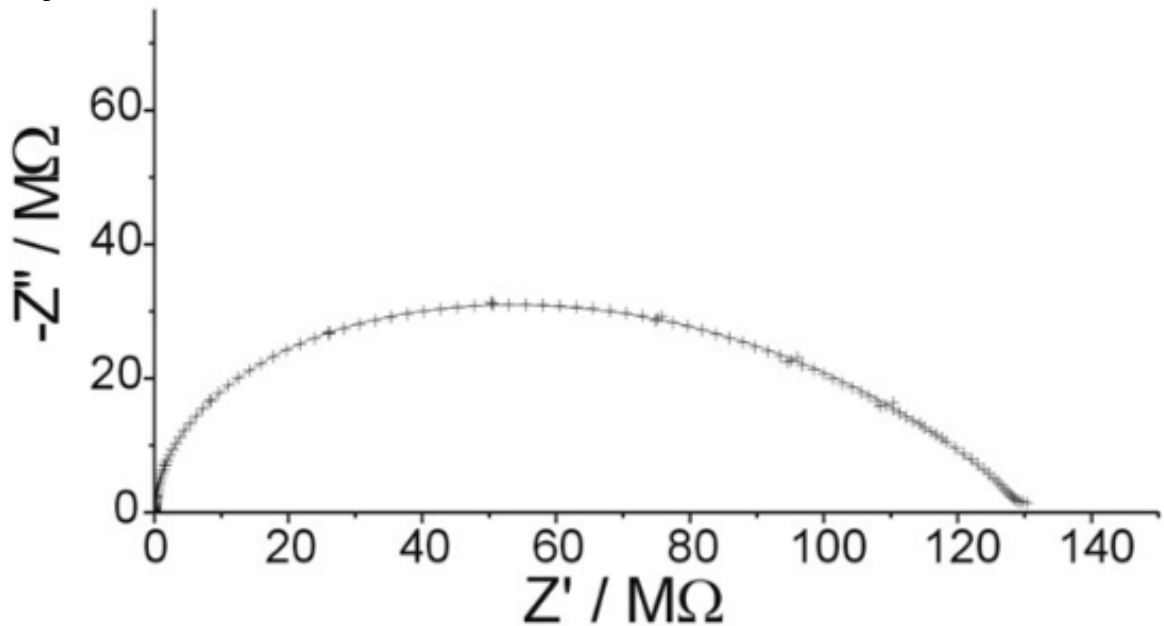
$$\dot{Z} = R \pm jX \quad (4)$$

E a reatância é definida por meio da Equação 5.

$$X = |X_l - X_c| \quad (5)$$

Entre as respostas que podem ser tiradas ao estímulo feito no material por meio dessa técnica existem os planos complexos de impedância, onde é *plotado* a parte real (Z') pelo inverso da parte complexa ($-Z''$). A Figura 22 exemplifica um plano complexo para o trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ reportado na referência [2]. Conforme o descrito acima, a parte real representa a resistência apresentada pelo material, logo, o diâmetro (em relação ao eixo x) do semicírculo corresponde a esse valor de resistência.

Figura 22 - Plano complexo de impedância do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sintetizado via reação de estado sólido de altas temperaturas



Fonte: Adaptado de DYNAROWSKA et al. (2017).

A resistência elétrica depende da forma do material, através de uma igualdade que leva em consideração o coeficiente de proporcionalidade chamado de resistividade, ρ (propriedade intrínseca do material), conforme o demonstrado na Equação 6 [31,32].

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (6)$$

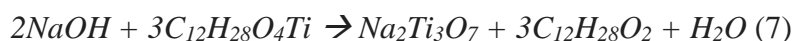
Onde L é a espessura da amostra e A é a área da seção transversal perpendicular à direção da corrente.

Conhecendo os valores de L , A e R é possível calcular a resistividade do material. Com isso, é possível obter a condutividade do material, σ , visto que $\sigma = 1/\rho$.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

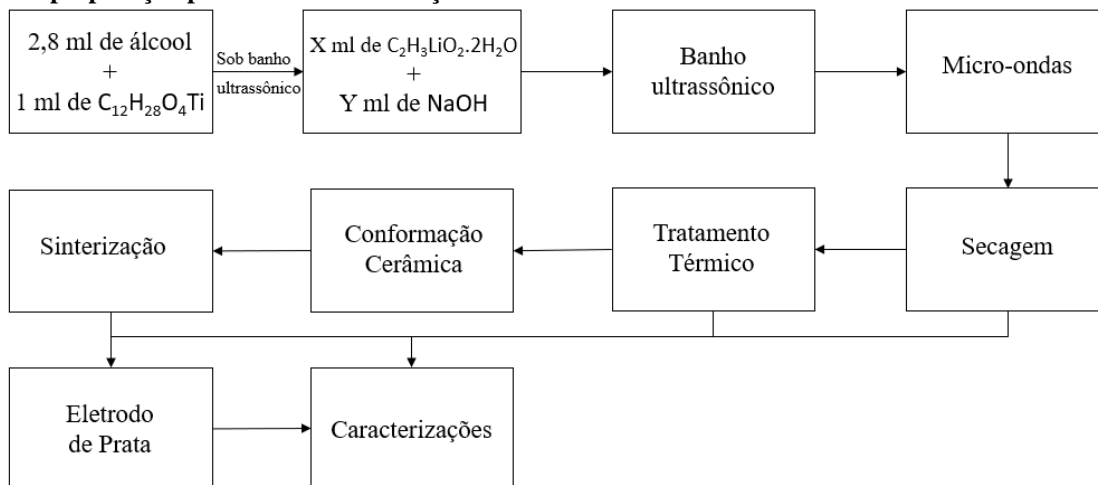
4.1. MATERIAIS DE PARTIDA

As sínteses dos materiais estudados foram realizadas a partir dos precursores hidróxido de sódio (Merk, pureza de 97%) em solução 1 M com água ultrapura; isopropóxido de titânio (Sigma-Aldrich, pureza de 97%), onde, segundo a razão estequiométrica 2:3 desencadeou a reação apresentada na Equação 7.



A metodologia consistiu em, primeiramente, colocar 2,2mL hidróxido de sódio no reator de teflon, em seguida foi diluído 1 mL de isopropóxido de titânio em 2,8 mL álcool isopropílico e, sob banho ultrassônico, foi gotejada a solução de isopropóxido de titânio no NaOH, a mistura foi mantida em banho ultrassônico por 10 min. Em seguida, os precursores foram levados para o micro-ondas (Anton Paar - Multiwave 3000) sob os parâmetros de 800 W por 15 minutos. Após síntese, o material foi retirado dos tubos de teflon utilizando água ultrapura e colocado para secar a 110 °C por 24 h. Após secagem, uma parte do pó foi usado para realizar DRX, análise térmica e potencial Zeta. Além disso, também foram prensados corpos cerâmicos. Na outra parte do pó foi realizado um tratamento térmico visando o recozimento do material, sob os parâmetros de 800 °C por 1 h. Para produzir as pastilhas cerâmicas foi separado cerca de 0,6 g do pó obtido e prensado sob 150 MPa por 5 minutos. Após conformação, o corpo a verde foi tratado termicamente a 450 °C/30 min a fim de eliminar possíveis resíduos de compostos orgânicos. A sinterização aconteceu usando como parâmetros 850 °C/1 h (tanto a sinterização como o tratamento térmico foram realizados em uma mufla EDG 3000). Após obtenção da cerâmica, foi realizada uma caracterização da densidade pelo método de Arquimedes. Em seguida, foram colocados eletrodos de prata tornando as faces condutoras para a execução da caracterização elétrica via espectroscopia de impedância complexa. A metodologia adotada para a sínteses deste material está esquematizada na Figura 23, onde X é igual a zero e Y igual a 2,2. Esta metodologia descreve a rota de síntese realizada em cada tubo reator de teflon, para cada corrida de síntese foram utilizados 4 destes tubos.

Figura 23 - Metodologia adotada para a sintetização de titanatos de sódio e titanatos de sódio lítio e a preparação para suas caracterizações



Fonte: Autor.

Para as sínteses dos titanatos de sódio dopados com lítio, foram substituídas frações de hidróxido de sódio por acetato de lítio dihidratado (Sigma-Aldrich, pureza de 97%) em solução 1 M com água ultrapura. O cálculo da dopagem substitucional de NaOH por $C_2H_3LiO_2 \cdot 2H_2O$ foi realizado em termos de molaridade e convertido em relações volumétricas considerando as concentrações: 0,96 g/mL para o $C_{12}H_{28}O_4Ti$; 0,040 g/mL para o NaOH e 0,102 g/mL para o $C_2H_3LiO_2 \cdot 2H_2O$. A mesma metodologia de síntese para a obtenção do $Na_2Ti_3O_7$ puro foi adotada. A Tabela 3 apresenta os valores que X e Y recebem na metodologia esquematizada na Figura 23.

Tabela 3 - Relações volumétricas entre NaOH e $C_2H_3LiO_2 \cdot 2H_2O$ adotadas em cada condição experimental

%Li	NaOH (mL)	$C_2H_3LiO_2 \cdot 2H_2O$ (mL)
0	2,20	-
1	2,20	0,02
5	2,10	0,11
15	1,90	0,33
25	1,70	0,55
35	1,40	0,77
50	1,10	1,10

Fonte: Autor.

4.2. CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações realizadas no material consistiram de difração de raios X a fim de indexar as fases existentes no material estudado. Análises térmicas (DTA e TG) visando encontrar a temperatura de formação das fases cristalinas de titanato de sódio e de sódio lítio. Espalhamento dinâmico de luz a fim de obter os tamanhos de partículas. Absorção de água, densidade e porosidade aparente (a partir da teoria de Arquimedes) e espectroscopia de impedância complexa visando mensurar a condutividade elétrica para cada condição de síntese adotada.

4.2.1. Difração de raios X

As medidas de DRX foram realizadas no laboratório LabMat do departamento de Física da UFAM. As medidas foram realizadas em um difratômetro da marca Panalytical (Holland), no intervalo (2θ) de 5° até 80° , com um passo de $0,01313^\circ$ com 60 segundos em cada passo. Com o equipamento operando no modo de reflexão, usando um tubo de cobre como fonte de raios-x ($k\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$, $k\alpha_2 = 1,544426 \text{ \AA}$, $k\beta = 1,392250 \text{ \AA}$), em uma tensão de 40 KV e uma corrente de 40 mA, equipado com um espelho BraggBrentano HD, soller slit $0,02$ radiano, um antiScatterSlit de 1° e um divergenceSlit de $1/4^\circ$ no raio incidente. Já no raio difratado, um soller slit de $0,04$ radiano e um antiScatterSlit de $9,1$ mm foram utilizados. Os fótons de raios-x foram detectados com um detector de área PIXcel3D-Medipix3.

4.2.1.1. Refinamento Estrutural

O refinamento foi realizado utilizando o método de Rietveld utilizando o software GSAS. Onde foram refinados parâmetros relacionados ao tamanho de cristalito, *background* (com uma função tipo Chebyshev), parâmetros de rede e frações de fase. Utilizou-se os seguintes padrões de difração obtidos na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database): 23877, 250000, 245129, 96669 [39,49–51].

4.2.1.2. Tamanho de cristalito

Utilizando da equação de Scherrer (Equação 8) é possível determinar o tamanho médio de cristalito, útil para materiais da ordem dos nanômetros [52].

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (8)$$

Onde t é o tamanho de cristalito, B é o alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (em radianos); k é a constante de proporcionalidade, quando não

é conhecida a geometria dos cristalitos, adota-se uma geometria esférica com o valor de 0,9; λ é o comprimento de onda ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) e θ o ângulo de Bragg (em radianos).

Após o refinamento foi realizada a deconvolução de fases selecionando 5 picos de cada fase e calculado o tamanho de cristalito (t), em nanômetros, segundo a Equação 9 (uma simplificação da equação 8 para as condições experimentais adotadas neste trabalho).

$$t = \frac{0,13865382}{B \cos\theta} \quad (9)$$

4.2.2. Espalhamento dinâmico de luz

O espalhamento dinâmico de luz foi mensurado com um Nanosizer Zeta Potential Analyser, ZetaPALS Brookhaven Instruments, Holtsville, NY, USA a 25 °C. As partículas obtidas, após a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, foram dispersas em água previamente, seguida da leitura no equipamento.

4.2.3. Análise Térmica

As medidas de análise térmica foram realizadas no laboratório de Ensaios Físico-Químicos e Materiais – FT – UFAM. As corridas foram realizadas em um SDT Q600 da Ta Instrument. As amostras foram aferidas a aproximadamente 10 mg, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até a temperatura final de 1000 °C, com fluxo de 30 ml/min de gás nitrogênio. O cadinho utilizado nos testes foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa.

4.2.4. Método de Arquimedes

As medidas de porosidade aparente, absorção de água e densidade aparente foram realizadas no laboratório LPMAT do departamento de Engenharia de Materiais da UFAM. O experimento foi conduzido em uma balança modelo AUX220 da marca SHIMADZU equipada com um módulo de densidade e a metodologia adotada foi de acordo com a norma ASTM C20-00 [53].

As cerâmicas sinterizadas, foram pesadas, obtendo a variável massa a seco (M_s). Em seguida, as amostras foram imersas em água destilada e colocadas em banho maria com água fervente por 2 h e, em seguida, foram deixadas imersas em água destilada por 12 horas. Após a imersão em água, as cerâmicas foram pesadas no módulo de densímetro. Depois disso, foram mensuradas imersas totalmente em água destilada a uma temperatura de 25 °C, obtendo a massa imersa (M_i). Utilizando papel toalha foi tirado o excesso de água adsorvida na amostra. Novamente

foi mensurado, ao ar, a massa da amostra, obtendo a massa a úmido da amostra (M_u). Com as variáveis (descritas acima) determinadas, utilizou-se as equações 10, 11 e 12 para o cálculo da porosidade aparente (%PA), absorção de água (%AA) e densidade aparente, ρ (g/cm^3).

$$\%PA = \frac{M_i - M_s}{M_i - M_u} \quad (10)$$

$$\%AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \quad (11)$$

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (12)$$

4.2.5. Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)

As medidas de EIC foram realizadas no laboratório LPMAT do departamento de Engenharia de Materiais da UFAM. O experimento foi realizado em um equipamento ModuLab ECS da marca Solartron Analytical, sob os parâmetros: amplitude (voltagem) de 0,5V; faixa de frequência variando de 10 Hz a 1 MHz, temperatura fixa (25°C). As dimensões das amostras, mensuradas com o auxílio de um paquímetro da marca Mitutoyo, são listadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Dimensões das pastilhas cerâmicas

% Li	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)
0	2,28	11,68
1	2,11	11,59
5	1,72	11,62
15	2,25	12,04
25	2,15	10,74
35	1,86	10,03
50	2,14	10,19

Fonte: Autor (2019).

Conhecendo o fator de forma listados na Tabela 4, assim como o valor de resistência obtido pelo gráfico: parte real (Z') pelo inverso da parte complexa ($-Z''$), considerando que a parte real é a própria resistência ($Z' = R$), utilizou-se a Equação 6 para o cálculo da resistividade e condutividade para cada condição experimental.

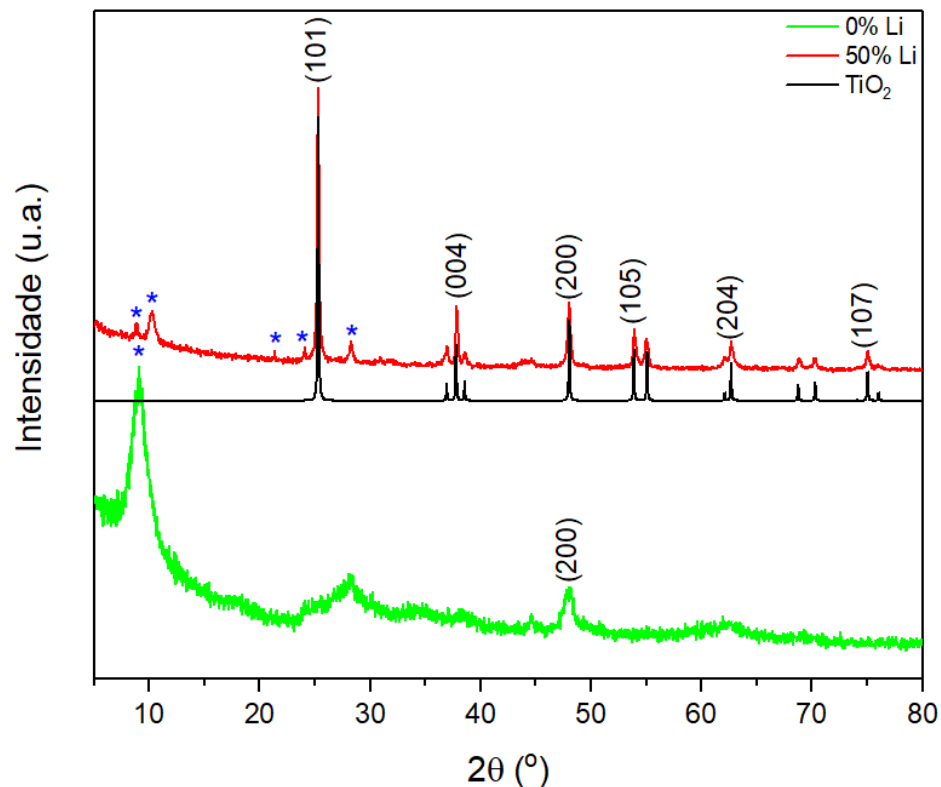
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

5.1.1. Material obtido após síntese no micro-ondas

Os pós sintetizados e sem tratamento térmico foram caracterizados por DRX. Nas amostras observou-se duas características, a amostra pura (0% Li^+) teve um comportamento semicristalino. Entretanto, a amostra dopada com 50% de lítio (50% Li^+) teve um comportamento cristalino, isto pode ser observado na Figura 24. Os picos alargados, amostra 0% Li^+ , podem ser devido a efeitos de um tamanho de partícula pequeno ou baixa cristalinidade da amostra [33]. A referência [3] encontrou um aspecto semelhante em seu trabalho e associou isto ao tamanho de cristalito ser muito fino devido à alta energia de ultrassom utilizada na síntese do material. Com isso, é possível que a energia fornecida pela irradiação das micro-ondas também tenham formado partículas muito finas as quais influenciaram na largura dos picos de difração. Os picos identificados na Figura 24 como “*” são referentes a possíveis fases de titanato de sódio [33].

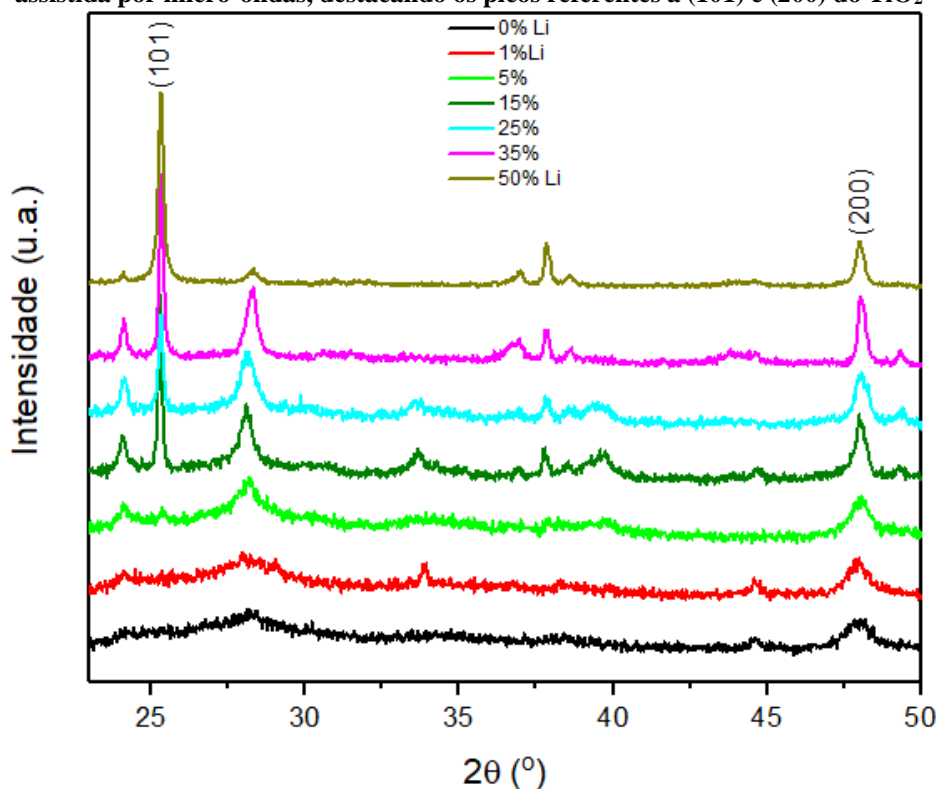
Figura 24 - DRX das amostras sem lítio e dopada com 50% de lítio, após síntese no micro-ondas



Fonte: Autor (2019).

Para ambas as amostras foi possível definir apenas um pico em comum, referente ao plano (200) da fase anatase de TiO_2 , segundo o padrão ICSD 9852. A evolução deste pico pode ser elucidada por meio da Figura 25. Nesta figura é possível observar a mudança ocorrida nos picos referentes aos planos (101) e (200) da fase anatase de TiO_2 . O pico localizado na posição $2\theta = 25,3^\circ$ é o mais intenso e representa o plano (101); já o pico localizado na posição $2\theta = 48^\circ$ é referente ao plano (200). O pico mais intenso foi logrado apenas para concentrações superiores a 5% Li^+ ; já o pico referente ao plano (200) foi logrado em todas as condições de síntese. Entretanto, é possível notar que até concentrações de 5% Li^+ os picos apresentam aspecto mais alargado e, ainda, quanto mais próximo da concentração de 50% o pico vai se tornando mais estreito. Um comportamento similar ocorre com o pico localizado em torno de $2\theta = 9^\circ$ (Figura 26). Nele é possível notar um aspecto bem alargado para baixas concentrações de lítio que vai se estreitando com o aumento do dopante de lítio até chegar na concentração de 50% Li^+ . Em este ponto surgem 2 picos os quais podem ser referentes a titanatos de sódio.

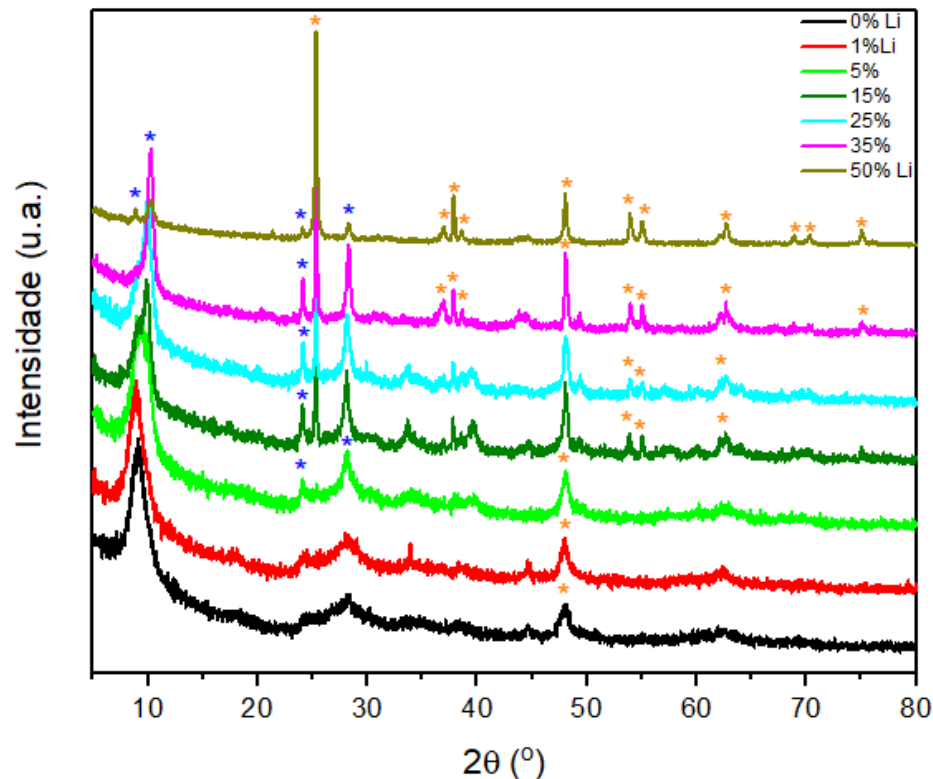
Figura 25 - DRX das amostras com diferentes concentrações de lítio, após síntese assistida por micro-ondas, destacando os picos referentes a (101) e (200) do TiO_2



Fonte: Autor (2019).

Para as demais concentrações de lítio era esperado que apresentassem uma estrutura semicristalina intermediária que corroborasse com o resultado obtido para os extremos (uma tendência com pouca cristalinidade para menores concentrações de lítio e uma característica mais cristalina para maiores concentrações). O resultado obtido para essas amostras, Figura 26, demonstra que a adição de lítio melhora a qualidade dos cristais formados. Por outro lado, a substituição de íons Na^+ por Li^+ pode ter tido um efeito quanto a energia necessária para o acontecimento da reação, podendo ter sido insuficiente para as maiores concentrações de lítio. De fato, a partir de precursores cristalinos, o esperado era encontrar picos cristalinos, como o apresentado pela amostra 50% Li^+ . As estruturas semicristalinas, para as amostras com menores concentrações, comprovam que um evento ocorreu. Este pode estar associado à formação de pequenas partículas do material que leva a uma indefinição nos picos de difração. Pode ser considerado, como uma hipótese, que a sequência, nucleação \rightarrow crescimento \rightarrow coalescimento, possa ter sido interrompida enquanto o material ainda se apresentava na forma de pequenos núcleos. No gráfico da Figura 26 “*” apresenta a fase anatase de TiO_2 e “*” representa possíveis picos de titanatos de sódio.

Figura 26 - DRX das amostras com diferentes concentrações de lítio, após síntese assistida por micro-ondas.



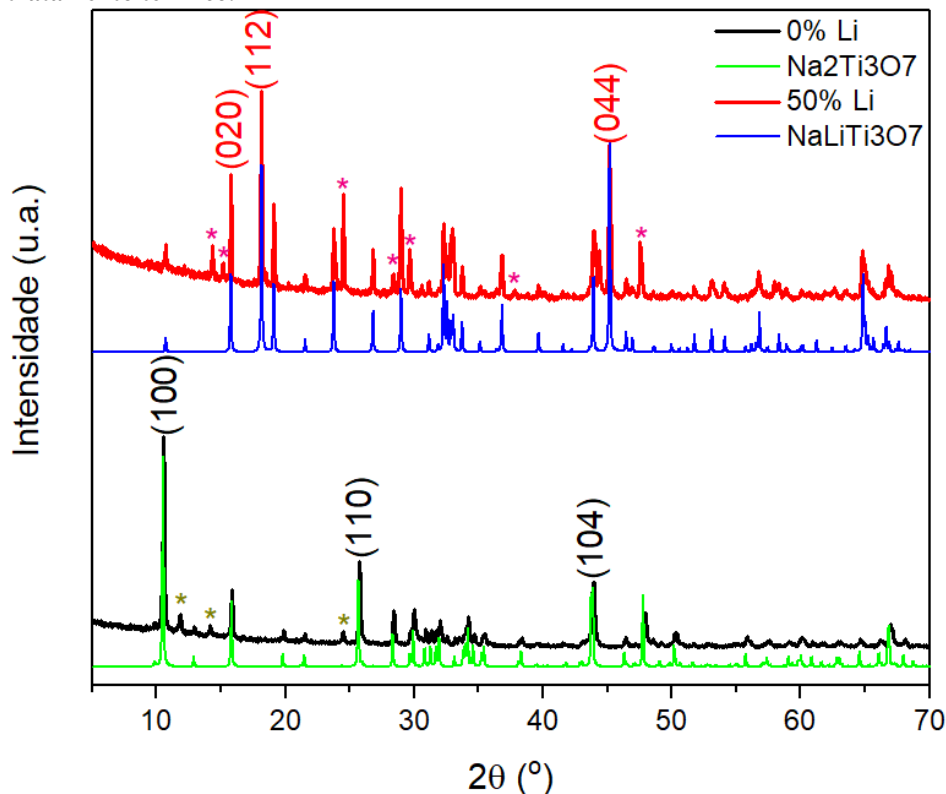
Fonte: Autor (2019).

5.1.2. Material obtido após tratamento térmico

Após a etapa de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, foi realizado um tratamento térmico a 800 °C visando promover uma melhor qualidade dos cristais formados e, conseqüentemente, definir os picos de difração do trititanato de sódio. Esta etapa algumas literaturas a abordam como calcinação [2,23], enquanto outras a chamam de recozimento ou recristalização [4,20].

Analisando os difratogramas mostrados nas Figuras 27 e 28, notam-se a presença de picos bem definidos, característicos de materiais cristalinos. Para a amostra 0% Li⁺ foi verificada a formação da fase Na₂Ti₃O₇ com leves traços da fase secundária Na₂Ti₆O₁₃. Para o extremo superior de concentração, 50% Li⁺, foi encontrada a presença da fase NaLiTi₃O₇ assim como a fase monoclinica Na_{0,69}Li_{0,40}Ti_{3,73}O₈. A Figura 27 apresenta os resultados de DRX para ambas amostras, assim como os padrões de difração referentes a cada fase: ICSD 25000 para Na₂Ti₃O₇ e ICSD 245129 para NaLiTi₃O₇. Nela se destacam os picos mais intensos relativos a cada fase majoritária. Onde “*” representa picos de Na₂Ti₆O₁₃ e “*” representa picos de Na_{0,69}Li_{0,40}Ti_{3,73}O₈.

Figura 27 - DRX das amostras sem lítio e dopada com 50% de lítio, após o tratamento térmico.



Fonte: Autor (2019).

Nas concentrações intermediárias de lítio era esperado um comportamento que tendesse: predominantemente na fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, para os menores conteúdos de dopante e predominantemente na fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, para os maiores conteúdos de dopante. A evolução estrutural encontrada foi de acordo com o esperado. A Figura 28 apresenta os difratogramas para todas as condições experimentadas estudadas. Na Tabela 5 é apresentada a nomenclatura adotada para cada fase utilizada na identificação dos picos na Figura 28.

Tabela 5 - Nomenclatura adotada para a identificação das fases

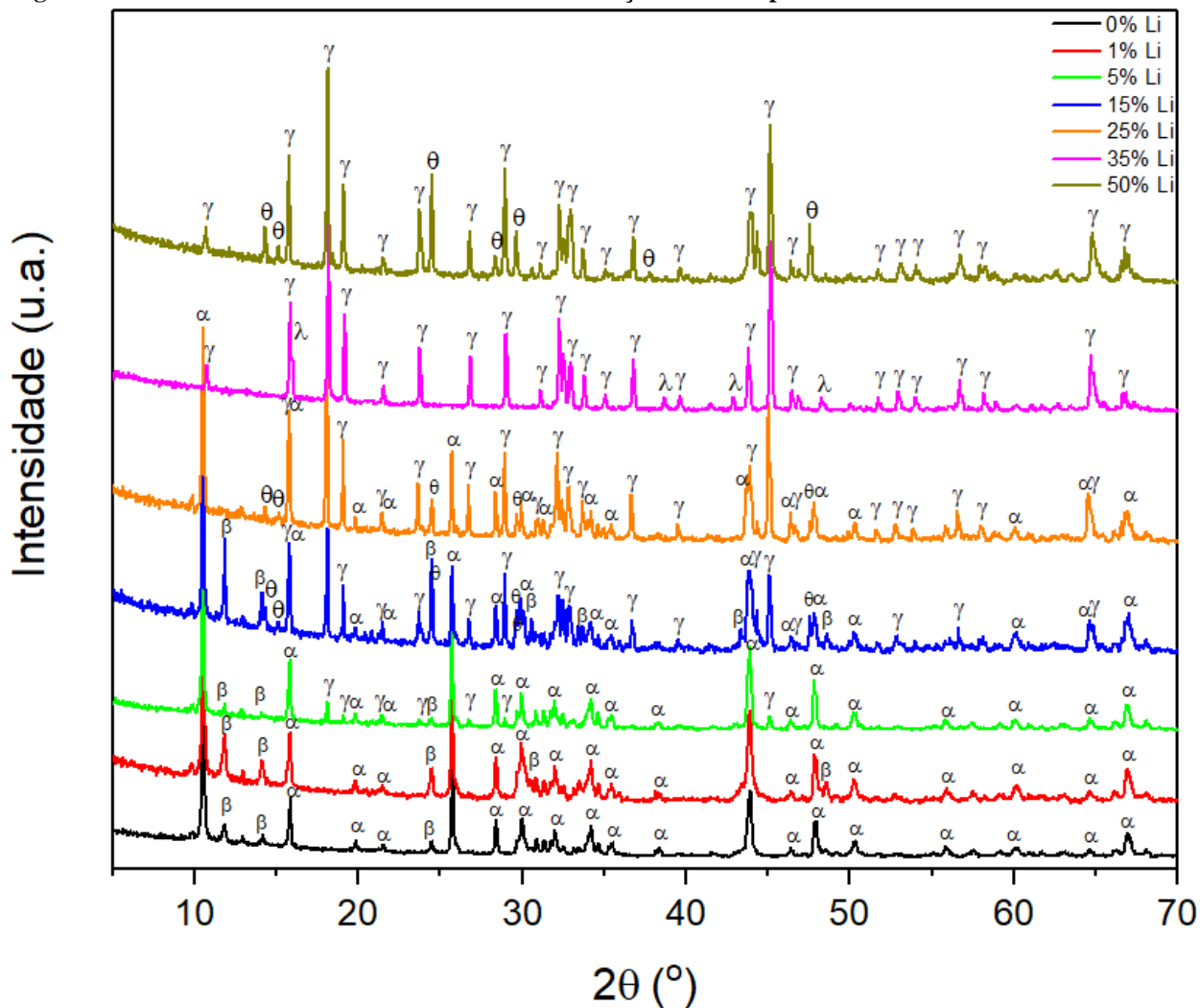
Fase	Denominação
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	α
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	β
$\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$	γ
$\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$	θ
$\text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,22}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_2$	λ

Fonte: Autor (2019).

Analisando a Figura 28 é possível notar a evolução estrutural para cada concentração de dopante. Partindo da amostra 0% Li^+ nota-se que foi lograda a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com elevada pureza, apenas poucos picos foram indexados como referentes a fase secundária $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Já para o material dopado com 1% Li^+ , não se nota diferença estrutural referente a presença de lítio, o que está de acordo com o reportado pela literatura [5]. Por outro lado, nessa condição experimental os picos referentes a fase secundária do hexatitanato de sódio aparecem de forma mais intensa, a maior presença dessa fase pode estar relacionada a presença de lítio. Já para a concentração 5% Li^+ apareceram picos, poucos intensos, referentes a fase de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, assim como a fase majoritária de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e picos poucos intensos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. A concentração 15% Li^+ foi a amostra que mais difratou picos, nesta amostra foi possível indexar 4 fases. Os picos mais intensos continuaram sendo relativos a fase de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, com presença de picos mais intensos (que as amostras anteriores) de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Comparando com a amostra com 5% Li^+ , os picos referentes a fase de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ se tornaram bem mais intensos e notou-se, ainda, a presença de picos poucos intensos referentes à fase monoclinica $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$. Na concentração 25% Li^+ , foram indexadas as fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, além de picos poucos intensos referentes a fase $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$. A amostra 35% Li^+ foi a que apresentou picos mais intensos e bem definidos de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, para esta concentração, apenas poucos picos, e com baixa intensidade, não pertenciam a esta fase majoritária. Estes picos de impureza foram indexados como referentes a uma fase hexagonal de

$\text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,22}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_2$. Já para a concentração 50% Li^+ foi indexada a fase majoritária de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ assim como alguns picos referentes a fase secundária monoclinica de $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$.

Figura 28 - DRX das amostras com diferentes concentrações de lítio após tratamento térmico

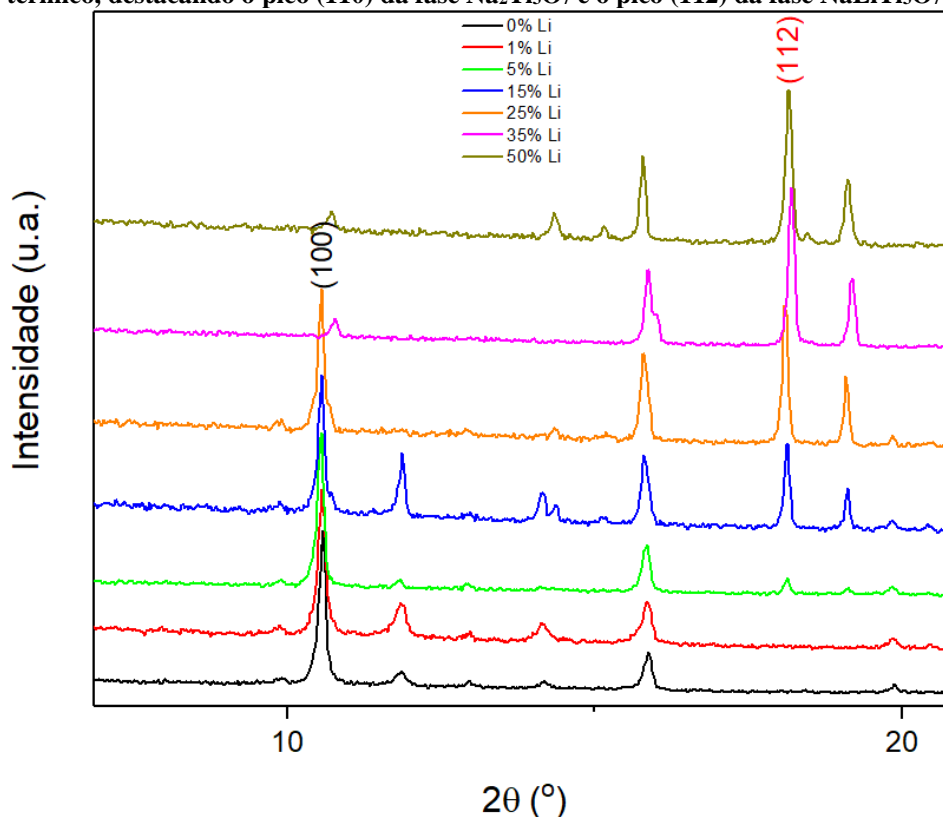


Fonte: Autor (2019).

A Figura 29 elucida a questão da evolução estrutural mostrando os picos mais intensos de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, posição $2\theta = 10,5^\circ$, referente ao plano (110) e $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, posição $2\theta = 18,1^\circ$, referente ao plano (112). Com base no gráfico apresentado na figura, destaca-se que a presença de fase com lítio se deu a partir da amostra 5% Li^+ . A partir da amostra 35% Li^+ não se obteve mais a formação da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Observando, ainda, a relação de intensidade entre os picos destacados. Nota-se que o aumento da intensidade do pico principal de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ implica em uma redução na intensidade do pico principal de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ até chegar na concentração de 25% Li^+ , onde ambas as intensidades são praticamente iguais. Este padrão observado nas amostras estudadas é atribuído a

quantidade relativa de cada material, onde acredita-se que para a concentração de 25% Li^+ tenha uma relação de aproximadamente 1:1 de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$. Uma abordagem mais detalhada sobre o quantitativo de cada fase será abordada mais adiante, no tópico refinamento estrutural.

Figura 29 - DRX das amostras com diferentes concentrações de lítio após tratamento térmico, destacando o pico (110) da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e o pico (112) da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$



Fonte: Autor (2019).

A Tabela 6 apresenta, de maneira resumida e qualitativa, as estruturas formadas em cada condição de síntese. Onde, destaca-se a estrutura formada na concentração 35% Li^+ . Somente para esta condição de síntese ocorreu a formação da fase secundária hexagonal de $\text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,22}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_2$. No entanto, esta fase se faz presente em picos de baixa intensidade (Figura 28), tendo a formação de um material praticamente puro de fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$. A partir desta tabela pode ser visto que com o aumento do conteúdo de lítio ocorre uma transição de fases: partindo de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (em baixas concentrações de lítio) para as fases $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7 + \text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,23}\text{Ti}_{0,77}\text{O}_2$ (em maiores concentrações de lítio).

Tabela 6 - Estruturas formadas para cada concentração de lítio

% Li	Estruturas Formadas
0	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
1	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
5	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} + \text{NaLiTi}_3\text{O}_7$
15	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} + \text{NaLiTi}_3\text{O}_7 + \text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$
25	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + \text{NaLiTi}_3\text{O}_7 + \text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$
35	$\text{NaLiTi}_3\text{O}_7 + \text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,23}\text{Ti}_{0,77}\text{O}_2$
50	$\text{NaLiTi}_3\text{O}_7 + \text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$

Fonte: Autor (2019.)

5.1.2.1. Refinamento estrutural

Após a etapa de indexação de fases formadas, utilizou-se o refinamento estrutural afim de se obter análises quantitativas das amostras estudadas. Quanto a fase $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$, não fora encontrado na literatura nenhum padrão experimental para este material. Com isso, essa fase não foi considerada na etapa do refinamento. Um refinamento que englobasse esta fase precisaria, primeiramente, da renderização de um padrão experimental, o que vai além do escopo deste trabalho.

As tabelas 7 e 8 apresentam os parâmetros refinados para as 7 condições estudadas. Onde, primeiramente, é apresentado os fatores estatísticos. No trabalho [2] os autores obtiveram os valores: $\chi^2 = 2$, $R_{wp} = 6,43$, $R_p = 4,85$. No trabalho [20] os autores obtiveram os valores: $\chi^2 = 4,16$, $R_{wp} = 13,50\%$ e $R_p = 13,00\%$. Com base nos parâmetros estatísticos e com a linha residual semelhante as apresentadas pela literatura, aceitou-se o modelo refinado para a amostra 0% Li^+ [17,54]. Para as demais condições utilizou-se o refinamento da amostra pura (0% Li^+) como referência para os parâmetros estatísticos e a linha residual.

As amostras que apresentaram os maiores valores para os fatores estatísticos foram as que possuíam a fase $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$ em sua composição (15, 25 e 50% Li^+). Uma abordagem mais aprofundada a respeito desta fase será discutida mais adiante.

Tabela 7 - Parâmetros refinados para as amostras de 0 a 15% Li⁺

Propriedade		0% Li ⁺	1 % Li ⁺	5 % Li ⁺	15 % Li ⁺	
Fatores Estatísticos	Rwp (%)	8,84	8,19	9,51	11,84	
	Rp (%)	6,85	6,32	7,24	8,45	
	chi ²	1,70	1,60	1,70	3,30	
Na ₂ Ti ₃ O ₇	Massa da fórmula	603,34	603,34	603,34	603,34	
	Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	
	Grupo espacial	P 21/m	P 21/m	P 21/m	P 21/m	
	Parâmetros de rede	a (Å)	9,1077 ±0,0004	9,1186 ±0,0006	9,1155 ±0,0004	9,1164 ±0,0012
		b (Å)	3,7889 ±0,0001	3,7942 ±0,0002	3,7946 ±0,0001	3,7955 ±0,0003
		c (Å)	8,5506 ±0,0003	8,5578 ±0,0007	8,5557 ±0,0004	8,5508 ±0,0011
		beta (°)	101,575 ±0,0040	101,5590 ±0,0060	101,5880 ±0,0040	101,6250 ±0,0120
	Volume (Å ³)	289,059 ±0,0160	290,0770 ±0,0360	289,9090 ±0,0250	289,8040 ±0,0540	
	Densidade (g/cm ³)	3,47	3,45	3,46	3,54	
	Cristalito médio (nm)	62,2 ±1,5	56,7 ±1,7	66,2 ±1,5	64,4 ±1,5	
	Fração em massa (%)	83,80	69,50	81,79	41,40	
	Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	Massa da fórmula	1.082,73	1.082,73	1.082,73	1082,73
		Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial		C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	
Parâmetros de rede		a (Å)	15,1218 ±0,0049	15,0945 ±0,0029	15,097909 ±0,0122	15,0773 ±0,0026
		b (Å)	3,7518 ±0,0008	3,7440 ±0,0004	3,7479 ±0,0013	3,7391 ±0,0004
		c (Å)	9,1585 ±0,0022	9,1397 ±0,0016	9,1921 ±0,0110	9,1551 ±0,0017
		beta (°)	99,0840 ±0,0250	99,0900 ±0,0150	97,6900 ±0,1050	99,0280 ±0,0140
Volume (Å ³)		513,0740 ±0,1730	510,0260 ±0,1210	2123,1020 ±0,4690	509,7340 ±0,1200	
Densidade (g/cm ³)		3,50	3,52	3,49	3,53	
Cristalito médio (nm)		34,2 ±2,9	38,6 ±1,8	47,5 ±0,4	65,6 ±2,8	
Fração em massa (%)		16,20	30,50	7,14	25,50	
NaLiTi ₃ O ₇		Massa da fórmula	-	-	4.569,98	4569,98
		Sistema cristalino	-	-	Ortorrômbica	Ortorrômbica
	Grupo espacial	-	-	Cmca	Cmca	
	Parâmetros de rede	a (Å)	-	-	16,4939 ±0,0031	16,5310 ±0,0013
		b (Å)	-	-	11,2105 ±0,0018	11,2191 ±0,0010
		c (Å)	-	-	11,4821 ±0,0020	11,5088 ±0,0012
	Volume (Å ³)	-	-	2123,1020 ±0,4690	2134,4700 ±0,3320	
	Densidade (g/cm ³)	-	-	3,57	3,56	
	Cristalito médio (nm)	-	-	100,0 ±15,0	98,8 ±1,8	
	Fração em massa (%)	-	-	11,07	33,10	

Fonte: Autor (2019).

Tabela 8 - Parâmetros refinados para as amostras de 25 a 50% Li⁺

Propriedade		25% Li ⁺	35% Li ⁺	50% Li ⁺	
Fatores Estatísticos	Rwp (%)	11,74	10,24	17,74	
	Rp (%)	8,53	7,85	11,52	
	Chi ²	2,60	2,10	7,60	
Na ₂ Ti ₃ O ₇	Massa da fórmula	603,34	-	-	
	Sistema cristalino	Monoclínico	-	-	
	Grupo espacial	P 21/m	-	-	
	Parâmetros de rede	a (Å)	9,1159 ±0,0007	-	-
		b (Å)	3,7961 ±0,0002	-	-
		c (Å)	8,5511 ±0,0007	-	-
		beta (°)	101,6030 ±0,0080	-	-
	Volume (Å ³)	289,8640 ±0,0340	-	-	
	Densidade (g/cm ³)	3,46	-	-	
	Cristalito médio (nm)	80,2 ±0,88	-	-	
	Fração em massa (%)	40,29	-	-	
NaLiTi ₃ O ₇	Massa da fórmula	4.569,98	4.569,98	4.569,98	
	Sistema cristalino	Ortorrômbica	Ortorrômbica	Ortorrômbica	
	Grupo espacial	Cmca	Cmca	Cmca	
	Parâmetros de rede	a (Å)	16,5480 ±0,0009	16,5323 ±0,0005	16,4631 ±0,0018
		b (Å)	11,2105 ±0,0006	11,216 ±0,0004	11,2076 ±0,0011
		c (Å)	11,5185 ±0,0007	11,5097 ±0,0005	11,4698 ±0,0012
	Volume (Å ³)	2136,8150 ±0,2100	2134,2500 ±0,1550	2116,3160 ±0,4310	
	Densidade (g/cm ³)	3,55	3,56	3,59	
	Cristalito médio (nm)	99,7 ±6,9	76,5 ±1,0	74,8 ±2,7	
	Fração em massa (%)	59,71	93,77	-	
	Na _{0,66} Li _{0,22} Ti _{0,78} O ₂	Massa da fórmula	-	265,64	-
Sistema cristalino		-	Hexagonal	-	
Grupo espacial		-	P63 / mmc	-	
Parâmetros de rede		a (Å)	-	2,9617 ±0,0004	-
		b (Å)	-	2,9617 ±0,0004	-
		c (Å)	-	11,1121 ±0,0019	-
Volume (Å ³)		-	84,4140 ±0,0180	-	
Densidade (g/cm ³)		-	5,22	-	
Cristalito médio (nm)		-	57,4 ±1,1	-	
Fração em massa (%)		-	6,23	-	

Fonte: Autor (2019).

A Figura 30 apresenta o refinamento estrutural para todas as condições estudadas. Nela, é possível notar a linha experimental (círculos pretos), calculada (curva vermelha), background ou linha de base (curva verde), residual (curva azul escuro) e a deconvolução de cada fase presente

(curva rosa para $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, curva azul claro para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, curva laranja para $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ e curva amarelo escuro para $\text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,22}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_2$), assim como sua fração em massa.

Na Figura 30.a., 0% Li^+ , nota-se que o modelo calculado satisfaz boa parte dos pontos obtidos experimentalmente. A linha residual é semelhante a apresentada nos trabalhos [2,17]. Observa-se, ainda, que a fração mássica da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ficou em torno de 84% enquanto a fase secundária, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, representa 16%, o que corrobora com a abordagem qualitativa realizada previamente.

Na Figura 30.b., 1% Li^+ , observa-se que o difratograma pouco mudou em relação a amostra pura (0% Li^+), obteve-se, também, uma linha residual mais suave e erros estatísticos menores. Nota-se, ainda, de acordo com o previsto de forma qualitativa, que a fração mássica da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ aumentou para 30%, a maior fração mássica para esta fase entre todas as amostras estudadas. Para esta condição de síntese o lítio adicionado não fora suficiente para a nucleação de uma nova fase, sendo assim, é esperado que tal lítio esteja na estrutura do material, como será discutido mais adiante.

Na Figura 30.c., 5% Li^+ , observa-se a presença da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ representando 11% da amostra. Diferentemente da amostra anterior (1% Li^+), a quantidade de lítio adicionada já fora suficiente para a nucleação de uma nova fase, ainda que de maneira discreta (entretanto parte do lítio adicionado pode estar presente na estrutura de outras fases). A fração mássica para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ficou em torno de 82% e para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ficou em torno de 7%. Para esta amostra o erro estatístico e a linha residual ficaram semelhantes aos encontrados nas amostras 0% Li^+ e 1% Li^+ .

Na Figura 30.d., 15% Li^+ , nota-se que a presença da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ cresceu para 33%. A fração mássica para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ficou em torno de 41% e para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ficou em torno de 26%. Observa-se, ainda, que os fatores estatísticos apresentam maiores valores assim como uma linha residual pouco suave em comparação com as amostras anteriores. Isto fora atribuído a presença da fase $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$ que não foi considerada no refinamento.

Na Figura 30.e., 25% Li^+ , já é observado que a fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ apresenta-se como majoritária, 60%. Entretanto o erro para esta amostra foi acima de 10%; sendo assim, levando em consideração este erro estatístico é possível que a relação mássica entre $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

fique em torno de aproximadamente 1:1, como o previsto anteriormente de forma qualitativa. Para esta amostra, a outra fase lograda é o trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), com 40% de fração em massa. Já a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ não aparece mais. A linha residual ficou semelhante a encontrada para a amostra 15% Li^+ .

Na Figura 30.f., 35% Li^+ , observa-se a presença de duas fases, a $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, como majoritária, representando em torno de 94% da fração mássica e a fase $\text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,22}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_2$ presente em torno de 6%. Para essa condição de síntese a quantidade de lítio adicionada favoreceu a formação de titanatos de sódio lítio, não ocorrendo a síntese de titanato de sódio. Neste caso, tanto o sódio como o lítio presente adicionado estão dentro do limite de solubilidade para fases de titanato de sódio lítio. Observa-se, ainda, que esta foi a amostra que sintetizou a fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ em maior quantidade e a única que nucleou a fase hexagonal como secundária.

Na figura 30.g., 50% Li^+ , nota-se a presença de apenas uma fase, $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$. Esta amostra foi a que apresentou maiores valores para os fatores estatísticos assim como uma linha residual com baixa suavidade. O que foi atribuído a presença de picos intensos da fase monoclinica $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$. A linha residual ficou semelhante as encontradas para as amostras 15% Li^+ e 25% Li^+ , diferenciando basicamente na intensidade dos picos residuais (uma abordagem mais detalhada das linhas residuais destas amostras será realizada mais adiante). A presença desta fase monoclinica pode justificar o comportamento elétrico da amostra, como será discutido mais adiante.

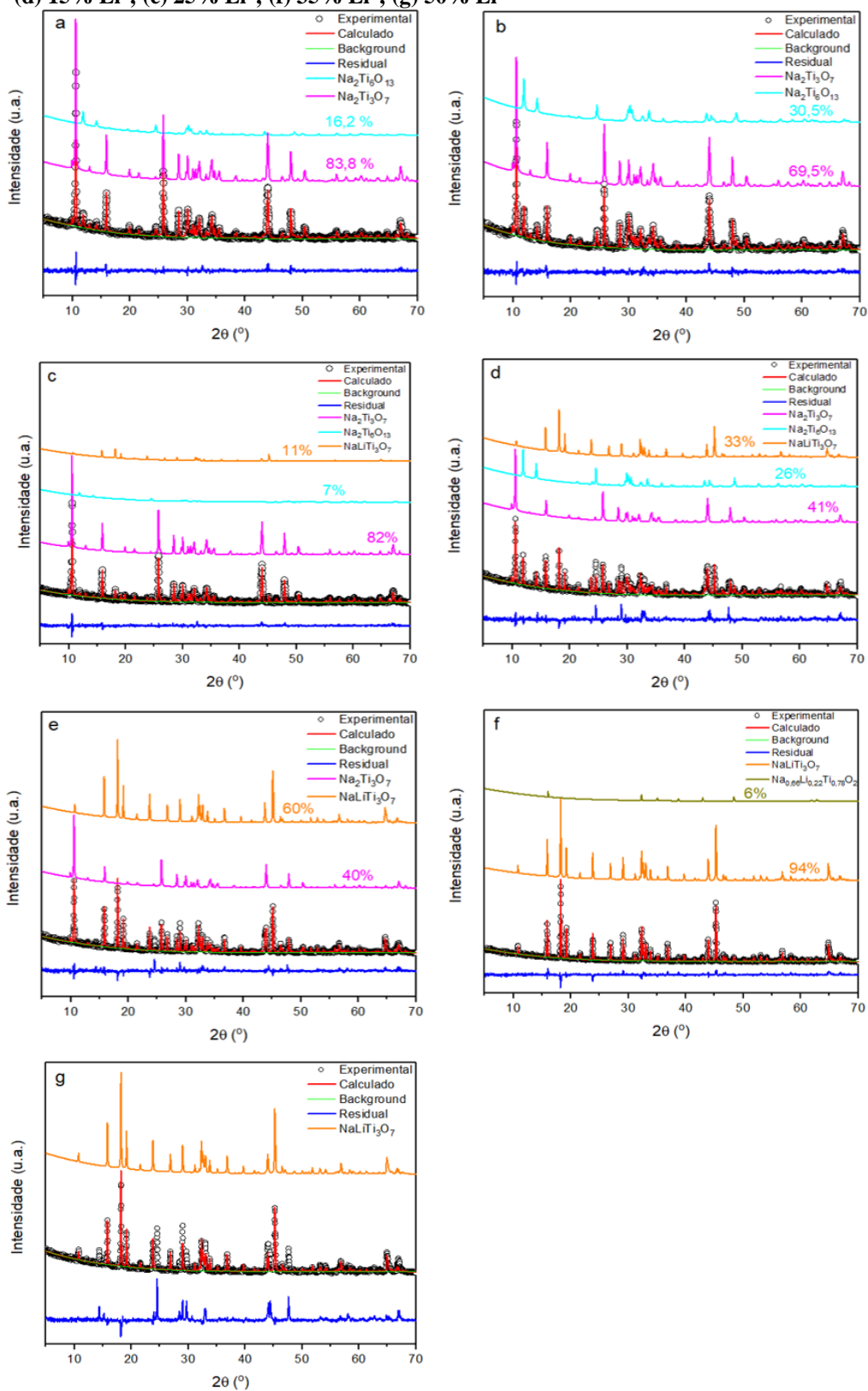
A Tabela 9 apresenta, de maneira resumida, as frações de massa das fases para cada condição experimental. A fase monoclinica $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$ foi desconsiderada.

Tabela 9 – Quantitativo das fases formadas para cada concentração de lítio, segundo o refinamento.

% Li^+	Fração em massa (%)			
	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	$\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$	$\text{Na}_{0,66}\text{Li}_{0,23}\text{Ti}_{0,77}\text{O}_2$
0	83,8	16,2	-	-
1	69,5	30,5	-	-
5	82,0	7,0	11,0	-
15	41,0	26	33	-
25	40,0	-	60,0	-
35	-	-	94	6
50	-	-	100,0	-

Fonte: Autor (2019).

Figura 30 – Difratomogramas refinados das amostras (a) 0% Li⁺; (b) 1% Li⁺; (c) 5% Li⁺; (d) 15% Li⁺; (e) 25% Li⁺; (f) 35% Li⁺; (g) 50% Li⁺

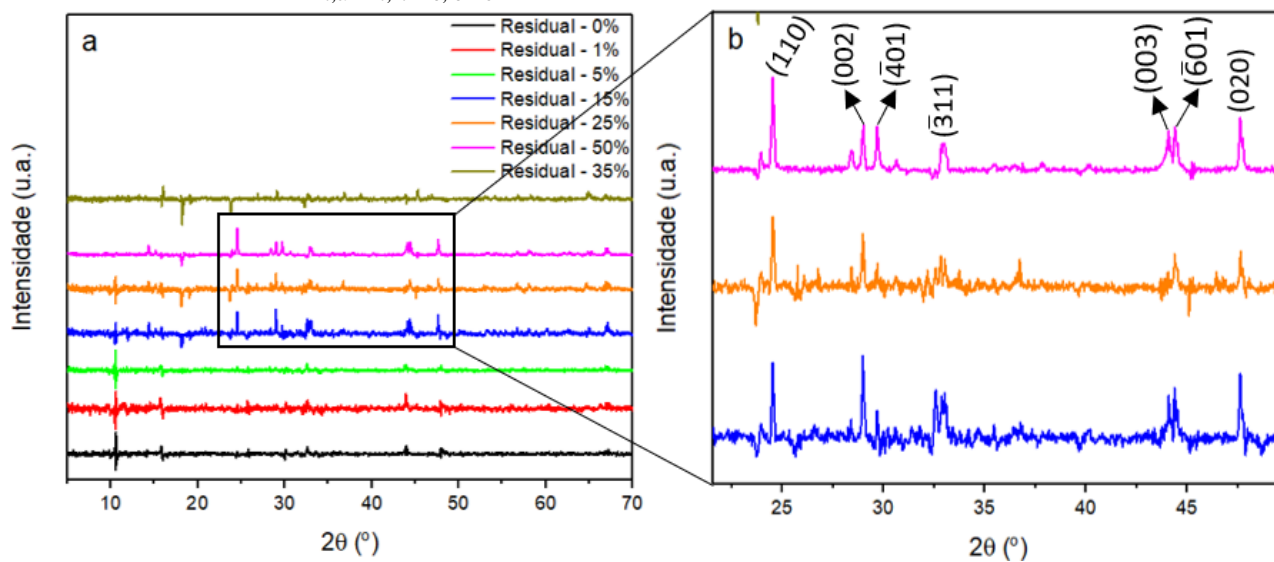


Fonte: Autor (2019).

A Figura 31 apresenta as linhas residuais para todas as condições experimentais. Nota-se pouca diferença entre estas linhas para as amostras de 0% Li^+ até a amostra 5% Li^+ . Já nas amostras 15, 25 e 50% Li^+ , em um intervalo de 2θ entre 20 a 55° destaca-se um comportamento distinto em relação as demais amostras (zona demarcada na Figura 31.a. e ampliada na Figura 31.b.). Estes picos são referentes a fase $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$. Como seu padrão experimental não fora utilizada no refinamento, os picos referentes a mesma ficaram mantidos na linha residual.

A fim de se comprovar que tais picos correspondem a fase citada utilizou-se o cartão obtido na referência [55] para fazer a indexação dos picos mais intensos. Na Figura 31.b. é possível observar que os picos indexados com índices de miller (que se repetem nas amostras 15, 25 e 50% Li^+) são referentes a fase monoclinica $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$. O que justifica os altos fatores estatísticos encontrado para elas. Sendo assim, um refinamento utilizando um padrão experimental para esta fase levaria a uma linha residual mais suave e valores menores quanto a erros estatísticos, o que traria uma maior confiabilidade para as análises quantitativas realizadas para estas amostras.

Figura 31 - a) difratogramas residuais para cada condição experimental; b) ampliação da zona demarcada e índices de miller da fase $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$



Fonte: Autor (2019).

Ao dopar o material base ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) com Li^+ espera-se que os parâmetros de rede sofram alterações visto que os íons Na^+ e Li^+ possuem diferentes raios iônicos [28,30]. Sendo assim, foi realizado um gráfico com os parâmetros de rede e volume das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Figuras 32 e 33, respectivamente).

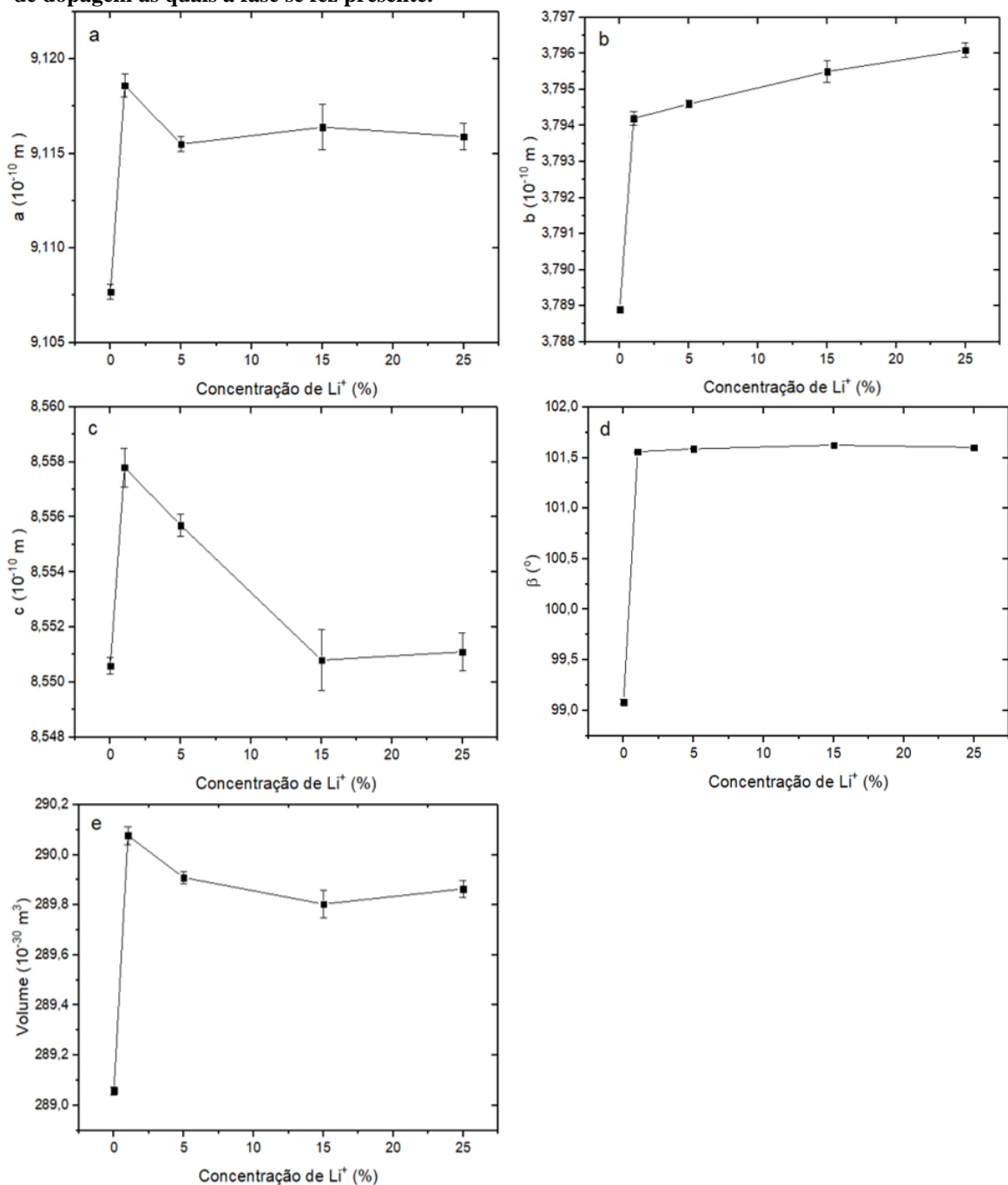
A partir do apresentado pela Figura 32.a. nota-se que para o parâmetro “a” as amostras dopadas (1, 5, 15 e 25% Li^+) apresentaram um valor maior quando comparado a amostra pura (0% Li^+). Esse aumento no parâmetro “a” pode estar associado a presença de lítio no interior da estrutura cristalina ao longo do vértice “a” da geometria monoclinica (figura 19, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Observa-se, ainda, que para as amostras dopadas o valor deste parâmetro é praticamente constante. O que corrobora com a hipótese de que parte do Li^+ adicionado estava no interior da estrutura cristalina e, ao aumentar a quantidade de íons de Li^+ ocorreria a nucleação de uma nova fase devido a estrutura estar saturada. A partir da amostra 5% Li^+ , o limite de solubilidade fora ultrapassado e ocorreu a nucleação da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$.

A Figura 32.b. apresenta o parâmetro “b”, onde pode ser observado um aumento neste parâmetro o qual pode ser associado a presença de lítio. Já na Figura 32.c. é apresentado os valores para o parâmetro “c” onde não se observou uma correlação significativa entre amostra pura e dopadas.

Nas Figuras 32.d. e 32.e. observam-se os parâmetros “ β ” e o volume da célula unitária, respectivamente. Analisando-as, é possível notar que as amostras dopadas apresentaram um incremento em seu valor (praticamente constante entre si) quando comparada a amostra pura, o que corrobora com o encontrado para os parâmetros “a” e “b”.

O incremento de tais parâmetros é uma contradição ao proposto pelo trabalho: realizar uma dopagem substitucional. Como o íon Li^+ é menor que o Na^+ , em uma dopagem substitucional o esperado seria menores valores para os parâmetros “a” e “b” e no volume da célula unitária. Entretanto, esse incremento pode ser relativo a uma dopagem intersticial, onde o lítio adentrou sítios intersticiais no interior da estrutura cristalina. Não obstante, a presença destas impurezas intersticiais pode contribuir para a condutividade elétrica, devido um possível aumento na quantidade de portadores de carga.

Figura 32 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nas concentrações de dopagem as quais a fase se fez presente.

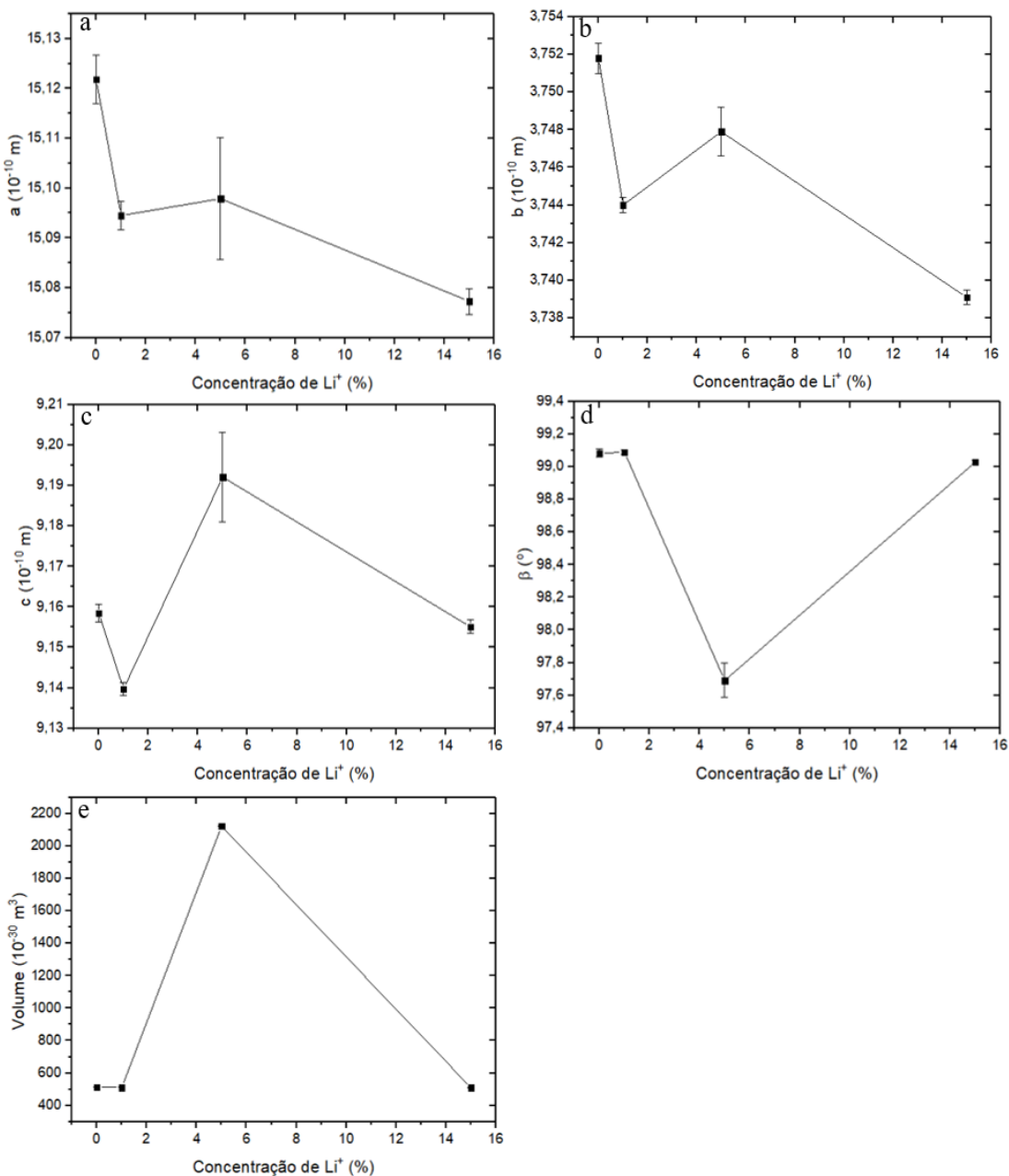


Fonte: Autor (2019).

Analisando a Figura 33 não se observa grande diferença entre os parâmetros e o volume da célula unitária da amostra pura (0% Li^+) com as amostras dopadas (1, 5 e 15% Li^+). Entretanto o leve decréscimo dos parâmetros “a” e “b” podem ser consequência de um lítio estrutural. Conquanto, devido à pouca fração de massa presente desta fase (se trata de uma fase secundária) e

a pouca diferença entre os valores logrados para cada amostra, uma abordagem mais conclusiva fica comprometida.

Figura 33 - Parâmetros de rede e volume da célula unitária para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nas concentrações de dopagem as quais a fase se fez presente.



Fonte: Autor (2019).

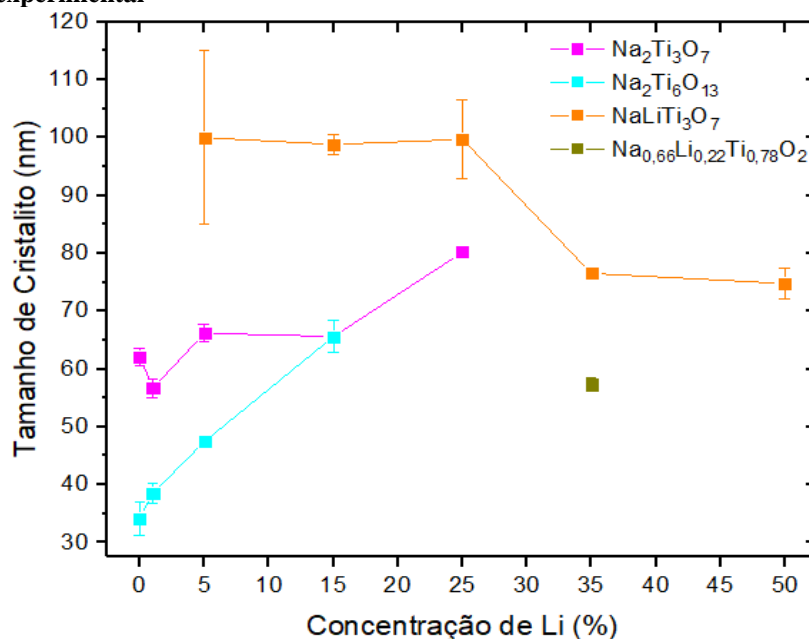
Utilizando a equação de Scherrer foi calculado o tamanho médio de cristalito para cada fase (Tabelas 7 e 8) em todas as condições experimentais. Para este cálculo, primeiramente, realizou-se

a deconvolução de fases a partir do difratograma calculado (apresentado na Figura 30). Em seguida, selecionou-se e utilizou-se dos 5 picos mais intensos para cada fase.

O gráfico da Figura 34 apresenta o tamanho de cristalito médio para cada fase em cada condição experimental. Analisando, primeiramente, o trititanato de sódio nota-se que entre a amostra pura (0% Li^+) até a condição de 15% Li^+ o tamanho de cristalito pouco mudou. Já na amostra 25% Li^+ o tamanho médio de cristalito apresentou um valor mais elevado. Fato este que pode estar associado a presença de lítio. Em maiores concentrações de lítio os picos ficaram menos alargados, o que corrobora com a abordagem realizada no tópico 5.1.1. Na fase hexatitanato de sódio observa-se um comportamento parecido, o tamanho médio de cristalito aumenta com o acréscimo do conteúdo de lítio.

Já para a fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, entre 5 e 25 % Li^+ o tamanho médio de cristalito manteve-se praticamente constante, já para as condições experimentais onde obteve-se apenas titanatos de sódio lítio (35 e 50% Li^+) o tamanho médio de cristalito apresentou um decréscimo. O que pode ser devido que para ambas as amostras a fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ apresentar-se acima de 90% em fração de massa, realçando a eficiência na síntese deste titanato de sódio lítio, o que não aconteceu para as demais amostras, onde foi logrado uma mistura entre titanatos de sódio e titanatos de sódio lítio.

Figura 34 - Tamanho de cristalito médio para cada fase em cada condição experimental

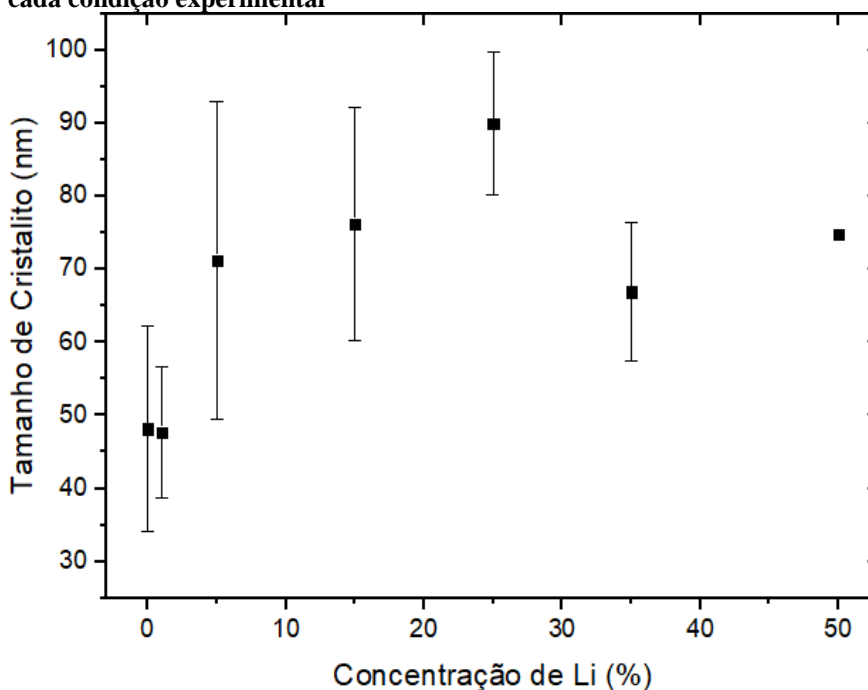


Fonte: Autor (2019).

5.2. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

A partir dos resultados obtidos com a utilização do método de Scherrer, conforme o discutido acima, calculou-se a média entre os tamanhos de cristalitos obtidos em cada condição experimental e obteve-se os valores apresentados no gráfico da Figura 35. Os altos desvios padrões para as médias calculadas (acima de 10% do valor da média para todas as condições experimentais, a exceção da amostra 50% Li^+ , pois fora considerado apenas uma fase em seu refinamento) impossibilitaram análises conclusivas entre a correlação tamanho de partícula e conteúdo de lítio.

Figura 35 - Tamanho de cristalito médio a partir do método de Scherrer para cada condição experimental



Fonte: Autor (2019).

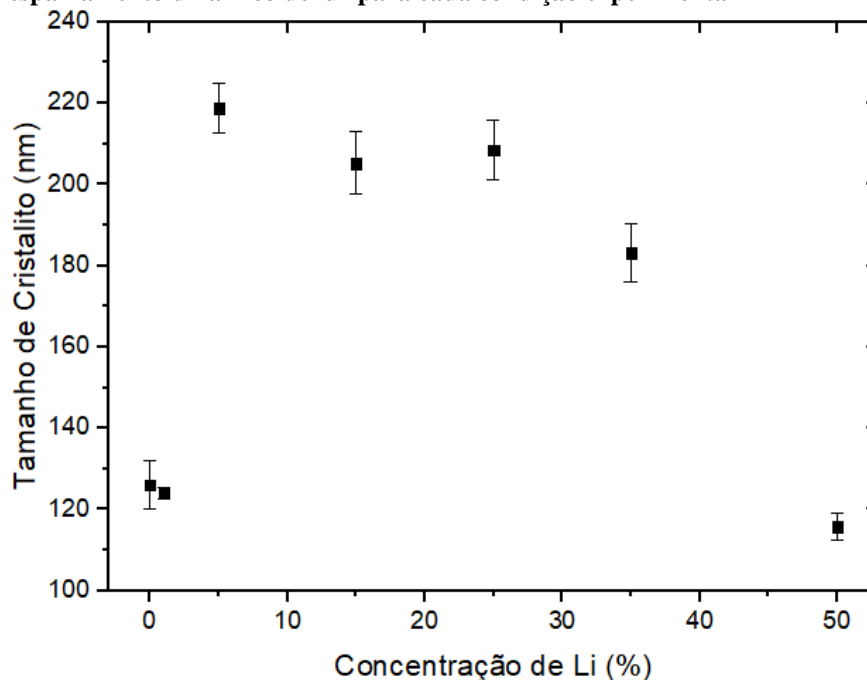
A fim de buscar valores quantitativos para a análise de tamanho de partícula adotou-se a caracterização via espalhamento dinâmico de luz. Para realizá-la fora centrifugado o material obtido pós síntese via micro-ondas a uma rotação de 11.000 rpm a fim de sedimentar as partículas mais grossas e ter um material menos agregado em suspensão para subsequente análise.

O gráfico da Figura 36 apresenta estes valores, onde é possível notar um desvio padrão menor ou igual a 5% do valor da média para todas as condições experimentais. Entretanto, ainda assim as amostras indicavam sinais de agregados, tendo os primeiros picos aparecendo por volta de algumas dezenas de nanômetros. Sendo assim outra metodologia de preparação da amostra

(como agitar com ultrassom na hora da medida) seria necessário para verificar se o evento foi devido a agregação ou o próprio tamanho de partícula.

Analisando a Figura 36 é possível notar que para as amostras 0% Li⁺ e 1% Li⁺ o tamanho de partícula médio pouco mudou. Para as amostras de 5% Li⁺ a 25% Li⁺ o valor médio aumentou (porém manteve-se praticamente constante entre si). Já para as amostras 35 e 50% Li⁺ o valor médio teve um decréscimo, isso pode ser devido à alta fração da fase NaLiTi₃O₇ presente nas amostras, o que corrobora com a discussão realizada no tópico **5.1.2.1**.

Figura 36 - Tamanho de cristalito médio a partir da caracterização via espalhamento dinâmico de luz para cada condição experimental



Fonte: Autor (2019).

5.3. ANÁLISE TÉRMICA

A Figura 37 apresenta os termogramas das amostras pós-síntese. Nos difratogramas são reportados os resultados de termogravimetria (Tg), a esquerda, e de análise térmica diferencial (DTA), a direita. Ressaltando o intervalo de temperatura entre 200 a 1000°C, região onde ocorrem eventos pertinentes ao presente trabalho. Os picos exotérmicos são os representados para cima.

Analisando a Figura 37.a., 0% Li⁺, nota-se uma perda de massa até cerca de 625 °C o qual está relacionada a alguns picos no DTA, tais eventos foram atribuídos a possíveis reações de degradação de compostos orgânicos, evaporação de água estrutural e, em cerca de 600 °C, atribuiu-se a este pico o evento: nucleação da fase Na₂Ti₃O₇ [3,37]. Já para o pico em temperaturas ao redor de 800 °C pode estar associado a dois eventos: completa formação da fase Na₂Ti₃O₇ ou a formação da fase secundária Na₂Ti₆O₁₃[2]. Tal resultado corrobora com o DRX para a amostra 0% Li⁺ tratada termicamente (800 °C por 1h), onde logrou-se as fases Na₂Ti₃O₇ e Na₂Ti₆O₁₃ na quantidade de 84 e 16%, respectivamente.

Para a amostra 1% Li⁺, Figura 37.b., nota-se que o pico em torno de 450 °C se tornou mais intenso, o que é razoável, já que esta amostra foi dopada com acetato de lítio, aumentando assim a quantidade de compostos orgânicos e, conseqüentemente, a possível degradação destes compostos. Nota-se, ainda, o pico referente a possível formação da fase secundária mais intenso. O que corrobora com o resultado obtido via DRX, onde logrou-se que 30% da amostra é referente a fase Na₂Ti₆O₁₃, uma maior quantidade em relação a amostra 0% Li⁺.

Na amostra 5% Li⁺, Figura 37.c., verifica-se a presença de um pico alargado em torno de 450 °C. Tal pico fora associado ao evento: nucleação da fase NaLiTi₃O₇. O alargamento deste pico pode ser atribuído a baixa presença desta fase na amostra (11% de fração mássica). É possível observar, também, que o pico em torno de 800 °C apresenta-se mais alargado e menos intenso em comparação com as amostras anteriores (0 e 1% Li⁺), o que é atribuído a baixa presença da fase Na₂Ti₆O₁₃ na amostra (7% de fração mássica).

Na amostra 15% Li⁺, Figura 37.d., nota-se que o pico referente a nucleação da fase NaLiTi₃O₇ apresenta-se mais bem definido em relação a amostra 5% Li⁺. A amostra 25% Li⁺, Figura 37.e., apresenta um comportamento semelhante a 15% Li⁺, porém o pico referente a nucleação da fase NaLiTi₃O₇ apresenta-se ainda mais intenso. O que é coerente com o resultado

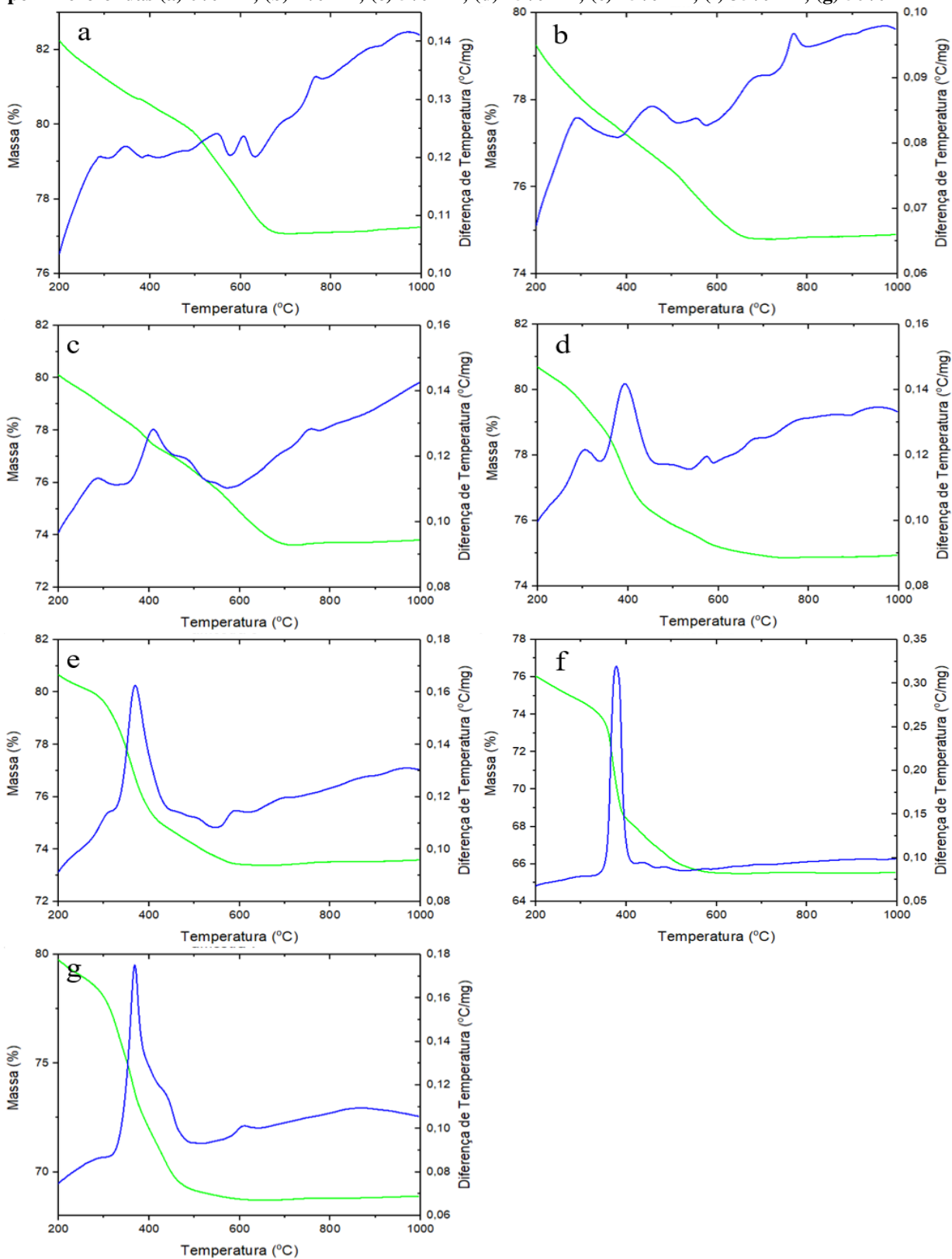
obtido via DRX, uma vez que a amostra 15% Li^+ apresenta 33% de fração mássica da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ enquanto que a amostra 25% Li^+ apresenta 60% de fração mássica desta fase.

Na Figura 37.f. são apresentados os resultados para a amostra 35% Li^+ , onde nota-se um pico bem intenso (em torno de 400 °C) associado a nucleação da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$. Não são observados picos em torno de 600 °C, tampouco em torno de 800°C. Esta amostra foi a única que não apresentou titanatos monoclinicos, logo a ausência destes picos corrobora com os resultados obtidos via DRX e com a associação da nucleação das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ com tais picos.

Na amostra 50% Li^+ , Figura 37.g., é observado um comportamento semelhante ao apresentado pela amostra 35% Li^+ , entretanto nota-se um sinal em torno de 600 °C. Este pico pode estar associado a nucleação da fase monoclinica $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$.

Até a escrita desta monografia não fora encontrado caracterizações de DTA para a fase $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$. Sendo assim, baseado nos resultados encontrados via DRX e em análises comparativas entre as amostras (descritas acima) acredita-se que a nucleação de tal fase ocorra em temperaturas ao redor de 600 °C. Quanto a fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ também não fora encontrado referências que reportem sua caracterização térmica quando obtida via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. Contudo, a referência [25] sintetizou $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ via sol-gel e logrou, utilizando DTA, a formação da fase em torno de 600 °C. Levando em consideração que o método de síntese pode ter uma influência sobre as propriedades dos materiais [40] e baseando nos resultados encontrados via DRX, além de análises comparativas entre as amostras (descritas acima), associa-se a nucleação da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ com os picos que ocorrem em torno de 400 °C, observados nas Figuras 37.c. até 37.g.

Figura 37. Termogramas (TG em verde e DTA em azul) para as amostras após síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (a) 0% Li⁺; (b) 1% Li⁺; (c) 5% Li⁺; (d) 15% Li⁺; (e) 25% Li⁺; (f) 35% Li⁺; (g) 50% Li⁺

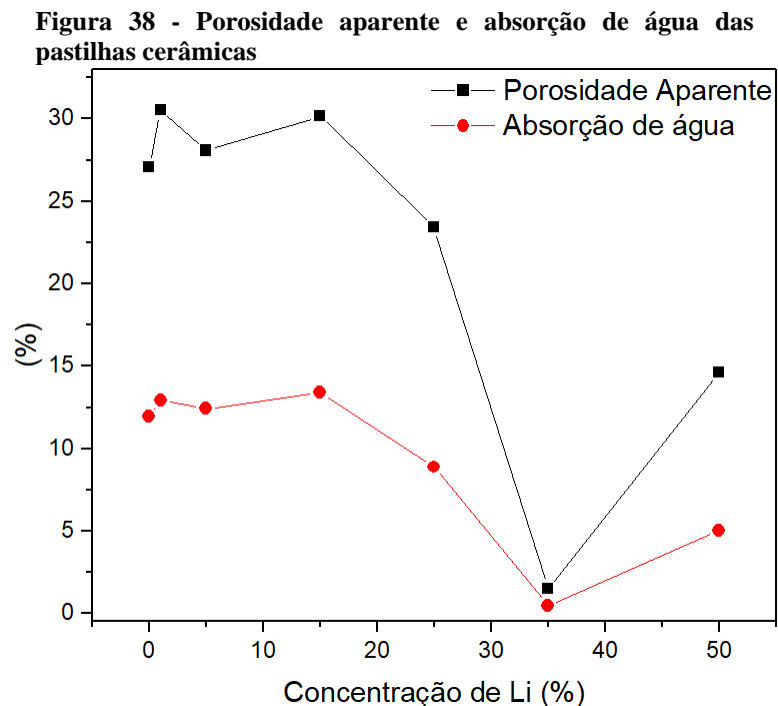


Fonte: Autor (2019).

5.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DAS AMOSTRAS

A partir do método de Arquimedes foram estimadas a porosidade das amostras cerâmicas, assim como sua densidade aparente. Estes fatores podem influenciar na condutividade elétrica dos materiais [32].

Ao deixar as cerâmicas imersas em água, os poros superficiais e interconectados são preenchidos, devido ao fenômeno da capilaridade, sendo possível mensurar a porcentagem de água absorvida pelo material e, conseqüentemente, sua porosidade aparente. A Figura 38 apresenta a porosidade e a absorção de água em função da concentração para cada amostra estudada. Nota-se que entre 0 e 15% Li^+ as variáveis não demonstraram uma correlação, entretanto para maiores concentrações de lítio, o material ficou menos poroso. Para a amostra 35% Li^+ o material apresenta uma menor porosidade. Este fenômeno que pode ser atribuído a presença de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, de fato, observa-se que as amostras que apresentaram maiores quantidades dessa fase ficaram menos porosas do que as amostras que apresentam maiores quantidades de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Segundo PAL et al. (2010), uma característica dos titanatos de sódio são sua alta porosidade, resultado este que corrobora com as análises de DRX, uma vez que quanto maior a concentração de lítio, menor a quantidade da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [5].



Fonte: Autor (2019).

A partir do resultado de porosidade, foi utilizada a ferramenta estatística análise de correlação [56] para calcular a relação entre as variáveis estudadas. O coeficiente de correlação Pearson, r , calculado foi igual a - 0,76. O sinal negativo corresponde a uma correlação inversa, e o valor (0,76) corresponde a uma correlação forte. Com base no teste estatístico realizado, pode-se afirmar que o aumento da porosidade na pastilha cerâmica é inversamente proporcional ao aumento do conteúdo de lítio.

A densidade aparente calculada para as cerâmicas está apresentada na Tabela 10, utilizando a ferramenta estatística de correlação Pearson, foi encontrado um valor de $r = 0,83$. Isto significa que existe uma correlação forte e diretamente proporcional entre a densidade aparente e a concentração de lítio. Logo, pode-se afirmar que a densificação da cerâmica aumenta com o aumento do conteúdo de lítio.

Tabela 10 - Valores calculados para cada pastilha cerâmica

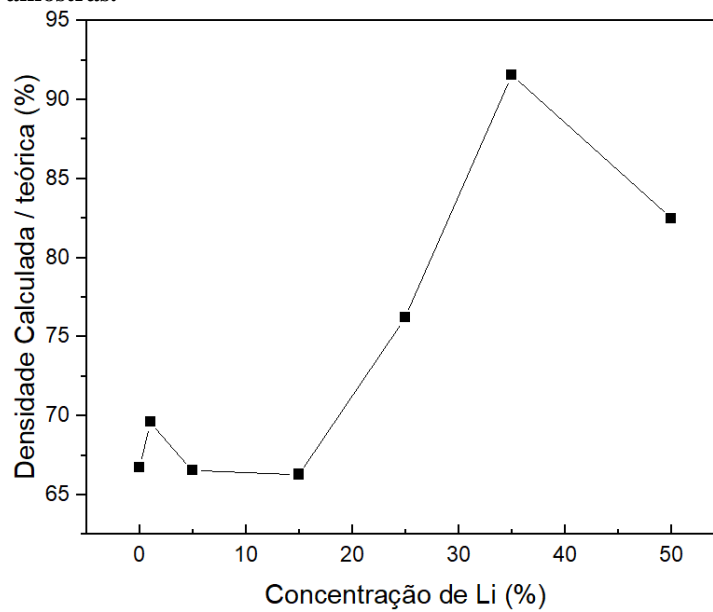
% Li	Absorção de água (% massa)	Porosidade Aparente (% volume)	Densidade Aparente (g/cm ³)
0	11,94	27,09	2,27
1	12,90	30,56	2,37
5	12,42	28,09	2,26
15	13,38	30,17	2,25
25	8,88	23,43	2,64
35	0,47	1,51	3,22
50	5,05	14,65	2,90

Fonte: Autor (2019).

A densidade teórica mensurada (segundo os cartões JCPDS N° 01-072-0148 e 00-052-0690) é 3,4 g/cm³ para o Na₂Ti₃O₇ e 3,52 g/cm³ para o NaLiTi₃O₇. A fim de comparar os valores calculados nas amostras com os reportados na literatura, adotou-se como referência a densidade teórica do Na₂Ti₃O₇ para as amostras 0, 1, 5 e 15% Li⁺ e a densidade teórica do NaLiTi₃O₇ para as amostras 35 e 50% Li⁺. Já para a amostra 25% Li⁺ adotou-se a média entre as densidades teóricas do NaTi₃O₇ e do NaLiTi₃O₇ (devido apresentar fração mássica de 40 e 60%, respectivamente). Com isso, obteve-se o gráfico da Figura 39, onde é possível observar o aumento na densificação nas cerâmicas em função do aumento do conteúdo de lítio. A amostra 35% Li⁺ obteve densidade relativa a 92% da densidade do NaLiTi₃O₇, levando em consideração que a amostra possui, ainda que baixa, porosidade e traços de uma fase secundária (6%). Este resultado está de acordo com o que foi visto por DRX, no qual esta amostra apresenta 94% de fração mássica de NaLiTi₃O₇. Por

outro lado, o mesmo poderia ser afirmado a respeito da amostra com 0% Li, entretanto a densidade é de apenas 67% da densidade do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, o que pode ser atribuído a alta porosidade apresentada pela pastilha cerâmica.

Figura 39 – Razão da densidade calculada pela teórica para as amostras.

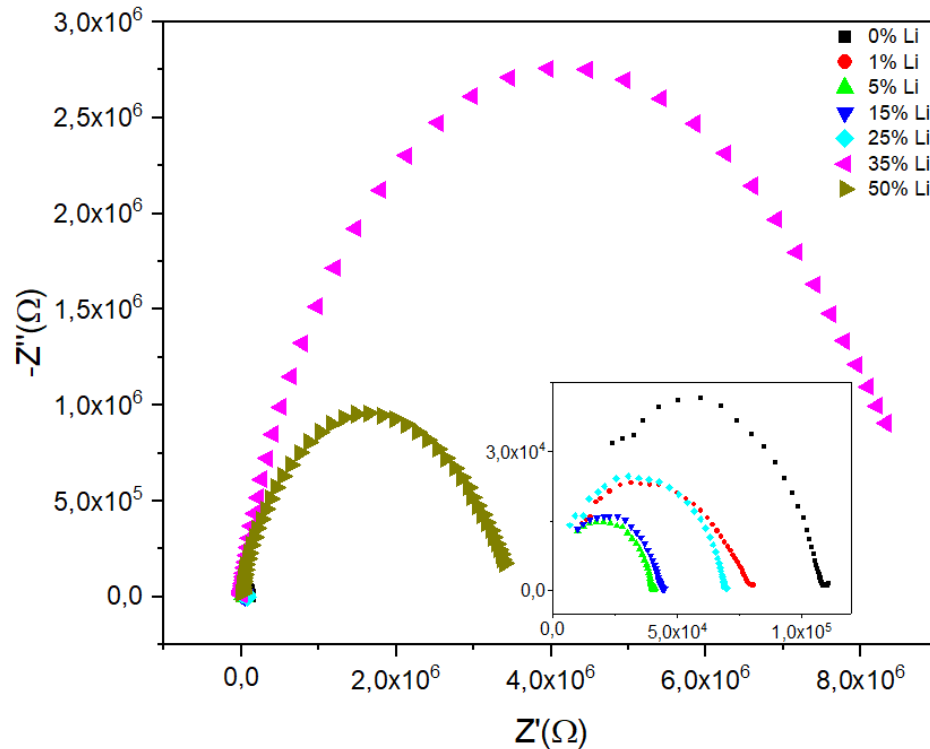


Fonte: Autor (2019).

5.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

A partir da medida de impedância complexa pode ser gerado um gráfico relacionando $-Z''$ vs Z' para cada amostra produzida. Esse comportamento geralmente leva a formação de um semicírculo em condutores iônicos, no qual temos a resposta para baixa frequência na parte direita (resposta da região de fronteira de grão) e altas frequências (resposta do grão) na parte esquerda do gráfico. Por outra parte o diâmetro do semicírculo formado pode ser considerado proporcional a resistência total do material uma vez que corresponde a soma das contribuições de grão e fronteira de grão. Na Figura 40 são apresentadas as curvas correspondentes a cada uma das amostras. Chama-se atenção que as amostras de 35 e 50% Li^+ apresentam resistência muito maiores que as outras amostras. Para uma melhor visualização um gráfico auxiliar foi inserido referente as demais amostras. Analisando a amostra pura (0% Li^+) é possível lograr a resistência total do material como da ordem de $10^5 \Omega$. Ao aumentar a concentração de lítio para 1 e 5% a resistência caiu para a ordem de $10^4 \Omega$. Esta diminuição na resistência do material pode estar relacionada ao fato de o lítio estar solubilizado na fase de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e como o lítio possui uma maior capacidade de se difundir que o sódio, ele pode estar contribuindo com a condução iônica. Já no caso da amostra 5% Li^+ , conforme o reportado via DRX, o lítio adicionado induz o início de uma mudança estrutural. Neste caso, parte do lítio adicionado na síntese do material pode, ainda, estar dentro da estrutura do titanato de sódio, de forma a coexistir, ou substituir, o sódio nas lamelas ou túneis entre os octaedros de TiO_6 . Para a amostra 15% Li^+ o comportamento do semicírculo é praticamente o mesmo que o apresentado para 5% Li^+ . Já para a amostra 25% Li^+ , a resistência elétrica começa a crescer (porém possuindo ainda resistências menores que a amostra 0% Li^+). Para as amostras 35 e 50% Li^+ , a resistência apresentada cresce duas ordens de grandeza ($10^6 \Omega$) quando comparado com as outras amostras estudadas. Especificamente a amostra 35% Li^+ possui a maior resistência total, o que pode ser devido à grande quantidade da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, 94% de fração mássica, uma vez que esta fase apresenta valores de resistividade maiores que o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Na amostra 50% Li^+ apesar de ter sido lograda principalmente como $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, possui também picos com intensidades relativamente altas referentes a uma fase monoclinica de titanato de sódio lítio que pode estar contribuindo com a condutividade desta amostra.

Figura 40 - Impedância complexa vs real para as pastilhas cerâmicas estudadas, a temperatura ambiente



Fonte: Autor (2019).

De modo geral, a estrutura cristalina de condutores iônicos está determinada por caminhos de percolação ou caminhos de condução que dependem de diferentes fatores, entre eles tamanho de partícula, tipo de material, método de obtenção, tipo de fronteiras, etc [3,32]. Comumente, a densidade de portadores de carga nestes materiais é constante. O processo condutivo pode ser consequência de saltos de longo alcance através de esses caminhos ou sobre *cluster* interligados. As condições de preparo das amostras e dopagem tem uma grande influência sobre o mecanismo de condução. Durante o processamento, são criados os chamados caminhos de condução que podem ser: longos, favorecendo o processo condutivo; ou de curto alcance, dificultando o processo condutivo [3,31].

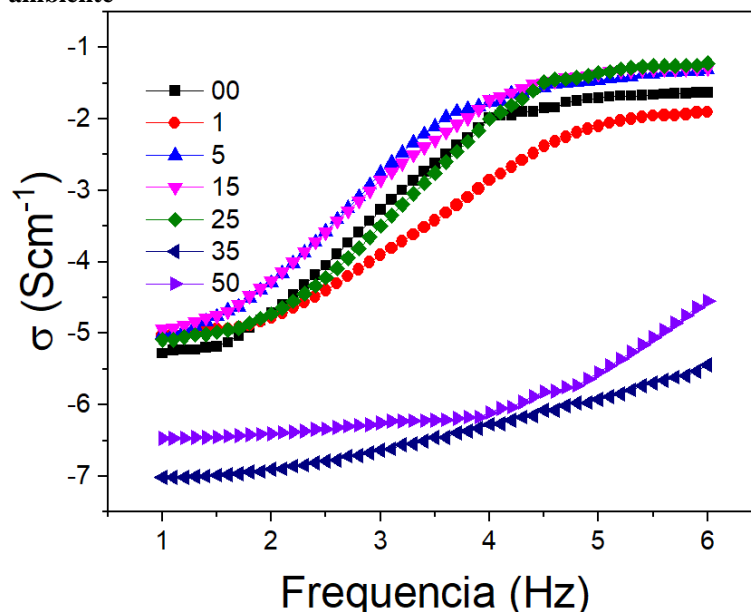
Na região de baixas frequências σ_{ac} é independente da frequência e conhecida como condutividade de DC (σ_{dc}). A partir de um valor de frequência crítica acontece um processo de dispersão visualizado como um incremento nos valores de σ_{ac} . Em alguns materiais um segundo patamar é logrado na região das altas frequências, e corresponde a resposta do grão. [20,45]

Na Figura 41 é representado o comportamento da parte real da condutividade de AC como função da frequência para as diferentes amostras. Todas as amostras apresentam comportamentos

similares e típicos aos reportados na literatura para este tipo de materiais. É válido destacar que a região de independência com a frequência (σ_{dc}), para o intervalo de frequências utilizado, todas as amostras apresentam um patamar. Em sentido geral, ressalta-se que as amostras entre 0 e 15% Li^+ apresentam comportamentos e valores muito similares de condutividade dc.

O decréscimo dos valores de condutividade dc das amostras 35 e 50% Li^+ , pode ser justificado pela transição de fase estrutural que acontece nestas amostras. No caso da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$, tem sido reportado na literatura que ela apresenta altos valores de resistividade elétrica o que resulta em baixos valores de condutividade dc [23]. No entanto os valores obtidos neste trabalho são superiores aos obtidos em outros trabalhos [30,39].

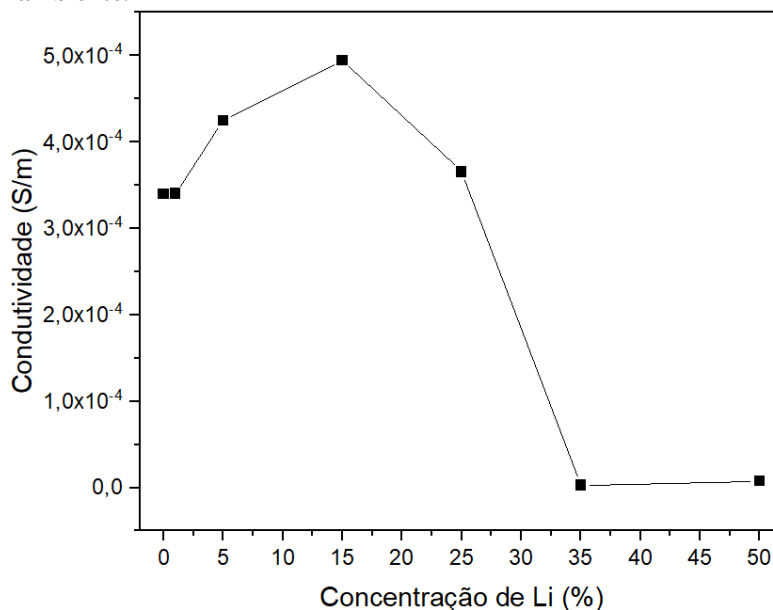
Figura 41 - Relação da condutividade de AC como função da frequência para diferentes tipos de dopantes em temperatura ambiente



Fonte: Autor (2019).

Levando em consideração o fator de forma de cada pastilha cerâmica, foi calculada a resistividade e, então, a condutividade, demonstrada por meio do gráfico da Figura 42. Os resultados obtidos foram equivalentes aos logrados para condutividade dc. Sendo possível notar o crescimento da condutividade até 15% Li^+ seguido por uma diminuição a partir dessa concentração. Utilizando o Coeficiente de Correlação Pearson, calcula-se um $r = -0,78$; o que significa que existe uma correlação forte e inversamente proporcional; ou seja, com base no teste estatístico realizado, pode-se afirmar que a condutividade é inversamente proporcional ao aumento do conteúdo de lítio.

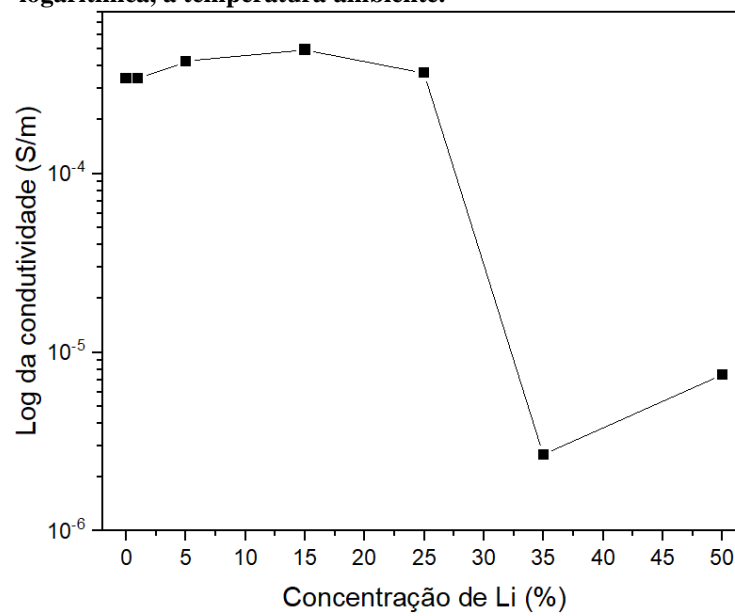
Figura 42 - Condutividade das pastilhas cerâmicas, a temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2019).

O acréscimo na condutividade para baixas concentrações de lítio não é algo muito expressivo, apesar de um aumento numérico, a ordem de grandeza permanece a mesma; já para concentrações acima de 25% Li^+ a mudança na condutividade é expressiva, a fim de uma melhor visualização deste comportamento, plotou-se um gráfico onde a condutividade está expressa em escala logarítmica (a fim de visualizar pontos distantes entre si), Figura 43. Sendo possível notar um comportamento praticamente constante para concentrações até 25% Li^+ , seguido por um decaimento até a concentração de 35% Li^+ (ponto de menor condutividade), o que é razoável ao comparar com as outras técnicas experimentais, devido à alta fração mássica da fase $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ entre todas as condições experimentais e, segundo a referência [30], esta fase apresenta condutividades da ordem de 10^{-12} a 10^{-14} S/m, enquanto que, segundo a referência [2], pode-se obter entre 10^{-4} a 10^{-9} S/m para o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Para o ponto de 50% Li^+ a condutividade volta a crescer, o que pode estar relacionado a presença de uma fase de titanato de sódio lítio que é isoestrutural com o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. [2,30]

Figura 43 - Condutividade das pastilhas cerâmicas em escala logarítmica, a temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2019).

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou a viabilidade de sintetizar titanatos de sódio dopados com lítio via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, mostrando que a adição do conteúdo de lítio pode levar, ou não, a mudanças estruturais, dependendo da concentração adicionada. Os materiais obtidos tiveram um tamanho de partícula médio, calculado pelo método de Scherrer, variando entre 34 ± 3 e 100 ± 15 nm, dependendo da quantidade de lítio adicionada. Utilizando o espalhamento dinâmico de luz, os tamanhos ficaram entre 116 ± 3 e 219 ± 6 nm, devido a possível aglomeração das nanopartículas.

Quanto a densificação, as cerâmicas com menores concentrações de lítio (0 e 1% Li^+) apresentaram maior porosidade. O que foi associado a presença e quantidade das fases presentes em cada amostra, maior quantidade de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ favoreceu a densificação.

Quanto a condutividade total, os materiais sintetizados apresentaram condutividades entre as ordens de grandeza de 10^{-4} a 10^{-6} S/m, sendo essa variação influenciada pelo conteúdo de lítio adicionado. Valores este que colocam todos os materiais sintetizados como possíveis materiais para uso em eletrólitos de estado sólido.

Obteve-se, ainda, amostras com a fase majoritária de $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ (25, 35 e 50% Li^+) e com pouca presença de fases secundárias (35 e 50% Li^+), mostrando a viabilidade de sintetizar este material via método hidrotermal assistido por micro-ondas. Para tal material obteve-se condutividades da ordem de 10^{-6} S/m, enquanto que a literatura comumente o classifica entre as ordens de 10^{-12} a 10^{-14} S/m.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Realizar medidas *in situ*, segundo DYNAROWSKA et al. (2017), o histórico térmico dos titanatos de sódio, assim como a temperatura de serviço, possuem uma influência na condutividade do material. Sendo assim, um estudo da condutividade das amostras com variação de temperatura (dentro da faixa de operação de uma bateria) é pertinente.
- Realizar um estudo a respeito da densificação das pastilhas cerâmicas, estudando os parâmetros de sinterização e moldagem, visando pastilhas menos porosas, uma vez que pastilhas pouco densas podem influenciar o valor de condutividade mensurado.
- Refinar o estudo em concentrações entre 0 e 5% de Lítio, para estas concentrações, espera-se que o lítio adicionado entre em solução sólida com o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, ou com a fase secundária $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Como ambas as estruturas monoclinicas possuem maiores valores de condutividade que a ortorrômbica $\text{NaLiTi}_3\text{O}_7$ e o lítio possui uma maior habilidade de difusão iônica que o sódio, pode ser que a presença do conteúdo de lítio corrobore para um acréscimo na condutividade total do material.
- Variar parâmetros de síntese no micro-ondas. Nas sínteses de maiores concentrações de lítio obteve-se um comportamento cristalino após síntese no micro-ondas (Figura 25), pode ser que uma maior exposição sob a energia fornecida pelas micro-ondas leve a um comportamento semicristalino (como o apresentado pelas amostras com baixa concentração de lítio) e, então, estudar se este evento influencia, ou não, na condutividade do material.
- Sintetizar, via micro-ondas, um titanato de sódio-lítio com a fase monoclinica $\text{Na}_{0,69}\text{Li}_{0,40}\text{Ti}_{3,73}\text{O}_8$ como majoritária, o moldar em pastilha cerâmica e caracterizar sua condutividade total, até a escrita deste trabalho foram encontrados poucos trabalhos que reportem este material e nenhum tratando de sua síntese via micro-ondas seguido por sua caracterização elétrica na forma de pastilha cerâmica.
- Extrapolar a metodologia de síntese para outras rotas de síntese, como a sono química, afim de realizar um estudo comparativo entre diferentes formas de se obter o mesmo material.

8. REFERÊNCIAS

- [1] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, Lithium-ion batteries. A look into the future, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3287–3295. doi:10.1039/c1ee01388b.
- [2] M. Dynarowska, J. Kotwiński, M. Leszczynska, M. Marzantowicz, F. Krok, Ionic conductivity and structural properties of Na₂Ti₃O₇ anode material, *Solid State Ionics.* (2017) 35–42. doi:10.1021/cm202076g.
- [3] Y. Leyet, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, R.F.B. de Souza, W.R. Brito, L. Aguilera, L.A. Pocrifka, R. Peña-Garcia, E. Padrón-Hernández, J. de la Cruz Pérez, Synthesis of Na₂Ti₃O₇ nanoparticles by sonochemical method for solid state electrolyte applications, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1315–1319. doi:10.1007/s10008-017-3697-x.
- [4] O. Cech, K. Castkova, L. Chladil, P. Dohnal, P. Cudek, J. Libich, P. Vanysek, Synthesis and characterization of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries, *J. Energy Storage.* 14 (2017) 391–398. doi:10.1016/j.est.2017.07.008.
- [5] D. Pal, R.K. Pal, J.L. Pandey, S.H. Abdi, A.K. Agnihotri, Bulk ac conductivity studies of lithium substituted layered sodium trititanates (Na₂Ti₃O₇), *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21 (2010) 1181–1185. doi:10.1007/s10854-009-0043-9.
- [6] M. Sun, Y. Jiang, J. Ni, L. Li, Application of materials based on group VB elements in sodium-ion batteries: A review, *J. Mater. Sci. Technol.* 34 (2018) 1969–1976. doi:10.1016/j.jmst.2018.04.007.
- [7] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources.* 195 (2010) 2419–2430. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [8] M. Zukalová, B. Pitňa Lásková, K. Mocek, A. Zukal, M. Bouša, L. Kavan, Electrochemical performance of sol-gel-made Na₂Ti₃O₇ anode material for Na-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 2545–2552. doi:10.1007/s10008-018-3958-3.
- [9] B.A. Bregadiolli, S.L. Fernandes, C.F. de O. Graeff, Easy and Fast Preparation of TiO₂ - based Nanostructures Using Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis, *Mater. Res.* 20 (2017) 912–919. doi:10.1590/1980-5373-mr-2016-0684.
- [10] M. Moazeni, H. Hajipour, M. Askari, M. Nusheh, Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents, *Mater. Res. Bull.* 61 (2015) 70–75. doi:10.1016/j.materresbull.2014.09.069.
- [11] S.H. Cho, H.H. Nguyen, G. Gyawali, T. Sekino, B. Joshi, S.H. Kim, Y.H. Jo, T.H. Kim, S.W. Lee, Effect of microwave-assisted hydrothermal process parameters on formation of different TiO₂ nanostructures, *Catal. Today.* (2015) 1–7. doi:10.1016/j.cattod.2015.10.001.
- [12] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7904–7929. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [13] L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, Y. Lu, Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702657–1702657.

doi:10.1002/aenm.201702657.

- [14] J. Xia, H. Zhao, W.K. Pang, Z. Yin, B. Zhou, G. He, Z. Guo, Y. Du, Lanthanide doping induced electrochemical enhancement of Na₂Ti₃O₇ anodes for sodium-ion batteries, *Chem. Sci.* 9 (2018) 3421–3425. doi:10.1039/c7sc05185a.
- [15] Z. Chen, L. Lu, Y. Gao, Q. Zhang, C. Zhang, C. Sun, X. Chen, Effects of F-Doping on the Electrochemical Performance of Na₂Ti₃O₇ as an Anode for Sodium-Ion Batteries, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 2206. doi:10.3390/ma11112206.
- [16] H. Pan, X. Lu, X. Yu, Y.-S. Hu, H. Li, X.-Q. Yang, L. Chen, Sodium Storage and Transport Properties in Layered Na₂Ti₃O₇ for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1186–1194. doi:10.1002/aenm.201300139.
- [17] C. Wu, W. Hua, Z. Zhang, B. Zhong, Z. Yang, G. Feng, W. Xiang, Z. Wu, X. Guo, Design and Synthesis of Layered Na₂Ti₃O₇ and Tunnel Na₂Ti₆O₁₃ Hybrid Structures with Enhanced Electrochemical Behavior for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Sci.* 5 (2018). doi:10.1002/advs.201800519.
- [18] O. Cech, P. Vanysek, L. Chladil, K. Castkova, Mixed Sodium Titanate as an Anode for Sodium-Ion Battery, 17th Int. Conf. Adv. Batter. Accumulators Fuel Cells (Abaf 2016). 74 (2016) 331–337. doi:10.1149/07401.0331ecst.
- [19] Y. Xu, D. Bauer, M. Lübke, T.E. Ashton, Y. Zong, J.A. Darr, High-power sodium titanate anodes; a comparison of lithium vs sodium-ion batteries, *J. Power Sources*. 408 (2018) 28–37. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.10.038.
- [20] N.G. Fagundes, F.X. Nobre, L.A.L. Basilio, A.D. Melo, B. Bandeira, J.C.C. Sales, J.C.S. Andrade, J. Anglada-Rivera, L. Aguilera, J. Pérez de la Cruz, Y. Leyet, Novel and simple way to synthesize Na₂Ti₆O₁₃ nanoparticles by sonochemical method, *Solid State Sci.* 88 (2019) 63–66. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.11.014.
- [21] C.P. Sandhya, B. John, C. Gouri, Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: A review, *Ionics (Kiel)*. 20 (2014) 601–620. doi:10.1007/s11581-014-1113-4.
- [22] M. Lao, X. Lin, P. Li, L. Shao, K. Wu, M. Shui, N. Long, Y. Ren, J. Shu, Preparation and electrochemical characterization of Li_{2+x}Na_{2-x}Ti₆O₁₄ (0 ≤ x ≤ 0.2) as anode materials for lithium-ion batteries, *Ceram. Int.* 41 (2015) 2900–2907. doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.115.
- [23] S. Ghosh, Y. Kee, S. Okada, P. Barpanda, Energy-savvy solid-state and sonochemical synthesis of lithium sodium titanate as an anode active material for Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 296 (2015) 276–281. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.07.057.
- [24] K. Wu, J. Shu, X. Lin, L. Shao, P. Li, M. Shui, M. Lao, N. Long, D. Wang, Phase composition and electrochemical performance of sodium lithium titanates as anode materials for lithium rechargeable batteries, *J. Power Sources*. 275 (2015) 419–428. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.11.037.
- [25] S.Y. Yin, L. Song, X.Y. Wang, Y.H. Huang, K.L. Zhang, Y.X. Zhang, Reversible lithium storage in Na₂Li₂Ti₆O₁₄ as anode for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1251–1254. doi:10.1016/j.elecom.2009.04.013.

- [26] T.F. Yi, S.Y. Yang, X.Y. Li, J.H. Yao, Y.R. Zhu, R.S. Zhu, Sub-micrometric $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) spinel as anode material exhibiting high rate capability, *J. Power Sources*. 246 (2014) 505–511. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.005.
- [27] S.Y. Yin, C.Q. Feng, S.J. Wu, H.L. Liu, B.Q. Ke, K.L. Zhang, D.H. Chen, Molten salt synthesis of sodium lithium titanium oxide anode material for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.* 642 (2015) 1–6. doi:10.1016/j.jallcom.2015.04.113.
- [28] M. Lao, P. Li, X. Lin, L. Shao, M. Shui, N. Long, D. Wang, J. Shu, Enhanced lithium storage property of Na-doped $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ anode materials for secondary lithium-ion batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 41999–42008. doi:10.1039/c5ra04427h.
- [29] J. Shu, K. Wu, P. Wang, P. Li, X. Lin, L. Shao, M. Shui, N. Long, D. Wang, Lithiation and delithiation behavior of sodium lithium titanate anode, *Electrochim. Acta.* 173 (2015) 595–606. doi:10.1016/j.electacta.2015.05.106.
- [30] T.F. Yi, Y.R. Zhu, W. Tao, S. Luo, Y. Xie, X.F. Li, Recent advances in the research of $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ ($M = 2\text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 399 (2018) 26–41. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.07.086.
- [31] J. Callister, D. William, *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*, Oitava, LTC, Rio de Janeiro, 2013.
- [32] Y.-M. Chiang, D. Birnie III, W.D. Kingery, *PHYSICAL CERAMICS Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [33] F. Lacerda, *Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [34] C.K. Ho, C.Y.V. Li, K.Y. Chan, Scalable Template-Free Synthesis of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Nanorods with Composition Tunable for Synergistic Performance in Sodium-Ion Batteries, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 10065–10072. doi:10.1021/acs.iecr.6b01867.
- [35] X. Zhu, A. Anzai, A. Yamamoto, H. Yoshida, Silver-loaded sodium titanate photocatalysts for selective reduction of carbon dioxide to carbon monoxide with water, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 47–56. doi:10.1016/j.apcatb.2018.10.021.
- [36] Z. Zhang, J.B.M. Goodall, S. Brown, L. Karlsson, R.J.H. Clark, J.L. Hutchison, I.U. Rehman, J.A. Darr, Continuous hydrothermal synthesis of extensive 2D sodium titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) nano-sheets, *Dalt. Trans.* 39 (2010) 711–714. doi:10.1039/b915699b.
- [37] A.-L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, Synthesis and characterization of sodium titanates $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4508–4515. doi:10.1016/j.jssc.2004.09.008.
- [38] D. Pal, S.H. Abdi, G. Tripathi, K. Sachan, M.K. Verma, Effect of paramagnetic iron ions doping on electrical conduction mechanisms of layered sodium lithium tri titanates, *Int. J. Phys. Math. Sci.* 1 (2011) 111–119.
- [39] L.M. Torres-Martínez, J. Ibarra, J.R. Loredó, L.L. Garza-Tovar, O. Martínez-Bruno, Phase

- formation and crystal structure of ternary compound $\text{Na}_2\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$, *Solid State Sci.* 8 (2006) 1281–1289. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.08.002.
- [40] A.I. Gusev, A.A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge International Science Publishing, 2003.
- [41] A.I. Gusev, A.S. Kurlov, Production of nanocrystalline powders by high-energy ball milling: Model and experiment, *Nanotechnology*. 19 (2008) 1–8. doi:10.1088/0957-4484/19/26/265302.
- [42] I. Bilecka, M. Niederberger, Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, *Nanoscale*. 2 (2010) 1358–1374. doi:10.1039/b9nr00377k.
- [43] P. Periyat, N. Leyland, D.E. McCormack, J. Colreavy, D. Corr, S.C. Pillai, Rapid microwave synthesis of mesoporous TiO_2 for electrochromic displays, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3650–3655. doi:10.1039/b924341k.
- [44] G.J. Wilson, A.S. Matijasevich, D.R.G. Mitchell, J.C. Schulz, G.D. Will, Modification of TiO_2 for Enhanced Surface Properties: Finite Ostwald Ripening by a Microwave Hydrothermal Process, *Langmuir*. 22 (2006) 2016–2027. doi:10.1021/la052716j.
- [45] Y. Romaguera-Barcelay, A. Gallardo, J.A. Moreira, J.S. Pereira, A. Almeida, J. Anglada-Rivera, R.S. Silva, F. Guerrero, J.C.C. Sales, R. Poyato, Y. Zulueta, Y. Leyet, $\text{La}_{0.59}\text{Li}_{0.24}\text{TiO}_3$ ceramics obtained by spark plasma sintering: electric behavior analysis, *Mater. Res. Express*. 6 (2018) 1–7. doi:10.1088/2053-1591/aae496.
- [46] D.L. Chinaglia, G. Gozzi, Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino, 4504 (2009) 45041–45049.
- [47] C.H. Rodrigues, J. de los S. Guerra, Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para o estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos, (2015) 1–24.
- [48] B.I. Kharisov, R. Schmidt, Impedance Spectroscopy: Impedance Spectroscopy of Nanomaterials, *CRC Concise Encycl. Nanotechnol.* (2018) 388–406. doi:10.1201/b19457-34.
- [49] S. Andersson, A.D. Wadsley, The structures of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and the alkali metal titanates, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 194–201. doi:10.1107/S0365110X62000511.
- [50] O. V. Yakubovich, V. V. Kireev, Refinement of the crystal structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, *Crystallogr. Reports*. 48 (2003) 24–28. doi:10.1134/1.1541737.
- [51] G.. Shilov, V.. Nalbandyan, V.. Volochaev, L.. Atovmyan, Crystal growth and crystal structures of the layered ionic conductors–sodium lithium titanium oxides, *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 443–449. doi:10.1016/S1466-6049(00)00050-7.
- [52] B.D. CULLITY, *Elements of X-ray Diffraction*, second dit, ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC., 1978.
- [53] ASTM C20-00 Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, (2015).

- [54] F.L.R. e. Silva, A.A.A. Filho, M.B. da Silva, K. Balzuweit, J.L. Bantignies, E.W.S. Caetano, R.L. Moreira, V.N. Freire, A. Righi, Polarized Raman, FTIR, and DFT study of Na₂Ti₃O₇ microcrystals, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 538–548. doi:10.1002/jrs.5316.
- [55] S. Nalbandyan, V., Shukaev, I., Na_{0.69}Li_{0.40}Ti_{3.73}O₈, ICDD Grant-in-Aid. (2001).
- [56] L.P. Fávelo, P. Belfiore, *Manual de Análise de Dados*, 1^a, Elsevier, 2017.