

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO LÍTIO NA SÍNTESE DE TITANATO DE SÓDIO COMO UMA ALTERNATIVA PARA BATERIAS DE ESTADO SÓLIDO

Handerson Cunha de Souza <sup>(1)</sup> ([han.souza@gmail.com](mailto:han.souza@gmail.com)), David da Silva Moura <sup>(2)</sup> ([david.moura.profissional@gmail.com](mailto:david.moura.profissional@gmail.com)), Benjamin Batista de Oliveira Neto, M.e.<sup>(1)</sup> ([benjamin.batista@ifam.edu.br](mailto:benjamin.batista@ifam.edu.br))

<sup>(1)</sup> Instituto Federal do Amazonas (IFAM); Departamento de Engenharia Mecânica

<sup>(2)</sup> Universidade Federal do Amazonas (UFAM); Departamento de Engenharia de Materiais

**RESUMO:** *A crescente demanda por novas fontes de energia tem sido um estímulo para extensas pesquisas na área de materiais, especialmente em baterias de estado sólido de alta performance. Recentemente, o trititanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), um composto químico inorgânico, tem recebido atenção devido à sua eficácia em trocas iônicas e propriedades catalíticas. No entanto, sua aplicação como eletrólito em baterias de estado sólido é limitada devido à sua baixa condutividade elétrica. Para superar essa limitação, nanopartículas de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopadas com lítio foram sintetizadas em diferentes proporções, variando de 0% a 5% em massa, utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas. As amostras foram amplamente caracterizadas por DRX, as amostras de 0%, 1% e 5% também foram analisadas por DTA, espectroscopia Raman e espectroscopia de impedância complexa. Notavelmente, a amostra dopada com 5% de lítio exibiu uma resistência elétrica aproximadamente uma ordem de magnitude menor do que o material não dopado. Esses resultados promissores destacam o potencial do trititanato de sódio dopado como um componente viável para baterias de estado sólido de alta performance, devido às suas propriedades estruturais e condutivas aprimoradas.*

**PALAVRAS-CHAVE:** TITANATO DE SÓDIO, DOPAGEM DE LÍTIO, SÍNTESE HIDROTERMAL, BATERIAS DE ESTADO SÓLIDO.

## STUDY OF THE INFLUENCE OF LITHIUM ON THE SYNTHESIS OF SODIUM TITANATE AS AN ALTERNATIVE FOR SOLID STATE BATTERIES

**ABSTRACT:** *The growing demand for new energy sources has been a stimulus for extensive research in the area of materials, especially in high-performance solid-state batteries. Recently, sodium trititanate ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), an inorganic chemical compound, has received attention due to its effectiveness in ion exchange and catalytic properties. However, its application as an electrolyte in solid-state batteries is limited due to its low electrical conductivity. To overcome this limitation, lithium-doped  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanoparticles were synthesized in different proportions, ranging from 0% to 5% by mass, using the microwave-assisted hydrothermal method. Samples were extensively characterized by XRD, 0%, 1% and 5% samples were also analyzed by DTA, Raman spectroscopy and complex impedance spectroscopy. Notably, the 5% lithium doped sample exhibited an electrical resistance approximately one order of magnitude lower than the undoped material. These promising results highlight the potential of doped sodium trititanate as a viable component for high-performance solid-state batteries due to its enhanced structural and conductive properties.*

**KEYWORDS:** SODIUM TITANATE, LITHIUM DOPING, HYDROTHERMAL SYNTHESIS, SOLID STATE BATTERIES.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de técnicas e tecnologias para melhorar o desempenho de baterias de alta performance é de grande interesse na ciência de materiais. Isso envolve análise e caracterização de materiais para aprimorar as propriedades desses compostos, reduzir custos de produção e aumentar a eficiência dos processos de fabricação. As baterias de íons de lítio (Li-Ion) são destaque no mercado de eletrônicos, superando tipos anteriores como as de níquel-cádmio (NiCd) e hidreto metálico de níquel (Ni-MH) (Deganello & Tyagi, 2018; CURRY, C. 2017).

As baterias Li-Ion oferecem inovações notáveis, como redução significativa de peso e tamanho comparado as baterias Ni-MH e NiCd, além de capacidade de carga de até três vezes maior. No entanto, com a crescente sofisticação dos dispositivos eletrônicos e a popularização dos carros elétricos, há uma demanda por maior capacidade de carga e melhor desempenho das baterias. O lítio é relativamente raro e caro de explorar, além de causar impacto ambiental significativo durante a extração e beneficiamento dos minérios (CAO, C. 2013).

As pesquisas em baterias buscam encontrar materiais que possam substituir o lítio. Um candidato promissor é o sódio (Na), que possui características semelhantes ao lítio, como potencial redox e raio iônico. Além disso, o sódio é abundante na crosta terrestre, facilitando sua extração. Materiais compostos por titanatos estão sendo estudados como substitutos do lítio em baterias de sódio devido à sua boa condutividade iônica.

A síntese hidrotermal é eficiente na busca por novos compostos e na investigação físico-química de sistemas a altas temperaturas e pressões. A irradiação de micro-ondas também pode ser usada para obter materiais nanoestruturados. Essa técnica é semelhante para o trititanato de sódio, com a produção de nanobastões já relatada em estudos anteriores (Chen et al., 2019).

Apesar dos resultados promissores, as baterias de íons de sódio ainda apresentam desempenho inferior às baterias de íons de lítio, devido às propriedades superiores do lítio para essa aplicação. Uma solução viável para reduzir o uso de lítio é a dopagem, que envolve a introdução intencional de impurezas em um material para modular suas propriedades elétricas e estruturais. Nesse contexto, a dopagem de titanatos de sódio visa melhorar suas propriedades catalíticas e de troca iônica (Callister, 2016).

Portanto, este trabalho propõe a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas de nanopartículas de trititanato de sódio dopadas com lítio em diferentes proporções (0%, 1,5%, 2,5%, 3,5%, 5% em massa). O objetivo é obter um material alternativo que reduza o uso de lítio, mantendo propriedades elétricas essenciais para aplicação em eletrólitos de estado sólido.

## 1.1 Objetivo geral

Sintetizar trititanato de sódio dopado com lítio e analisar suas propriedades elétricas, morfológicas e estruturais, visando aplicação em eletrólitos de estado sólido.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopado com lítio por meio do método hidrotermal assistido por micro-ondas, nas proporções de 0%, 1% e 5% de Li em massa;
- Caracterizar estruturalmente as nanopartículas a partir das técnicas de DRX, DSC e RAMAN;
- Caracterizar morfológicamente as amostras através da técnica de MEV;
- Caracterizar eletricamente as amostras por espectroscopia de impedância complexa.

## 1.2 Justificativa

A busca por alternativas mais sustentáveis e economicamente viáveis é crucial. O sódio (Na) surge como um substituto promissor ao lítio, devido à sua abundância e características químicas semelhantes. No entanto, as baterias de íons de sódio ainda não alcançam o desempenho das baterias de íons de lítio, destacando a necessidade de continuar explorando e desenvolvendo novos materiais e técnicas de fabricação.

Entre os materiais promissores, os titanatos de sódio, especialmente o trititanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), têm mostrado potencial significativo devido à sua boa condutividade iônica. A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas é uma técnica eficiente para produzir esses materiais em forma nanoestruturada, otimizando suas propriedades para aplicação em baterias.

Neste contexto, a dopagem do trititanato de sódio com lítio pode ser uma solução viável para equilibrar a redução do uso de lítio com a manutenção das propriedades elétricas necessárias para a aplicação em eletrólitos de estado sólido. Este estudo propõe a síntese de nanopartículas de trititanato de sódio dopadas com diferentes proporções de lítio, visando desenvolver um material alternativo que seja eficiente e sustentável.

Portanto, a investigação descrita neste trabalho não só busca avanços tecnológicos na performance das baterias, mas também contribui para um desenvolvimento mais sustentável e menos dependente de recursos escassos e ambientalmente dispendiosos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

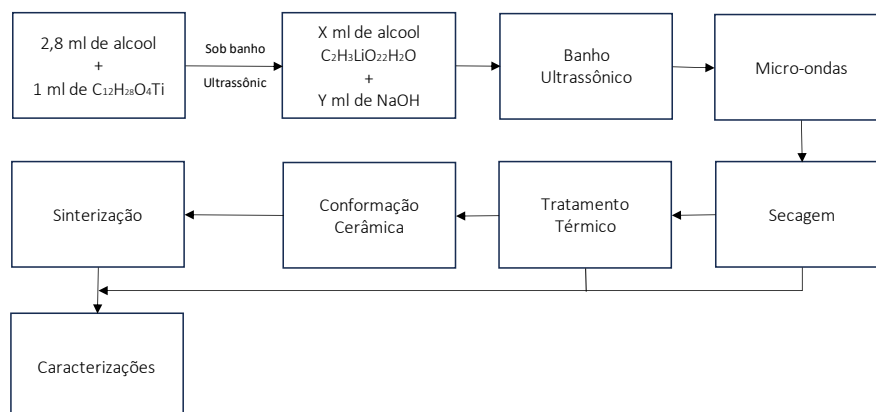
## 2.1 Síntese de amostras

Inicialmente, foi conduzida a síntese inicial de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  sem dopagem de lítio. Os reagentes foram calculados de acordo com a estequiometria da reação e misturados em quatro tubos individuais, cada um contendo 2,1 ml de NaOH 1 molar, 1 ml de isopropóxido de titânio e 2,8 ml de álcool isopropílico. A mistura foi submetida a ultrassom para evitar a formação de precipitados e aquecida em um Forno Micro-ondas Anton Paar/Perkin Elmer Multiwave 3000 a 850W por 20 minutos. Após resfriamento, o sólido foi lavado com água mili-q, seco a 100°C por aproximadamente 36 horas em uma estufa, e então triturado em um pó fino e armazenado em eppendorfs.

Para sintetizar  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopado com lítio em diferentes proporções (1% e 5%), foram utilizados volumes variáveis de NaOH e acetato de lítio em cada tubo, mantendo constantes 1 ml de isopropóxido de titânio e 2,8 ml de álcool isopropílico. Todos os processos seguiram as mesmas condições pré e pós síntese utilizadas na produção de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  puro. Após a síntese, os materiais foram caracterizados por DRX e submetidos a um tratamento térmico em mufla a 850°C por 1 hora.

Todo o experimento foi conduzido no Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMAT) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

**FIGURA 1.** Fluxograma da metodologia para síntese e caracterização de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .



Fonte: Adaptado de PAL et al (2010).

## 2.2 Caracterizações abordadas

### 2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Utilizou-se um equipamento da marca Panalytical modelo Empyrean, com radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=0,1541838$  nm), faixa angular de 10-70° de  $2\theta$ , passo de 0,02° de  $2\theta$  e tempo por passo de 60 segundos, utilizando reflexão convencional. Os difratogramas

obtidos foram analisados para identificação das fases cristalinas por comparação com padrões teóricos do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

### 2.2.2 Análise térmica

A caracterização por análise térmica foi realizada no laboratório de Ensaios Físico-Químicos e Materiais da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Utilizou-se um equipamento SDT Q600 da Ta Instruments. As amostras, pesando aproximadamente 10 mg, foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até alcançarem 1000°C, com um fluxo de 30 ml/min de gás nitrogênio. Cadinhos de alumina de 90 µL foram utilizados sem a presença de tampa durante as medições.

### 2.2.3 Análise vibracional - espectroscopia Raman

A técnica de Raman foi utilizada para complementar os resultados do DRX neste estudo. As amostras sintetizadas foram caracterizadas utilizando um espectrômetro dispersivo Raman com microscopia óptica Bruker, modelo SENTERRA, equipado com sistema confocal. O instrumento operou com uma linha de laser de 532 nm (verde) e intervalo de integração de 10 s<sup>-1</sup> por ponto, cobrindo a faixa de 50 a 2,745 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras deste estudo foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura para análise morfológica, tanto antes quanto após tratamento térmico, permitindo uma comparação morfológica entre elas. Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JCM-6000. Os parâmetros para a geração de imagens foram configurados para operar em modo de alto vácuo, com tensão de 15 kV e modo de alta corrente de filamento. Essa caracterização foi conduzida no laboratório de caracterização de materiais (LCM) cedido pela empresa DENSO INDUSTRIAL DA AMAZÔNIA para uso do equipamento MEV.

### 2.2.5 Espectroscopia de impedância complexa

A espectroscopia de impedância complexa foi utilizada para medir o comportamento elétrico das amostras. As medidas foram realizadas com o equipamento Solartron 1260 Impedance Analyzer, acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296A. Essa etapa foi conduzida no Laboratório de

Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMAT), localizado na Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

### 2.2.6 Equações aplicadas

$$1) R = \rho \frac{l}{A}$$

$$2) \sigma = \frac{1}{\rho}$$

$$3) T = \frac{Z''}{f}$$

A resistência elétrica de um material é influenciada por sua forma e pode ser expressa por uma equação que considera a resistividade ( $\rho$ ), que é uma propriedade específica do material, como mostrado na equação 1. Nesta equação, ( $l$ ) representa a espessura da amostra, e ( $A$ ) é a área da seção transversal perpendicular à direção da corrente.

Com os valores de  $l$ ,  $A$  e  $R$ , podemos calcular a resistividade do material. A partir disso, a condutividade ( $\sigma$ ) do material também pode ser determinada, já que a condutividade é o inverso da resistividade, conforme indicado na equação 2.

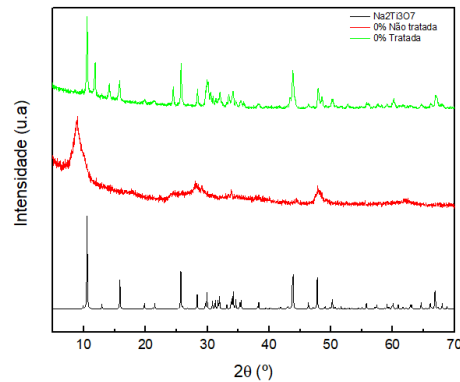
Utilizando a equação 3, é possível mensurar o tempo de relaxação das amostras dopadas, relacionando a impedância ( $Z''$ ) máxima por sua respectiva frequência ( $f$ ).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.2 Difração de Raios-x – DRX

Durante este trabalho, as sínteses foram conduzidas para produzir amostras com teores de Li de 0%, 1% e 5% para posteriormente serem caracterizadas por espectroscopia Raman, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância complexa. As figuras a seguir apresentam os resultados das caracterizações realizadas nas amostras produzidas.

**FIGURA 2.** Difratoograma das amostras de trititanato de sódio sem adição de lítio, antes e depois do tratamento térmico, comparadas com o valor teórico padrão do banco de dados ICSD.



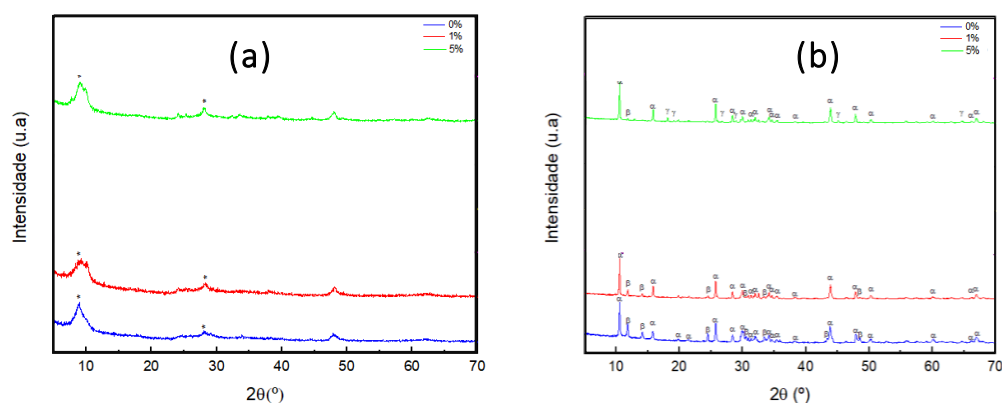
Fonte: Autores (2022).

O difratograma da figura 2 confirma a síntese de um novo material a partir dos precursores utilizados na amostra não tratada termicamente. O caráter semicristalino do material sintetizado pode ser atribuído ao tamanho reduzido das partículas, que estão na ordem de nanômetros. Esse tamanho influencia os resultados obtidos pelo DRX.

Após o tratamento térmico em mufla a 850°C por 1 hora, houve uma melhoria significativa na qualidade dos cristais, com aumento no tamanho dos grãos, resultando em um caráter altamente cristalino no difratograma da amostra tratada. A comparação entre os difratogramas experimentais e teóricos mostra semelhança e coincidência de picos, indicando a presença da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Em todas as sínteses realizadas, o caráter semicristalino permaneceu e os picos de uma possível fase de trititanato de sódio foram observados nas curvas, indicados por “\*” na figura 3 (a). Esses dados sugerem que os parâmetros de síntese utilizados permitem obter trititanato de sódio em todas as proporções de lítio sintetizadas no trabalho.

**FIGURA 3.** (a) Difratograma das amostras de 0%, 1% e 5% antes do tratamento térmico, o “\*” retrata possíveis picos da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . (b) Difratograma das amostras após o tratamento térmico. Onde  $\alpha = \text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\beta = \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  e  $\gamma = \text{Li}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{Ti}_6$ .



Fonte: Autores (2022).

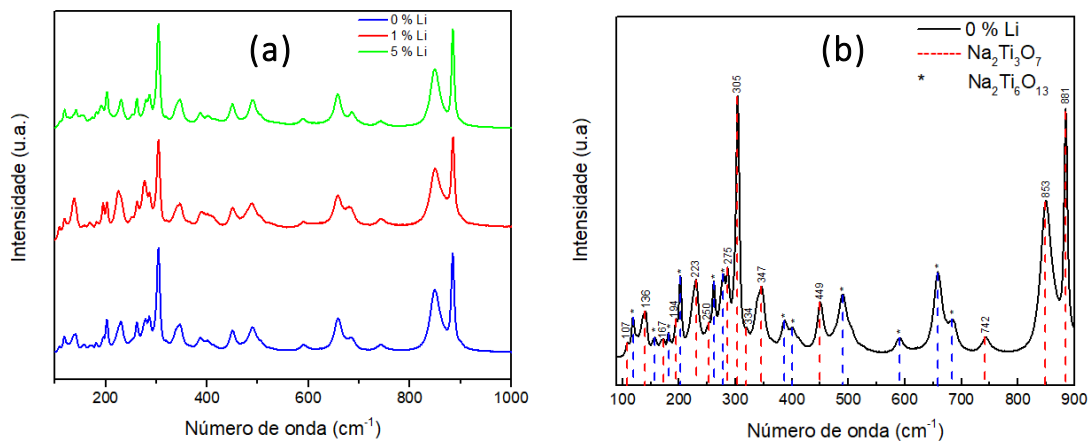
Na figura 3(b), ao comparar as curvas características de cada amostra, observa-se a presença de picos das fases  $\alpha$  (trítitanato de sódio) e  $\beta$  (hexatitanato de sódio) em todas as amostras. Na amostra de 5% de Li, aparece uma nova fase  $\gamma$  ( $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{Ti}_6$ ), indicando que o lítio começa a formar uma nova fase devido a sua interação com o material sintetizado. Isso sugere que o limite de solubilidade do lítio no titanato de sódio foi ultrapassado.

Observa-se também na amostra de 5% a coexistência das fases trítitanato de sódio, hexatitanato de sódio e  $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{Ti}_6$ . Isso confirma que o limite de solubilidade do lítio foi ultrapassado nessas proporções, fazendo com que o lítio forme uma nova fase ao invés de permanecer apenas nos sítios intersticiais da estrutura.

### 3.3 Espectroscopia Raman

Dados observados por espectroscopia Raman:

**FIGURA 4.** (a) Espectroscopia Raman das amostras de 0%, 1% e 5% de Li, tratadas termicamente a 850°C por 1h. (b) Espectroscopia Raman da amostra de titanato de sódio contendo 0% de Li tratada termicamente a 850°C por 1h.



Fonte: Autores (2022).

**TABELA 1.** Número de onda experimental da amostra de titanato de sódio contendo 0% tratada termicamente a 850°C por 1h. Representações irredutíveis e suas atribuições dos modos normais de vibração Raman para o  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Exp. (cm-1)	Rep. Irredutível	Atribuição
107	B <sub>g</sub>	$\tau\text{O}3\text{-Na}1\text{-O}6$
136	B <sub>g</sub>	$\omega\text{O}1\text{-Na}2\text{-O}4$
167	B <sub>g</sub>	$\tau\text{Ti}1\text{-O}1\text{-Ti}3$



194	$A_g$	$\delta aNa1-O3$
223	$A_g$	$\delta aO3-Ti2-O4$
250	$A_g$	$\delta aO1-Ti3-O2$
275	$A_g$	$\tau O5-Ti2-O6$
305	$B_g$	$\omega O2-Ti2-O3$
334	$A_g$	$uaO2-Ti2-O4$
347	$A_g$	$\sigma O2-Ti2-O3$
449	$A_g$	$\sigma O5-Ti1-O4$
523	$A_g$	$\sigma O1-Ti1-O4$
742	$A_g$	$usO1-Ti1-O4$
853	$A_g$	$uTi1-O4$
881	$A_g$	$usO3-Ti2-O5$

Fonte: Autores (2022).

Na figura 4(a), a espectroscopia Raman das amostras com 0%, 1%, e 5% de Li, tratadas termicamente a 850°C por 1 hora, mostra grande similaridade com as formas de onda observadas na literatura para as fases trititanato e hexatitanato de sódio. A amostra com 0% de Li foi selecionada para exemplificar o comportamento das curvas do espectro Raman.

Na figura 4(b), uma análise mais detalhada da curva obtida para a amostra com 0% de Li revela que os picos teóricos das fases de trititanato e hexatitanato de sódio estão presentes no espectro experimental, confirmando a existência dessas fases no material sintetizado. A tabela 1 apresenta os valores de números de onda correspondentes às vibrações observadas, que foram comparados aos valores teóricos e atribuídos aos modos normais de vibração Raman para o trititanato de sódio.

### 3.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As amostras produzidas foram submetidas a uma investigação de suas características morfológicas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A literatura já reportou que a síntese de titanato de sódio resulta na formação de nanobastões, e a análise morfológica das amostras sintetizadas complementa a comprovação dessa síntese.

Para o estudo morfológico do titanato de sódio, foram selecionadas as amostras sem tratamento térmico, pois o tratamento altera a morfologia do material sintetizado e foi utilizado apenas para obter difratogramas de maior resolução. O equipamento utilizado para análise foi o JEOL JCM-6000. Parâmetros utilizados: Alto vácuo, 15kV, alta corrente de filamento.

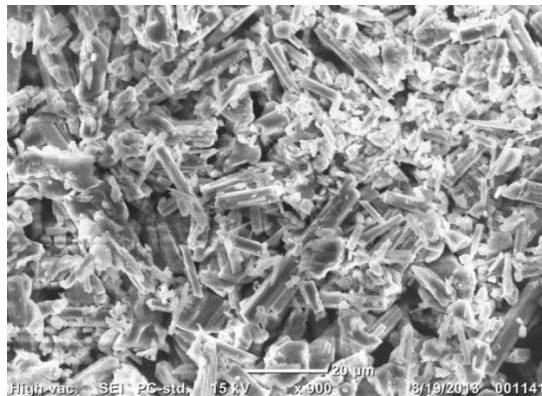
**FIGURA 5.** Estereoscopia da amostra de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  puro, sem adição de lítio e sem tratamento térmico. O material sintetizado possui aparência de pó e coloração branca. Imagem gerada pelo equipamento OLYMPUS SZ61 com ampliação de 12x.



Fonte: Autores (2022).

### 3.5 Amostras sem tratamento térmica

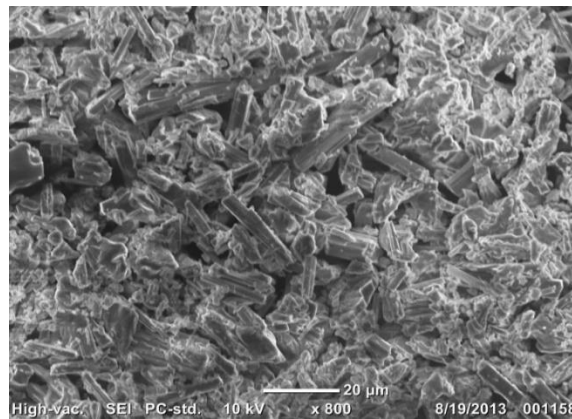
**FIGURA 6.** MEV da amostra sem adição de Li.



Fonte: Autores (2022).

A figura 6 mostra a morfologia da amostra de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  sem adição de lítio. Observa-se a formação de nanobastões, corroborando os resultados da caracterização por DRX e confirmando a obtenção da fase desejada. Além dos nanobastões de diferentes tamanhos, a imagem também mostra a presença de estruturas globulares.

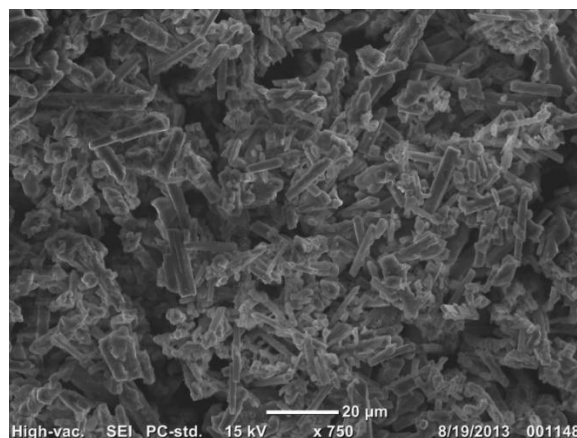
**FIGURA 7.** MEV da amostra contendo 1% de Li.



Fonte: Autores (2022).

Na figura 7, a formação de nanobastões também é visível, sugerindo que, caso tenha ocorrido a inserção de Li na estrutura do titanato de sódio, isso não alterou a morfologia do material. Embora o MEV não permita confirmar a dopagem de Li na estrutura do titanato de sódio, a presença da mesma morfologia observada na amostra com 0% de Li (figura 6), junto com os resultados do DRX, confirma que o titanato de sódio foi formado.

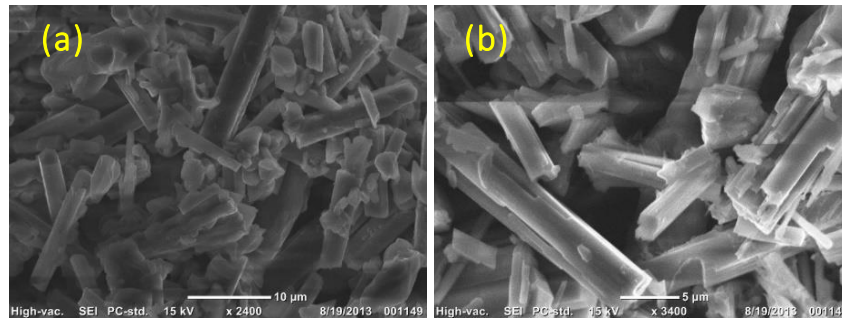
FIGURA 8. MEV da amostra contendo 5% de Li.



Fonte: Autores (2022).

A figura 8 mostra o MEV da amostra contendo 5% de Li, onde a presença de nanobastões é novamente evidente. A imagem apresenta maior definição e nitidez em comparação com as amostras anteriores. Isso se deve ao fato de que o MEV gera imagens mais nítidas em amostras mais condutoras. Com um maior percentual de lítio, a amostra possui maior condutividade, resultando em uma qualidade superior de imagem.

FIGURA 9. (a) MEV da amostra contendo 5% de Li com ampliação de 2400x. (b) MEV da amostra contendo 5% de Li ampliada 3400x.

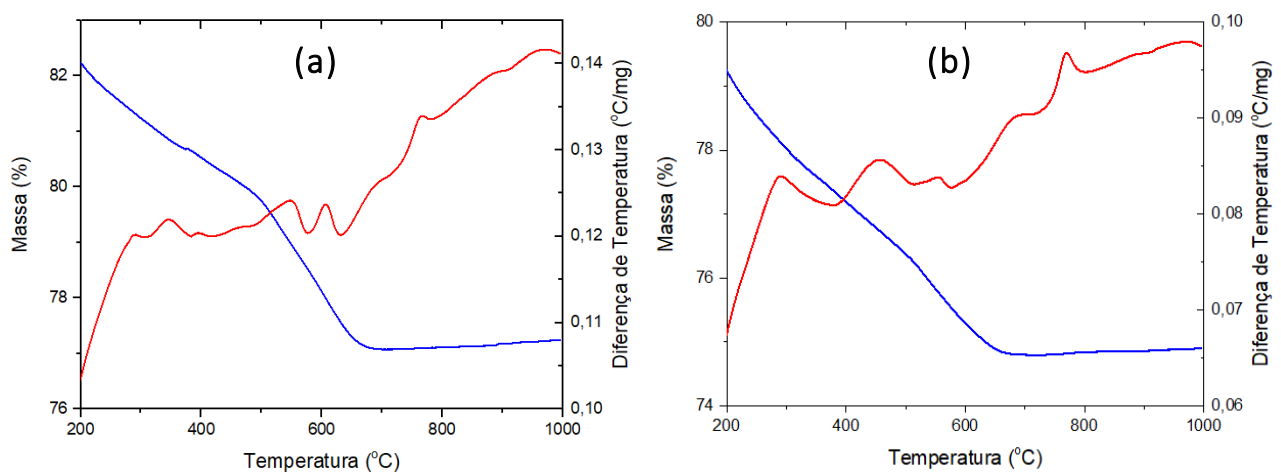


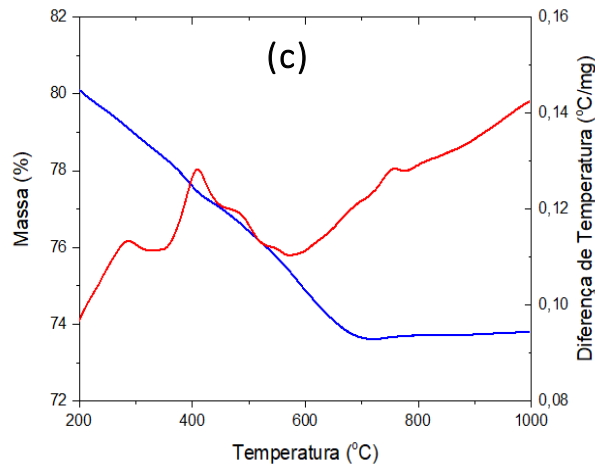
Fonte: próprio autor (2022).

A figura 9 mostra a morfologia da amostra de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  contendo 5% de Li com ampliações maiores, proporcionando maior detalhamento. A imagem revela claramente a obtenção dos nanobastões e sua morfologia.

### 3.6 Análise térmica (DTA)

FIGURA 10. Análise térmica das amostras: (a) = 0% de Li, (b) = 1% de Li e (c) = 5% de Li. Onde a curva azul representa a TG e a curva em vermelho representa o DTA.





Fonte: próprio autor (2022).

A Figura 10 apresenta a análise térmica das amostras, com os valores de termogravimetria (TG) à esquerda e os valores de análise térmica diferencial (DTA) à direita.

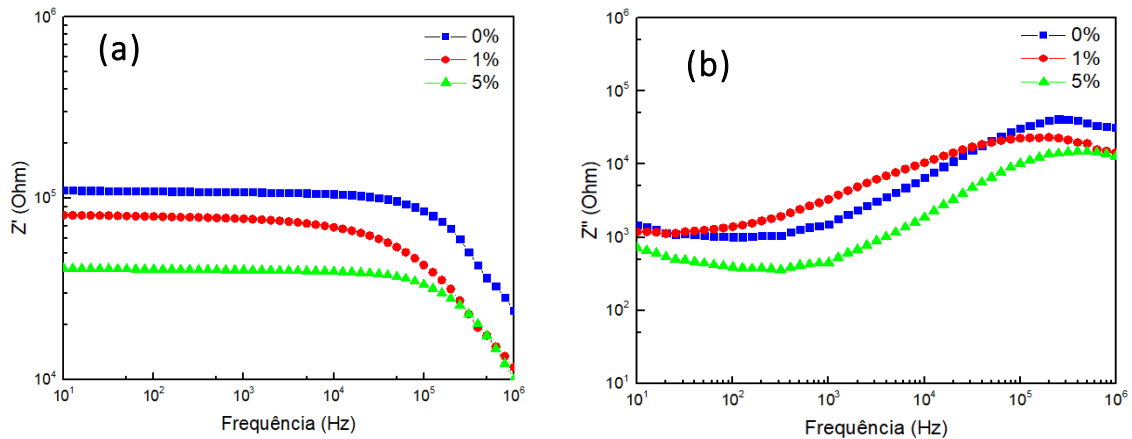
Ao examinar o difratograma da Figura 10(a), observa-se uma perda de massa até cerca de 625°C, onde alguns picos do DTA são evidentes. Esses eventos são atribuídos à evaporação de água estrutural e à perda de componentes orgânicos. O pico em torno de 600°C está associado à nucleação da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Também há um pico em torno de 800°C, que pode indicar a formação da fase secundária  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ou a conclusão da formação da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

No difratograma da Figura 10(b), há um pico em torno de 450°C, que pode ser relacionado à adição de acetato de lítio, contribuindo para a presença de mais substâncias inorgânicas na amostra, que são degradadas e detectadas de forma mais intensa na análise térmica. Além disso, o pico referente à formação da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  é mais intenso.

Finalmente, o difratograma da Figura 10(c) mostra um pico alargado em torno de 450°C, associado à nucleação da fase trítitanato de sódio devido à baixa presença dessa fase na amostra. Observa-se também um alargamento do pico em torno de 800°C, que é mais intenso do que nas amostras anteriores, indicando que a amostra com 5% de Li possui uma baixa presença da fase hexatitanato de sódio.

### 3.7 Espectroscopia de impedância complexa

**FIGURA 11.** Espectroscopia de impedância complexa das amostras contendo 0%, 1% e 5% de Li, onde (a) representa a resistência real das amostras pela frequência e (b) representa a impedância complexa das amostras pela frequência.



Fonte: Autores (2022).

**TABELA 2.** Valores correspondentes as propriedades das amostras, resistência, valores máximos de impedância complexa, resistividade, condutividade e tempo de relaxação das amostras contendo 0%, 1% e 5% de Li.

%Li	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Resistência real (Ω)	Impedância complexa (Ω)	Frequência (Hz)	Resistividade (Ω.m)	Condutividade (Ω.m) <sup>-1</sup>	Tempo de relaxação (Ω.s)
0	11,68	2,28	110759,4	42559,63	251188,6	5205,00696	1,92123 x 10 <sup>-4</sup>	0,169432
1	11,59	2,11	80715,41	22796,51	199526,2	4035,8104	2,47782 x 10 <sup>-4</sup>	0,114253
5	11,62	1,72	41072,49	14026,62	398107,1	2532,35579	3,94889 x 10 <sup>-4</sup>	0,035233

Fonte: autores (2022).

### 3.8 Equações – resultados e discussões

$$1) R = \rho \frac{l}{A}$$

$$2) \sigma = \frac{1}{\rho}$$

$$3) T = \frac{Z''}{f}$$

A Figura 11(a) exibe um gráfico relacionando a resistência real da amostra com os valores de frequência. Utilizando os valores de resistência medidos e as dimensões das pastilhas cerâmicas, determinam-se os valores de resistividade real das amostras contendo 0%, 1% e 5% de Li, bem como suas condutividades. A resistividade é calculada utilizando a equação 1, e a condutividade pela equação 2. A Tabela 2 apresenta as dimensões físicas das amostras e os valores experimentais de resistência real. Observa-se que a resistência real diminui com o aumento da percentagem de lítio,

indicando que uma maior quantidade de lítio reduz a resistência do material e, conseqüentemente, aumenta sua condutividade.

Dado que o objetivo deste estudo é a futura aplicação dos materiais em baterias de estado sólido, o resultado mais relevante e promissor obtido é o seguinte: ao comparar as amostras, observa-se uma diferença significativa na condutividade entre o material não dopado e as amostras contendo 1% e 5% de lítio. A última é mais condutora, visto que a resistência elétrica diminui de  $1,1 \times 10^5 \Omega$  para  $4,0 \times 10^4 \Omega$ . A dopagem ideal seria de 25% ou menos de Li, pois mantém o equilíbrio entre condutividade e estabilidade da reação química. Dopagens mais altas podem afetar a estabilidade química e mecânica do material afetando diretamente a condutividade elétrica, pois surgem fases com maior percentual da fase ortorrômbica.

Esse resultado corrobora a ideia de que a dopagem com lítio pode melhorar as propriedades elétricas do material, possivelmente aumentando o número de portadores de carga menores na estrutura sintetizada, os quais apresentam maior eficiência no transporte de cargas iônicas. Além disso, foi possível obter o tempo de relaxação das amostras caracterizadas usando a equação 3 e os valores de frequência associados aos máximos de impedância de cada amostra, conforme apresentado na tabela 2.

Em frequências mais altas, o comportamento do material é semelhante ao de um capacitor, com tempos de relaxação da impedância complexa na ordem de microssegundos ( $\mu s$ ), diminuindo à medida que aumenta o percentual de lítio no material. Portanto, podemos supor que o material produzido permite um rápido fluxo de íons através de sua estrutura.

### 3.9 Impacto ambiental na extração de Sódio x Lítio

TABELA 3. Aspectos comparativos da extração de Na x Li.

Aspecto	Extração de Na	Extração de Li
Consumo de Água	Menor consumo de água, 100 a 200 m <sup>3</sup> por tonelada	Alto consumo de água, 1000 a 2000 m <sup>3</sup> por tonelada
Alteração da Paisagem	Menores alterações na paisagem, com menos impacto visual e ambiental.	Grandes alterações devido à construção de piscinas de evaporação e mineração a céu aberto.
Emissões Atmosféricas	Emissões atmosféricas mais baixas, 20 a 50 Kg de CO <sub>2</sub> por tonelada.	Elevadas devido ao uso intensivo de energia e processos químicos na extração, 100 a 200 Kg de CO <sub>2</sub> por tonelada.
Tecnologia e Custos	Tecnologia de extração menos complexa e custos operacionais mais baixos.	Tecnologia de extração mais complexa e custos elevados, limitando a aplicação de práticas de mitigação.

---

<b>Gestão de Resíduos</b>	Menores volumes de resíduos, com processos de gestão mais simplificados.	Grandes volumes de resíduos, incluindo materiais químicos e sólidos.
---------------------------	--	--

---

**Fonte:** Adaptado de GARCIA et al (2021).

Embora ambos os minerais sejam essenciais para a indústria de baterias de estado sólido, o sódio possui uma extração menos prejudicial ao meio ambiente, com consumo de água até 10 vezes menor, emissões de gases de efeito estufa de até 5 vezes menor e impactos mais reduzidos na biodiversidade e na paisagem como mostrado na tabela 3. Essas características fazem com que a extração de sódio para síntese de trititanato de sódio seja considerada mais sustentável em muitos aspectos, especialmente quando comparada às práticas de extração de lítio que ainda necessitam de significativas melhorias em sustentabilidade e gestão de recursos.

Ao mesmo tempo, é importante reconhecer que a demanda por lítio é impulsionada por sua importância na transição para tecnologias de energia limpa, o que também implica na necessidade de inovação contínua e práticas mais sustentáveis na sua extração. A busca por equilíbrio entre o desenvolvimento econômico e a preservação ambiental permanece como um desafio central para ambas as indústrias.

### 3.10 Trabalhos futuros

- Melhorar o pastilhamento cerâmico da amostra, analisando os parâmetros de sinterização e moldagem, com o objetivo de reduzir o nível de porosidade das pastilhas. Isso é importante, pois pastilhas com baixa densidade e alta porosidade podem afetar os valores de condutividade medidos.
- Sintetizar amostras com percentual de 10%, 15%, 25% e 30% de Li.
- Realizar um estudo proporcional para as baterias de Li-Ion afim de obter uma melhor comparação em relação aos resultados encontrados e assim obter dados de duração de carga.

## 4 CONCLUSÕES

Fica evidente, a partir das caracterizações realizadas no material, que foi sintetizado  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  dopado com lítio. Os resultados de DRX, complementados pela espectroscopia Raman, indicam que as amostras possuem fases de trititanato de sódio e hexatitanato de sódio, com a primeira sendo majoritária nas dopagens de 0% e 1% de Li. No entanto, ao aumentar a quantidade de Li, surge uma nova fase correspondente a  $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{Ti}_6$ . Esta nova fase contendo lítio foi detectada no DRX na



amostra de 5% de Li, indicando que o limite de solubilidade do Li no titanato de sódio foi ultrapassado, com o lítio interagindo não apenas em sítios intersticiais, mas também com a estrutura.

Além disso, conclui-se que a fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , dopada nas proporções mencionadas de Li, apresenta uma melhoria na condutividade elétrica, evidenciada pela redução de 63% da resistência da amostra com 5% de Li em relação à não dopada. Assim, com base nos resultados de impedância complexa e nos valores de tempo de relaxação, o trititanato de sódio demonstra ser um bom candidato para uso em eletrólitos de baterias de estado sólido.

Por fim, no contexto da sustentabilidade, observamos que o trititanato de sódio dopado com lítio pode ser uma alternativa promissora para mitigar os impactos ambientais da crescente extração de lítio. Isso se deve ao fato de que o sódio, elemento principal desse composto, é abundante na crosta terrestre, o que facilita sua extração e reduz o consumo de recursos materiais e energéticos necessários para a obtenção do lítio e com menor impacto ambiental.

## DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE

Os autores são os únicos responsáveis por este trabalho

## REFERÊNCIAS

BREGADIOLLI, B. A.; FERNANDES, S. L.; GRAEFF, C. F. de O. Easy and fast preparation of  $\text{TiO}_2$ -based nanostructures using microwave assisted hydrothermal synthesis. *Materials Research*, v. 20, p. 912-919, 2017.

CALLISTER, William D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

CHEN, Z.; LU, L.; GAO, Y.; ZHANG, Q.; ZHANG, C.; SUN, C.; CHEN, X. Effects of F-Doping on the Electrochemical Performance of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  as an Anode for Sodium-Ion Batteries. *Materials (Basel)*, v. 11, 2018.

CHO, S. H.; NGUYEN, H. H.; GYAWALI, G.; SEKINO, T.; JOSHI, B.; KIM, S. H.; JO, Y. H.; KIM, T. H.; LEE, S. W. Effect of microwave-assisted hydrothermal process parameters on formation of different  $\text{TiO}_2$  nanostructures. *Catalysis Today*, 2015.

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.

FAGUNDES, N. G.; NOBRE, F. X.; BASILIO, L. A. L.; MELO, A. D.; BANDEIRA, B.; SALES, J. C. C.; ANDRADE, J. C. S.; ANGLADA-RIVERA, J.; AGUILERA, L.; PÉREZ DE LA CRUZ, J.; LEYET, Y. Novel and

simple way to synthesize  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  nanoparticles by sonochemical method. *Solid State Sciences*, v. 88, p. 63-66, 2019.

GAINES, L. L. The Environmental Impact of Lithium Batteries. *Journal of Sustainable Materials and Technologies*, v. 25, p. 100252, 2020. Disponível em: <https://abrir.link/yUgbS>. Acesso em: 8 ago. 2024.

GARCIA, C. M. A comparative study of the environmental impacts of sodium and lithium extraction. 2021. 120 f. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, 2021.

GARCIA, R. D. Environmental Effects of Salt Production and Mitigation Strategies. 2020. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) — University of California, Berkeley, 2020. Disponível em: <https://core.ac.uk/display/197635560>. Acesso em: 8 ago. 2024.

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: <<https://icsd.nist.gov>>. Acesso em: 13 nov. 2022.

LEYET, Y.; GUERRERO, F.; ANGLADA-RIVERA, J.; DE SOUZA, R. F. B.; BRITO, W. R.; AGUILERA, L.; POCRIFKA, L. A.; PEÑA-GARCIA, R.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E.; PÉREZ, J. de la C. Synthesis of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanoparticles by sonochemical method for solid state electrolyte applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 22, n. 5, p. 1315-1319, 2018.

MANCHERI, N. A. Sustainability Assessment of Lithium Mining Projects. 2020. 150 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Sustentabilidade) — Delft University of Technology, Delft, 2020. Disponível em: <https://abrir.link/xAKJTA> Acesso em: 8 ago. 2024.

MELO, Augusto Dias et al. Síntese e caracterização de titanato de sódio dopado com lítio para eletrólitos de estado sólido. 2019. Dissertação de Mestrado em Engenharia de materiais- Universidade Federal do Amazonas, 2019.

PAL, D.; PAL, R. K.; PANDEY, J. L.; ABDI, S. H.; AGNIHOTRI, A. K. Bulk ac conductivity studies of lithium substituted layered sodium trititanates ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 21, 2010.

TARASCON, J. M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, v. 414, n. 6861, p. 359-367, 2001. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/35104644>. Acesso em: 8 ago. 2024.

## AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMAT) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). À DENSO INDUSTRIAL DA AMAZÔNIA pela disponibilidade dos recursos de infraestrutura e equipamentos.