



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIA GABRIELLA DETONE GUAITA

**ESTUDO DE COMPOSTOS DE $O_3\text{-NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ PARA
BATERIAS DE ÍON-SÓDIO**

Londrina
2020

MARIA GABRIELLA DETONE GUAITA

**ESTUDO DE COMPOSTOS DE $O_3\text{-NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ PARA
BATERIAS DE ÍON-SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Urbano

Londrina
2020

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

G898e Guaita, Maria Gabriella Detone.
Estudo de compostos de $O_3\text{-NaFexNiyMnzOz}$ para baterias de íon-sódio /
Maria Gabriella Detone Guaita. - Londrina, 2020.
144 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.
Coorientador: Alexandre Urbano.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Química - Tese. 2. Baterias de íon-sódio - Tese. 3. Sol-gel - Tese. 4.
Cátodos - Tese. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique . II. Urbano, Alexandre . III.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de
Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU 54

MARIA GABRIELLA DETONE GUAITA

**ESTUDO DE COMPOSTOS DE $O_3\text{-NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ PARA BATERIAS
DE ÍON-SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Walmir Eno Pottker
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 17 de fevereiro de 2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo esforço, confiança, colaboração e apoio.

Ao prof. Dr. Alexandre Urbano por toda a orientação, ensinamento, incentivo, paciência e dedicação.

Ao prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pela confiança, orientação, paciência e dedicação.

Ao Dr. Paulo Rogério pelos ensinamentos, a paciência, ajuda, incentivo e atenção.

Ao meu amado Otávio José de Oliveira por todo apoio, paciência, ajuda, incentivo, carinho, companheirismo e amor.

Aos colegas de laboratório e de graduação pela amizade, apoio e contribuições.

“Tudo parece impossível até que seja feito.”

Nelson Mandela

GUAITA, Maria Gabriella Detone. **Estudo de compostos de $O_3\text{-NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ para baterias de íon-sódio**. 2020. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

A crescente demanda por baterias de íon-lítio pode futuramente limitar os recursos de lítio e cobalto disponíveis, influenciando significativamente no custo e na própria sobrevivência da tecnologia. Por isso, novas tecnologias têm sido investigadas para substituir o uso do lítio e do cobalto, matérias-primas do material ativo do catodo das baterias de íon-lítio. Das tecnologias emergentes, destacam-se as baterias de íon-sódio. Compostos de $O_3\text{-NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ vem sendo propostos para o desenvolvimento de um material com excelentes propriedades eletroquímicas para aplicação como catodo que possibilitem o aprimoramento e a futura comercialização das baterias de íon-sódio. Todavia, os valores de x , y e z que resultam no composto com melhor performance são encontrados empiricamente, sem uma investigação da correlação entre estes valores e o desempenho eletroquímico apresentado pelo material. Assim, este trabalho teve por objetivo geral sintetizar via sol-gel os compostos de $O_3\text{-NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, caracterizá-los cristalograficamente, morfológicamente e eletroquimicamente, e otimizar, por meio da aplicação de métodos estatísticos, a estequiometria a fim de encontrar o composto com melhor performance eletroquímica para aplicação como catodos em baterias recarregáveis de íon-sódio. Além disso, como a síntese do $\alpha\text{-NaFeO}_2$ via sol-gel não foi encontrada na literatura, este trabalho também teve por objetivo desenvolver uma metodologia inédita para a síntese sol-gel para obter-se $\alpha\text{-NaFeO}_2$ com partículas pequenas. Através da difração de raios-X e do refinamento de Rietveld verificou-se que a razão inicial de agente quelante:metais afeta na concentração das fases α e $\beta\text{-NaFeO}_2$ após a calcinação. O $\alpha\text{-NaFeO}_2$, obtido com a razão de agente quelante:metais adequada, apresentou elevada pureza e cristalinidade e grãos na ordem de 200 nm. Uma capacidade de descarga de aproximadamente 110 mA h g^{-1} foi obtida quando o eletrodo de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ obtido via sol-gel foi ciclado entre 1,00 a 4,00 V vs. Na^+/Na , correspondendo a intercalação de aproximadamente 0,5 íons Na^+ da fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$. Para os demais compostos sintetizados, com x , y e z variáveis em $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, verificou-se que os parâmetros da síntese sol-gel influenciam nas fases formadas no final da rota sintética e que o comportamento ao longo dos tratamentos depende da estequiometria, assim observou-se que é necessário manipular os parâmetros da síntese para que cada composto possa ser sintetizado com pureza e cristalinidade adequadas para resultar em um material eletroativo com bom desempenho eletroquímico como catodo de baterias de íon-sódio.

Palavras-chave: Baterias de íon-sódio. Sol-gel. Catodo. Materiais de intercalação. Estruturas lamelares.

GUAITA, Maria Gabriella Detone. **Study of O₃-NaFe_xNi_yMn_zO₂ compounds for sodium-ion batteries**. 2020. 142 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Londrina State University, Londrina, 2020.

ABSTRACT

The growing demand for lithium-ion batteries may, in the future, limit the available lithium and cobalt resources, significantly influencing the cost and the own survival of technology. Therefore, new technologies have been investigated to replace the use of lithium and cobalt, raw materials that constitute the available cathode active material on lithium-ion batteries. Among the emerging technologies, sodium-ion batteries stand out. O₃-NaFe_xNi_yMn_zO₂ compounds have been proposed for the development of a material with excellent electrochemical properties for application as a cathode that enable the improvement and future commercialization of sodium-ion batteries. However, the values of x, y and z that result in the compound with the best performance are found empirically, without an investigation of the correlation between these values and the electrochemical performance presented by the material. Thus, this study aimed to synthesize O₃-NaFe_xNi_yMn_zO₂ compounds via sol-gel, characterize them crystallographically, morphologically and electrochemically, and optimize, through the application of statistical methods, the stoichiometry in order to find the compound with the best electrochemical performance for application as cathodes in sodium-ion rechargeable batteries. In addition, as the synthesis of α -NaFeO₂ via sol-gel was not found in the literature, this study also aimed to develop an unprecedented methodology for sol-gel synthesis to obtain α -NaFeO₂ with small particles. Through X-ray diffraction and Rietveld refinement, it was found that the initial chelating agent:metals ratio affects the concentration of α and β -NaFeO₂ phases after calcination. α -NaFeO₂, obtained with the appropriate chelating agent:metals ratio, showed high purity and crystallinity and grains in the order of 200 nm. A discharge capacity of approximately 110 mA h g⁻¹ was obtained when the α -NaFeO₂ electrode obtained via sol-gel was cycled between 1.00 to 4.00 V vs. Na⁺/Na, corresponding to intercalation of approximately 0.5 Na⁺ ions of the formula Na_{1-x}FeO₂. For the other synthesized compounds, with variable x, y and z in NaFe_xNi_yMn_zO₂, it was found that the parameters of the sol-gel synthesis influence the phases formed at the end of the synthetic route and that the behavior along the treatments depends on stoichiometry, thus it was observed that it is necessary to manipulate the synthesis parameters so that each compound can be synthesized with adequate purity and crystallinity to result in an electroactive material with good electrochemical performance as a cathode of sodium-ion batteries.

Key words: Sodium-ion batteries. Sol-gel. Cathode. Intercalation materials. Layered structures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Quantidade de CO ₂ na atmosfera ao longo dos últimos 30 anos. A linha vermelha corresponde aos valores médios mensais e a linha preta aos valores médias anuais.....	20
Figura 1.2	a: Estimativa das contribuições das fontes de energia no consumo total de energia em 2016; b: Capacidade de energia renovável global entre os anos de 2007 e 2017.....	21
Figura 1.3	Formas de armazenamento de energia.	23
Figura 1.4	a: Densidade gravimétrica de energia (DGE) e b: densidade volumétrica de energia (DVE) para alguns sistemas de armazenamento de energia	25
Figura 1.5	Comparação geral do tempo de descarga e potência de várias tecnologias de armazenamento	25
Figura 1.6	Usina hidroelétrica reversível de Goldisthal, Alemanha	26
Figura 1.7	Ilustração esquemática de armazenamento de energia por ar comprimido	27
Figura 1.8	Ilustração esquemática de armazenamento de energia por rotor.....	28
Figura 1.9	Ilustração esquemática de uma célula de combustível alcalina.....	29
Figura 1.10	Cubo de Rubik mostrando a associação dos três componentes das baterias no estado sólido, pastoso e líquido.....	31
Figura 1.11	Ilustração esquemática de uma pilha de zinco/dióxido de manganês (Leclanché).....	32
Figura 1.12	Ilustração esquemática de uma pilha alcalina.....	33
Figura 1.13	Ilustração esquemática de uma bateria de chumbo/ácido.	34
Figura 1.14	Ilustração esquemática de uma bateria de níquel/cádmio.	35
Figura 1.15	Ilustração esquemática de uma bateria de sódio/enxofre.	37
Figura 1.16	Ilustração esquemática de uma bateria de fluxo.....	38
Figura 1.17	Ilustração esquemática de uma bateria de íon-lítio.....	40
Figura 1.18	Comparação das densidades gravimétrica e volumétrica de energia das baterias.....	41
Figura 1.19	Abundância dos elementos na crosta terrestre.....	44

Figura 1.20	Distribuição das reservas de lítio e cobalto.....	45
Figura 1.21	a: Reservas de lítio identificadas; b: Produção de lítio; c: Participação atual da indústria de baterias na demanda de lítio.....	46
Figura 1.22	a: Reservas de cobalto identificadas; b: Produção de cobalto; c: Participação atual da indústria de baterias na demanda de cobalto.	47
Figura 1.23	Publicações científicas relacionadas ao termo “sodium ion battery” até o ano de 2019.....	49
Figura 1.24	Ilustração de um sistema de bateria de íons-sódio.....	50
Figura 1.25	Expansão volumétrica de eletrodos de conversão de diferentes compostos para reação com lítio e sódio	54
Figura 1.26	Representação esquemática de estruturas cristalinas de intercalação em 1D, 2D e 3D e ilustração dos mecanismos de inserção no material hospedeiro [H].	56
Figura 1.27	Estrutura cristalina de TiO ₂ a: rutilo; b: anatase; c: bronze; d: brookita; e: de Na ₂ Ti ₃ O ₇	57
Figura 1.28	Ilustração esquemática das estruturas do carbono duro e do grafite e o mecanismo de inserção de íons de lítio e sódio.....	57
Figura 1.29	Comparação das propriedades de diferentes tipos de materiais anódicos para baterias de íon-sódio.....	58
Figura 1.30	Ilustração esquemática da SEI formadas em eletrodos de baterias de íon-sódio.....	61
Figura 1.31	Ilustração esquemática da interfase de um eletrodo lamelar com um eletrólito a: aquoso e b: orgânico.	62
Figura 1.32	Estruturas cristalinas de a: marcita NaFePO ₄ ; b: olivina NaFePO ₄ ; c: Na ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; d: Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ (tipo NASICON).....	65
Figura 1.33	Estrutura cristalina dos análogos do azul da Prússia.....	66
Figura 1.34	Estrutura cristalina de Na _{0,44} MnO ₂	67
Figura 1.35	Estrutura cristalina e classificação dos óxidos lamelares.....	69
Figura 1.36	Caminhos de difusão dos íons de sódio nos óxidos lamelares dos tipos P2 e O2.....	71
Figura 1.37	Representação das estruturas cristalinas de α-NaFeO ₂ com estrutura a: tipo sal de rocha e b: tipo O3.	72
Figura 1.38	Caminhos de difusão dos íons de sódio nos óxidos lamela-	

	res dos tipos O3 e P3.....	73
Figura 1.39	Comparação das propriedades de diferentes tipos de materiais catódicos para baterias de íon-sódio.....	74
Figura 1.40	a: Representações da distribuição eletrônica e do desdobramento dos orbitais d para o íon Ni ³⁺ (spin baixo) com coordenação octaédrica e b: ilustração esquemática do octaedro de NiO ₆	76
Figura 1.41	Ilustração esquemática das estruturas cristalinas de NaMO ₂ pertencendo ao grupo espacial a: $R\bar{3}m$ e b: $C/2m$, desenhadas utilizando o programa VESTA.[46]	76
Figura 1.42	a: Curva de carga-descarga e b: micrografia eletrônica de varredura de O'3-NaNiO ₂	77
Figura 1.43	a: Representações da distribuição eletrônica e do desdobramento dos orbitais d para o íon Mn ³⁺ (spin alto) com coordenação octaédrica e b: ilustração esquemática do octaedro de MnO ₆	78
Figura 1.44	Estruturas cristalinas de a: α -NaMnO ₂ e b: β -NaMnO ₂	78
Figura 1.45	Ilustração esquemática das fases de Na _x MnO ₂ em função do valor de x	79
Figura 1.46	a: Curva de carga-descarga e b: micrografia eletrônica de varredura de O'3-NaMnO ₂	80
Figura 1.47	Estruturas cristalinas das fases a: α -NaFeO ₂ ; b: β -NaFeO ₂ e c: γ -NaFeO ₂ , desenhadas utilizando o programa VESTA.[46]...	80
Figura 1.48	a: Curva de carga-descarga e b: micrografia eletrônica de varredura de O3-NaFeO ₂	81
Figura 1.49	Curvas de carga-descarga inicial de α -NaFeO ₂ com diferentes potenciais de corte vs. Na ⁺ /Na na taxa de corrente de 12 mA g ⁻¹	82
Figura 1.50	Mecanismo proposto para a migração de ferro durante a extração de sódio de α -NaFeO ₂	82
Figura 2.1	Compostos de NaFe _x Ni _y Mn _z O ₂ estudados.....	85
Figura 3.1	Etapas envolvidas em uma síntese sol-gel.....	86
Figura 3.2	Soluções resultantes da mistura das soluções com os sais de sódio e dos metais de transição para cada composto es-	

	tudado.....	87
Figura 3.3	a: Ilustração esquemática de um tubo de raios X; b: Espectro de emissão de raios X do cobre e espectro de absorção de raios X do níquel; c: ilustração esquemática da emissão de raios X do cobre.....	87
Figura 3.4	Ilustração esquemática da difração de raios X por planos atômicos com espaçamento d_{hkl}	88
Figura 3.5	Ilustração esquemática da geometria Bragg-Brentano	89
Figura 3.6	Fotos da sequência da preparação do eletrodo do catodo. a: <i>Slurry</i> homogeneizado no moinho de bolas; b: folha de alumínio com <i>slurry</i> ; c: catodo cortado em discos de 11 mm de diâmetro	95
Figura 3.7	Ilustração esquemática da cela eletroquímica do tipo botão utilizada no trabalho, onde R é o eletrodo de referência, A o eletrodo auxiliar e T o eletrodo de trabalho.....	96
Figura 3.8	a: Corrente em função do tempo e b: correspondente variação de potencial em cronopotenciometrias sucessivas	98
Figura 3.9	Representação esquemática de regiões possivelmente encontradas em uma curva de descarga	99
Figura 4.1	Difratogramas do precursor e das amostras tratadas em 500 °C por 1 hora e 600 °C por 2 horas, 2 dias, 4 dias e 5 dias obtidas com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico. Em a: os difratogramas completos e b: as ampliações de intervalos de 2θ selecionados. Os picos indicados pelas linhas pontilhadas e índices de Miller preto e laranja representam a fase α -NaFeO ₂ e Fe ₃ O ₄ , respectivamente	104
Figura 4.2	Refinamento de Rietveld do difratograma da amostra com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias	107
Figura 4.3	Curva de decomposição térmica do gel da síntese com a razão de 2:1 de metais:ácido cítrico.....	110
Figura 4.4	Espectro de absorção no infravermelho médio da amostra de α -NaFeO ₂ da síntese 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias	111

Figura 4.5	Ilustração esquemática dos modos vibracionais do grupo espectroscópico D_{3d}^5	112
Figura 4.6	Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de α - NaFeO_2 da síntese 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias	113
Figura 4.7	Isoterma de adsorção-desorção de N_2 em -193 °C na amostra de α - NaFeO_2 com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias	114
Figura 4.8	Curvas de carga-descarga da amostra de α - NaFeO_2 com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias: a: na taxa de corrente de 0,1C na janela de potencial de 1,00 a 3,00 V vs. Na^+/Na ; b: de 1,00 a 3,50 V vs. Na^+/Na ; c: na taxa de corrente de 0,05C na janela de potencial de 1,00 a 3,50 V vs. Na^+/Na e d: de 1,00 a 4,00 V vs. Na^+/Na	116
Figura 4.9	Voltamogramas da amostra de α - NaFeO_2 com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias a: na janela de potencial de 1,00 a 3,50 V vs. Na^+/Na em diferentes velocidades de varredura e b: na velocidade de varredura de 0,5 mV s^{-1} em diferentes janelas de potenciais ..	117
Figura 4.10	Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do $\text{O}'_3\text{-NaNiO}_2$. Em a: os difratogramas completos e b: a ampliação de um intervalo de 2θ selecionado.....	118
Figura 4.11	Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do α - NaMnO_2	120
Figura 4.12	Comparação entre os difratogramas da amostra calcinada em 900 °C por 15 horas assim que sintetizada e depois de exposta ao ar atmosférico por 4 meses	122
Figura 4.13	Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do $\text{O}_3\text{-NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$	123

Figura 4.14	Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O ₃ -NaFe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	125
Figura 4.15	Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O ₃ -NaNi _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	127
Figura 4.16	Difratogramas do precursor e das amostras calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 12 horas para a síntese do O ₃ -NaFe _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	129
Figura 4.17	Difratogramas do precursor e das amostras calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 12 horas para a síntese do O ₃ -NaFe _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O ₂	131
Figura 4.18	Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O ₃ -NaFe _{1/6} Ni _{2/3} Mn _{1/6} O ₂	133
Figura 4.19	Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O ₃ -NaFe _{1/6} Ni _{1/6} Mn _{2/3} O ₂	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Requisitos para o armazenamento de energia para aplicações específicas24
Tabela 1.2	Comparações entre algumas tecnologias de armazenamento de energia, sendo DGE densidade gravimétrica de energia, DVE densidade volumétrica de energia e DGP densidade volumétrica de potência42
Tabela 1.3	Comparação das propriedades do lítio e do sódio sendo A o metal alcalino correspondente51
Tabela 1.4	Ligas metálicas de alguns elementos do grupo 14, 15 e 16 com sódio, potenciais médios da reação de sodiação e capacidades teóricas das ligas55
Tabela 1.5	Propriedades físico-químicas básicas dos sais de sódios mais frequentemente utilizados nos eletrólitos das baterias de íon-sódio61
Tabela 1.6	Solventes orgânicos comumente utilizados em baterias de íon sódio e suas principais propriedades físico-químicas63
Tabela 1.7	Grupos espaciais e posições atômicas para os tipos de estrutura O3 e P272
Tabela 1.8	Comparação da abundância elementar na crosta terrestre, estado de oxidação, configuração eletrônica e distorção de Jahn-Teller dos metais de transição formadores de óxidos lamelares do tipo O375
Tabela 1.9	Comparação dos óxidos lamelares O'3-NaNiO ₂ , O'3-NaMnO ₂ e O3-NaFeO ₂83
Tabela 3.1	Temperaturas e tempos de calcinação de cada um dos compostos estudados86
Tabela 3.2	Parâmetros refinados em cada fase presente nos difratogramas obtidos através do método de Rietveld94
Tabela 4.1	Resultados do refinamento de Rietveld dos difratogramas dos precursores e das amostras calcinadas em 600 °C por 4 dias com diferentes concentrações iniciais de ácido cítrico104

Tabela 4.2	Resultados do refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras obtidas com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico tratadas em diferentes tempos e temperaturas.....	107
Tabela 4.3	Parâmetros de rede da fase de Fe_3O_4 no precursor e nas amostras com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinadas em 500 °C por 1 hora e 600 °C por 2 horas.....	108
Tabela 4.4	Parâmetros cristalográficos de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ na amostra com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias	109
Tabela 4.5	Tamanho de cristalito obtido por meio do refinamento de Rietveld da fase de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ nas amostras com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinadas em 600 °C por diferentes tempos	114
Tabela 4.6	Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do $\text{O}'_3\text{-NaNiO}_2$	119
Tabela 4.7	Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do $\alpha\text{-NaMnO}_2$	121
Tabela 4.8	Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do $\text{O}_3\text{-NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$	124
Tabela 4.9	Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do $\text{O}_3\text{-NaFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$	126
Tabela 4.10	Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do $\text{O}_3\text{-NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$	128

Tabela 4.11	Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas do precursor e das amostras tratadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 12 horas para a síntese do O3-NaFe _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂130
Tabela 4.12	Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas do precursor e das amostras tratadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 12 horas para a síntese do O3-NaFe _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O ₂132
Tabela 4.13	Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O3-NaFe _{1/6} Ni _{2/3} Mn _{1/6} O ₂134
Tabela 4.14	Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O3-NaFe _{1/6} Ni _{1/6} Mn _{2/3} O ₂136

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Método de Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller
CAES	Armazenamento de Energia por Ar Comprimido (Compressed Air Energy Storage Systems)
Cdn	Capacidade de Descarga Nominal
DGE	Densidade Gravimétrica de Energia
DGP	Densidade Gravimétrica de Potência (DGP)
DMC	Carbonato de Dimetila (Dimethyl carbonate)
DME	Dimetoxietano
DVE	Densidade Volumétrica de Energia
EC	Carbonato de Etileno (Ethyl carbonate)
EES	Armazenamento Eletroquímico de Energia (Electrochemical Energy Storage)
FTIR	Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês Fourier-Transform InfraRed spectroscopy)
LIB	Bateria de Íon-Lítio (Lithium-Ion Battery)
NMP	N-Metilpirrolidona
OCV	Potencial de Circuito Aberto (Circuit Opned Voltage)
PC	Carbonato de Propileno (Propylene Carbonate)
PHS	Usina Hidrelétrica Reversível (Pumped Hydroelectric Storage)
PVC	Policloreto de Vinila (Polyvinyl chloride)
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno (Polyvinylidene fluoride)
SEI	Interfase sólida entre eletrodo e eletrólito (Solid Electrolyte Interface)
SIB	Bateria de Íon-Sódio (Sodium-Ion Battery)
UPS	Fonte de Alimentação Ininterrupta (Uninterruptible Power Supply)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	MUDANÇAS CLIMÁTICAS	20
1.2	TECNOLOGIAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA	22
1.2.1	Sistemas de Armazenamento de Energia via Energia Mecânica	26
1.2.1.1	Armazenamento hidroelétrico bombeado	26
1.2.1.2	Armazenamento de energia por ar comprimido	26
1.2.1.3	Armazenamento de energia por rotor	27
1.2.2	Sistemas de Armazenamento Eletroquímicos.....	29
1.2.2.1	Células de combustível	29
1.2.2.2	Supercapacitores	30
1.2.2.3	Baterias secundárias.....	30
1.3	BATERIAS.....	30
1.3.1	Baterias Primárias.....	32
1.3.2	Baterias Secundárias	33
1.3.2.1	Baterias de chumbo/ácido.....	34
1.3.2.2	Baterias de níquel/cádmio.....	35
1.3.2.3	Baterias de níquel/hidreto metálico	36
1.3.2.4	Baterias de sódio/enxofre	36
1.3.2.5	Baterias de fluxo	37
1.3.2.6	Baterias de íon-lítio	38
1.4	RECURSOS NATURAIS	44
1.5	BATERIAS DE ÍON-SÓDIO	48
1.5.1	Aspectos Históricos.....	48
1.5.2	Operação	49
1.5.3	Anodo.....	52
1.5.3.1	Materiais de conversão	53
1.5.3.2	Materiais de reação de liga	54
1.5.3.3	Materiais de inserção	55
1.5.3.3.1	<i>Óxidos a base de titânio</i>	56
1.5.3.3.2	<i>Carbono duro</i>	57
1.5.4	Eletrólito	58

1.5.4.1	Estado sólido.....	59
1.5.4.2	Polímero.....	59
1.5.4.3	Líquido iônico.....	60
1.5.4.4	Solvente	60
1.5.4.4.1	<i>Solvente aquoso</i>	62
1.5.4.4.2	<i>Solvente orgânico</i>	62
1.5.5	Catodo	64
1.5.5.1	Compostos polianiônicos	64
1.5.5.2	Ferrocianetos	65
1.5.5.3	Óxidos de metais de transição	66
1.5.5.3.1	<i>Óxidos de túnel</i>	66
1.5.5.3.2	<i>Óxidos lamelares</i>	68
1.5.5.3.2.1	Óxidos lamelares tipo P2	70
1.5.5.3.2.2	Óxidos lamelares tipo O3.....	71
1.5.5.3.2.2.1	O'3-NaNiO2.....	76
1.5.5.3.2.2.2	O'3-NaMnO2	77
1.5.5.3.2.2.3	O3-NaFeO2.....	80
1.5.5.3.2.2.4	O3-NaFexNiyMnzO2.....	83
2	OBJETIVO	85
3	METODOLOGIA	86
3.1	SÍNTESE SOL-GEL	86
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	89
3.3	TERMOGRAVIMETRIA	94
3.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	94
3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	95
3.6	ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL	95
3.7	ELETROQUÍMICA	96
3.7.1	Confecção Dos Eletrodos	96
3.7.2	Montagem Da Cella Eletroquímica	97
3.7.3	Parâmetros Eletroquímicos.....	98
3.7.4	Cronopotenciometria.....	100

3.7.5	Voltametria Cíclica	102
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
4.1	O ₃ -NAFEO ₂	103
4.1.1	Parâmetros Sintéticos e Cristalográficos	103
4.1.2	Análises Termogravimétrica e Espectroscópica.....	110
4.1.3	Análises Morfológica e de Área Superficial	112
4.1.4	Análise Eletroquímica	114
4.2	O ₃ -NANIO ₂	117
4.3	O ₃ -NAMNO ₂	120
4.4	O ₃ -NAFE _{1/2} NI _{1/2} O ₂	122
4.5	O ₃ -NAFE _{1/2} MN _{1/2} O ₂	125
4.6	O ₃ -NANI _{1/2} MN _{1/2} O ₂	127
4.7	O ₃ -NAFE _{1/3} NI _{1/3} MN _{1/3} O ₂	129
4.8	O ₃ -NAFE _{2/3} NI _{1/6} MN _{1/6} O ₂	131
4.9	O ₃ -NAFE _{1/6} NI _{2/3} MN _{1/6} O ₂	133
4.10	O ₃ -NAFE _{1/6} NI _{1/6} MN _{2/3} O ₂	135
5	CONCLUSÃO	137
	REFERÊNCIAS	138

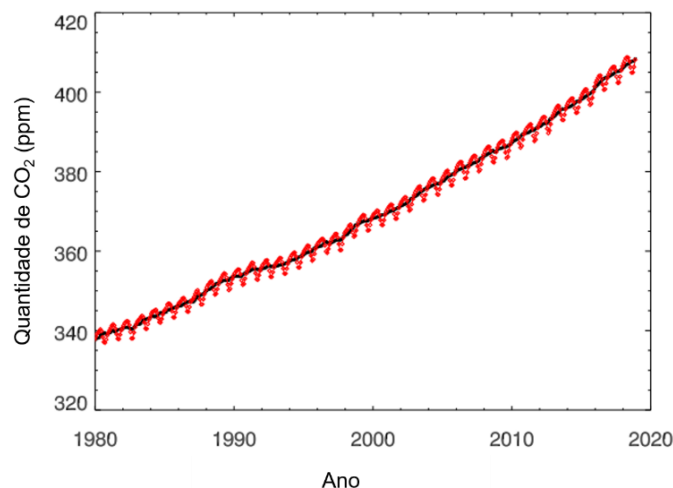
1. INTRODUÇÃO

1.1. MUDANÇAS CLIMÁTICAS

Os combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão) são amplamente utilizados na geração e no transporte de energia elétrica devido à sua fácil portabilidade e rápida conversão em movimento, sendo, portanto, a principal fonte de energia dos veículos e o recurso energético mais usado em todo o mundo.[1], [2] Todavia, são responsáveis por quase 60% das emissões globais dos gases de efeito estufa.[1]

Os níveis de dióxido de carbono na atmosfera cresceram substancialmente e sua quantidade em 2018 foi estimada em 405 ppm (Figura 1.1).[3] A elevação da quantidade de gases de efeito estufa, gerados antropogenicamente, acarretou em graves mudanças climáticas, que poderão resultar ainda em maiores problemas ambientais, como por exemplo aumento do nível e da temperatura dos oceanos.[4]

Figura 1.1 – Quantidade de CO₂ na atmosfera ao longo dos últimos 30 anos. A linha vermelha corresponde aos valores médios mensais e a linha preta aos valores médios anuais.



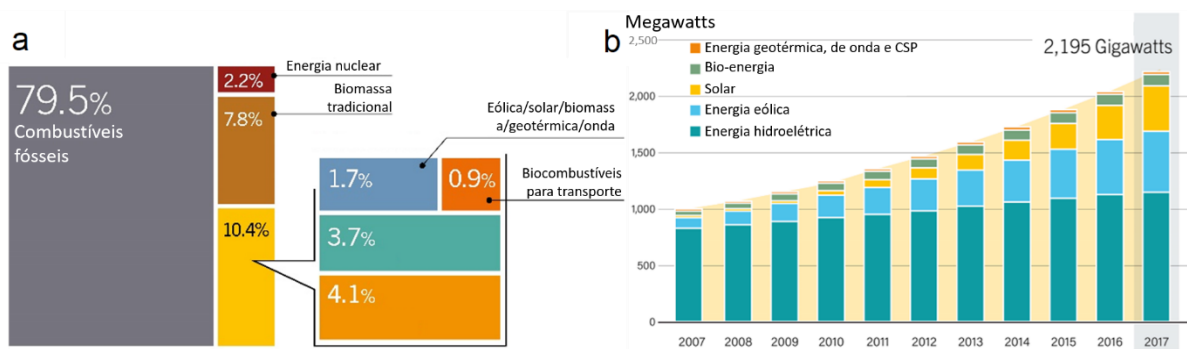
Fonte: Dlugokencky, 2018.

A mudança climática devido ao aumento dos gases de efeito estufa na atmosfera e ao esgotamento dos recursos naturais tornou-se um dos principais desafios do século XXI, requerendo uma redução no consumo de combustíveis fósseis.[1] [2], [5] Para suprir esta necessidade energética desenvolveram-se diversas fontes de energia limpa e renovável, como eólica, solar e geotérmica.[1], [2] Além

disso, há o desenvolvimento de veículos híbridos e totalmente elétricos, que podem reduzir drasticamente as emissões de CO₂ relacionadas ao transporte.[6]

As fontes de energia renovável representaram em 2016 apenas 10,4% da produção mundial de energia (Figura 1.2a), entretanto a geração de eletricidade a partir de fontes renováveis tem crescido vertiginosamente (Figura 1.2b).[4], [7]

Figura 1.2 – a: Estimativa das contribuições das fontes de energia no consumo total de energia em 2016; b: Capacidade de energia renovável global entre os anos de 2007 e 2017.



Fonte: REN21, 2018.

Uma das principais vantagens das fontes de energia renovável é sua deslocalização, permitindo a produção de eletricidade perto do local de consumo, sem gerar poluição e de forma segura.[4], [5] No entanto, a maior desvantagem destas fontes energéticas é sua natureza intermitente, dependendo intensamente do tempo, espaço, estação e clima.[4], [5], [8] Por exemplo, as usinas fotovoltaicas geram grande quantidade de energia durante o dia, quando o consumo frequentemente é menor, e durante a noite a energia produzida às vezes não é suficiente para suprir a demanda momentânea. Este desequilíbrio entre a produção de energia a partir de fontes renováveis e seu consumo pode envolver períodos que variam de minutos, considerando quedas devido à ausência de produção instantânea (como tempo nublado ou calmaria), há meses, particularmente em latitudes elevadas onde há discrepâncias sazonais na luminosidade natural. [9]

Os dispositivos de armazenamento de energia podem solucionar este problema, pois atuam armazenando o excesso de energia durante os períodos de geração excedente e fornecendo a energia armazenada quando a geração é insuficiente.[4] Além de permitir a ampliação da produção de energias de fontes renováveis pela combinação da oferta com a demanda de eletricidade, o sistema de ar-

mazenamento de energia: atua como *backup*, evitando interrupções no fornecimento, e como filtro, que melhora a qualidade do sinal.[6]

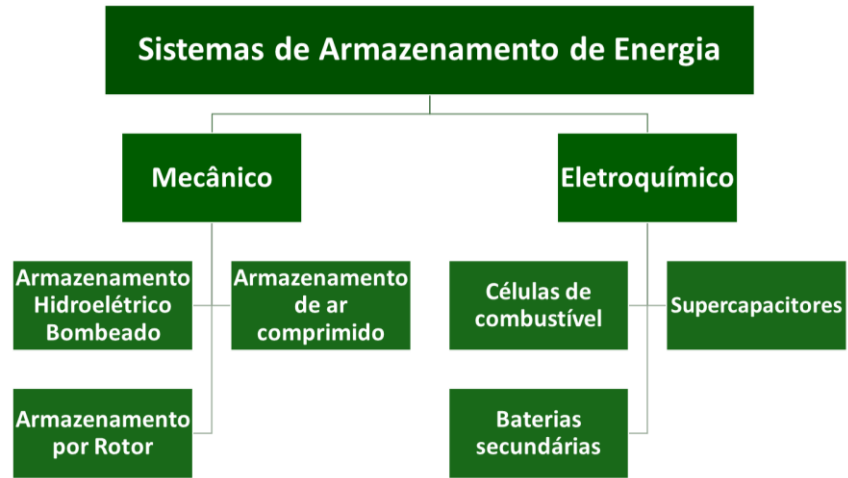
Assim, para ampliação da produção de energias de fontes renováveis é necessário o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia mais eficientes e de custos acessíveis.[1]

1.2. TECNOLOGIAS DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA

Um dispositivo de armazenamento de energia, que também pode ser chamado de acumulador, é um sistema que armazena energia para posteriormente ser usada em alguma operação.[10] A energia pode ser armazenada em diversas formas, como por exemplo, na forma de energia térmica, mecânica, química, elétrica ou magnética. Porém, nem todas as formas de armazenamento de energia são tecnicamente adequadas.[6] Existem várias tecnologias de armazenamento de energia desenvolvidas e comercializadas, como ilustrado na Figura 1.3.

A escolha do sistema mais adequado é realizada considerando-se as necessidades do emprego, como custo, tempo de vida útil, tempo de resposta, densidade volumétrica de energia (DVE) ($W h L^{-1}$), densidade gravimétrica de energia (DGE) ($W h kg^{-1}$), densidade gravimétrica de potência (DGP) ($W kg^{-1}$), faixa de temperatura operacional, manutenção, segurança e impacto ambiental. A Figura 1.4 compara as densidades gravimétrica e volumétrica de energia para alguns sistemas de armazenamento de energia. Uma comparação do tempo de descarga e da potência entre várias tecnologias de armazenamento é apresentada na Figura 1.5. A Tabela 1.1 apresenta os principais requerimentos para cada tipo de uso dos sistemas de armazenamento de energia. [4], [6], [10], [11]

Figura 1.3 – Formas de armazenamento de energia.



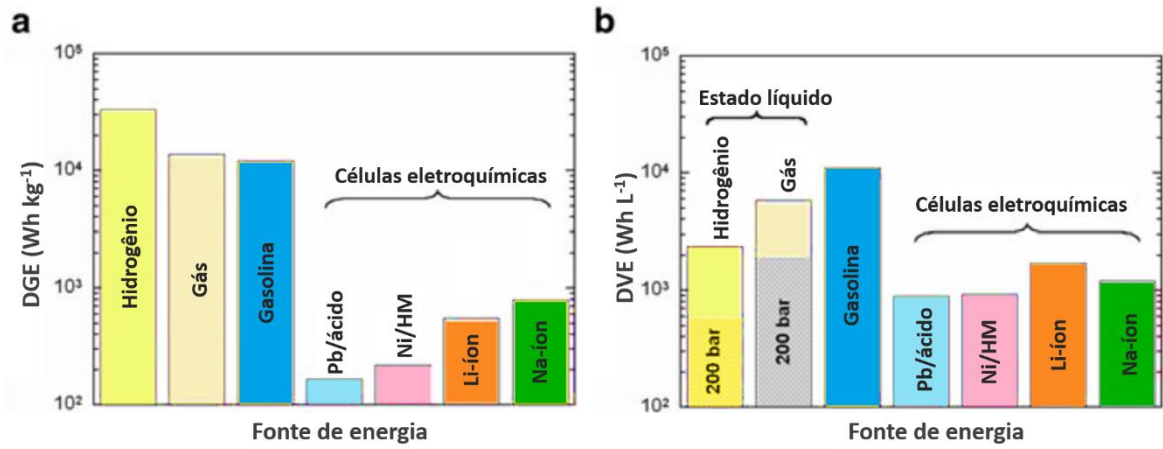
Fonte: modificado de Garche, 2013.

Tabela 1.1 – Requisitos para o armazenamento de energia para aplicações específicas.

	Aplicação	Características importantes
Partida, iluminação e ignição	Automóveis	Custo; $W\text{ kg}^{-1}$, sem manutenção
	Caminhões, tratores e barcos	Custo; $W\text{ kg}^{-1}$; $W\text{ h kg}^{-1}$
Tração	Maquinários e cadeiras de roda elétricas	Custo; $W\text{ h kg}^{-1}$
	Veículos elétricos	$W\text{ kg}^{-1}$; $W\text{ h kg}^{-1}$; $W\text{ h L}^{-1}$; tempo de vida longo; sem manutenção
	Veículos híbridos	$W\text{ kg}^{-1}$; $W\text{ h kg}^{-1}$; sem manutenção
Estacionária	Inversores para suporte de rede de iluminação de emergência	$W\text{ kg}^{-1}$; tempo de vida longo
	Armazenamento para sistemas de energia intermitentes (solar, eólica)	$W\text{ h kg}^{-1}$; tempo de vida longo; sem manutenção
	Armazenamento para sistemas de energia conectados em rede	Custo
Portátil	Dispositivos eletrônicos portáteis (celulares, laptops, ferramentas)	$W\text{ kg}^{-1}$; $W\text{ h kg}^{-1}$; $W\text{ h L}^{-1}$; tempo de vida longo; sem manutenção
Aeronáutica	Armazenamento para sistemas de energia autônomos	$W\text{ h kg}^{-1}$; tempo de vida longo; sem manutenção

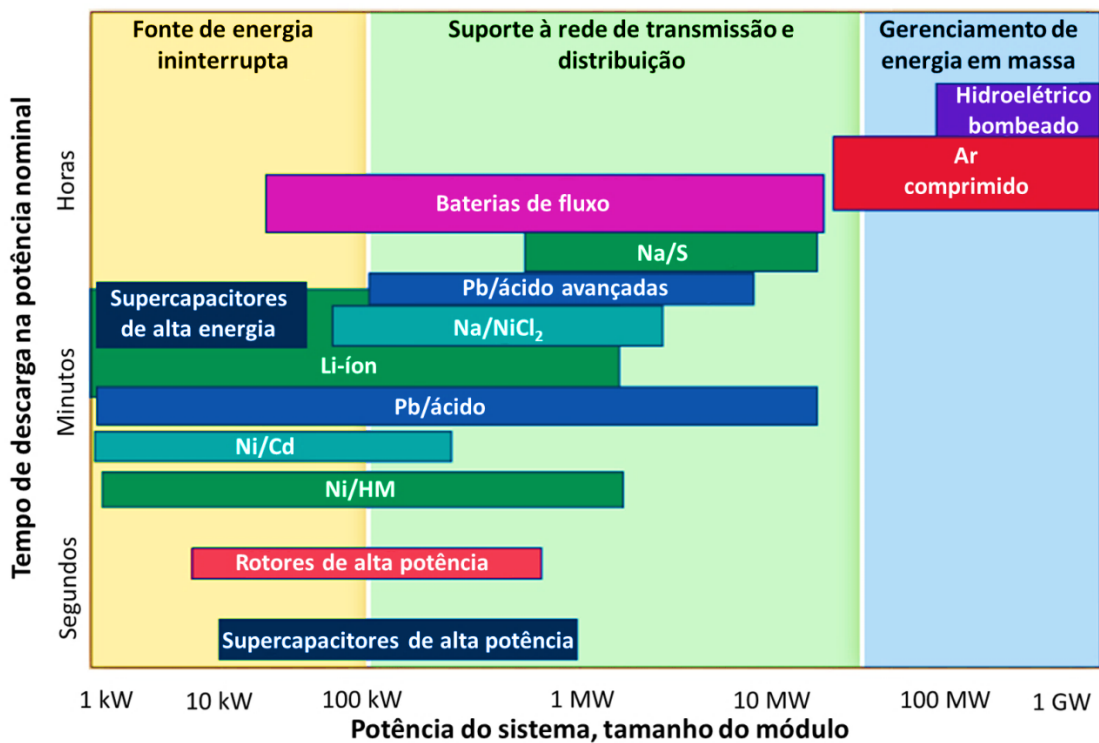
Fonte: modificado de Glaize, 2013.

Figura 1.4 – a: Densidade gravimétrica de energia (DGE) e **b:** densidade volumétrica de energia (DVE) para alguns sistemas de armazenamento de energia.



Fonte: modificado de Nazri, 2015.

Figura 1.5 – Comparação geral do tempo de descarga e potência de várias tecnologias de armazenamento.



Fonte: modificado de Dunn, 2011.

1.2.1. Sistemas de Armazenamento de Energia via Energia Mecânica

1.2.1.1. Armazenamento hidroelétrico bombeado

Também chamado de usina hidroelétrica reversível (em inglês *Pumped Hydroelectric Storage*, PHS), este sistema armazena energia na forma de energia potencial, bombeando água para um reservatório elevado e depois passando por uma turbina, em uma altitude menor, para converter a energia potencial armazenada. A Figura 1.6 exibe a usina hidroelétrica reversível que se localiza em Goldisthal na Alemanha. Este sistema é utilizado em instalações de armazenamento em grande escala, apresenta um ciclo de vida longo e sua eficiência global de armazenamento de energia, incluindo perdas por evaporação, está na faixa de 70 a 85%. No entanto, o PHS exige um terreno adequado e conexão com um rio, sendo tipicamente encontrado em regiões montanhosas, portanto, geograficamente limitado.[4]–[6]

Figura 1.6 – Usina hidroelétrica reversível de Goldisthal, Alemanha.



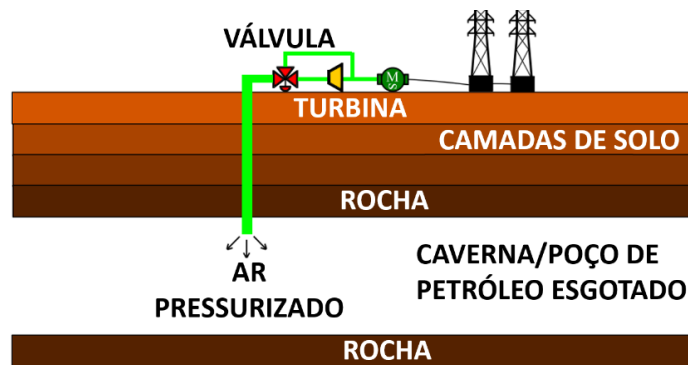
Fonte: Garche, 2013.

1.2.1.2. Armazenamento de energia por ar comprimido

No armazenamento de energia por ar comprimido (em inglês *Compressed Air Energy Storage Systems*, CAES) o estoque de energia ocorre através da compressão de ar, em espaços fechados, como cavernas, poços de petróleo esgotados e formações rochosas permeáveis a gás, durante os períodos de geração excedente, como esquematizado na Figura 1.7. Nos períodos de demanda, ocorre a expansão do ar comprimido através de uma turbina. Este sistema de armazenamen-

to apresenta uma baixa eficiência de 40 a 55%, devido à necessidade de resfriamento durante a compressão do gás e de aquecimento durante sua expansão. Além disso, o CAES, assim como o PHS, requer formações geográficas específicas para sua instalação.[4], [6]

Figura 1.7 – Ilustração esquemática de armazenamento de energia por ar comprimido.

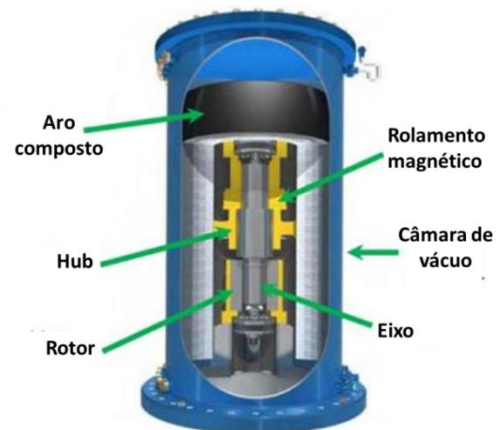


Fonte: modificado de Shanmugam, 2015.

1.2.1.3. Armazenamento de energia por rotor

O armazenamento de energia por rotor (em inglês, *flywheel*) se dá por meio da conversão de energia elétrica em energia cinética, na forma de momento angular de massas giratórias. Para diminuir atrito, a rotação é realizada no vácuo e com suspensão magnética, conforme ilustrado na Figura 1.8. Este tipo de dispositivo fornece alta potência em segundos, não libera gases de efeito estufa, não utiliza reagentes químicos, pode operar sob condições severas além de ter uma longa vida útil (~100.000 ciclos de carga/descarga), todavia o conteúdo energético é limitado e o custo inicial bastante elevado.[4], [6]

Figura 1.8 – Ilustração esquemática de armazenamento de energia por rotor.



Fonte: modificado de Shanmugam, 2015.

1.2.2. Sistemas de Armazenamento Eletroquímicos

O armazenamento eletroquímico de energia (do inglês *Electrochemical Energy Storage*, EES) é baseado em reações eletroquímicas, de oxirredução, ou seja, no armazenamento de energia na forma de energia química.[4]

1.2.2.1. Células de combustível

Este sistema possui um fornecimento contínuo de combustível, hidrogênio (gerado a partir da eletrólise da água e armazenado como gás H₂) e oxigênio (ar), que produz energia na presença de um eletrólito por meio de reações redox que ocorrem nos eletrodos.[12], [13] Frequentemente, os combustíveis e os produtos fluem, enquanto o eletrólito alcalino permanece dentro da célula, como ilustrado na Figura 1.9. A reação que acontece nesse sistema é a da formação da água, descrita na Reação 1.1 a seguir.[6], [12]

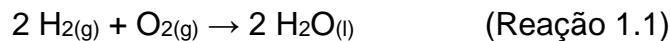
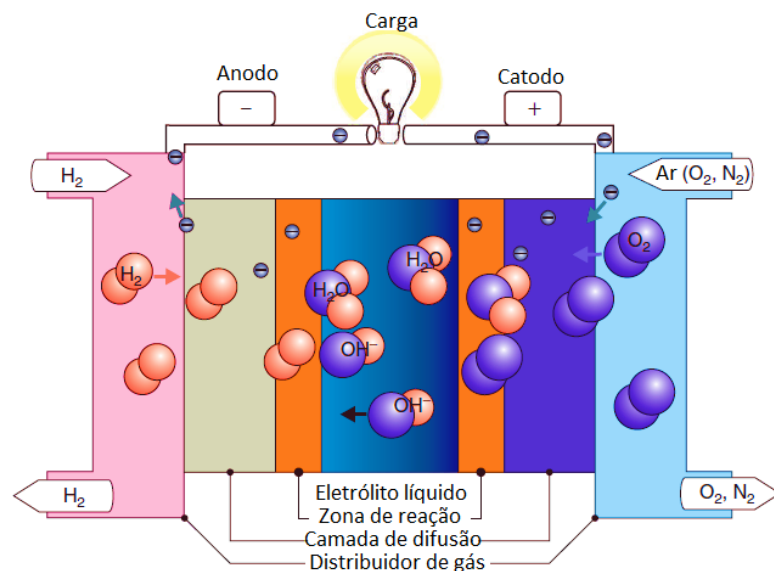


Figura 1.9 – Ilustração esquemática de uma célula de combustível alcalina.



Fonte: modificado de Schulze, 2009.

Os eletrodos de uma célula de combustível não participam da reação eletroquímica, sendo apenas catalíticos e relativamente estáveis.[12] A eficiência total é limitada em aproximadamente 30%, devido à falta de reversibilidade na produção e no consumo de oxigênio em processos eletroquímicos, além de apresentar custo relativamente elevado.[6], [13]

1.2.2.2. Supercapacitores

O prefixo “super” advém do fato destes dispositivos apresentarem capacitâncias muito maiores que os capacitores tradicionais, armazenando energia através da separação de cargas, em eletrodos feitos de materiais ativos (de grande área superficial) iguais (simétrico) ou diferentes (assimétrico) separados por uma membrana.[12], [13] Possuem elevada densidade gravimétrica de potência e longa vida útil, uma vez que sua operação é baseada apenas no transporte de massa durante a carga e a descarga. Todavia, a capacidade de armazenamento de energia de um supercapacitor é limitada e o tempo de um ciclo de carga e descarga é da ordem de alguns segundos, apresentando alta taxa de autodescarga.[6]

1.2.2.3. Baterias secundárias

Dentro os sistemas de armazenamento de energia em larga escala, destacam-se as baterias secundárias, pois apresentam flexibilidade, alta eficiência de conversão de energia, longa vida útil, funcionamento livre de poluição, e manutenção simples.[2], [14] As baterias de íon-lítio já estão sendo aplicadas em veículos híbridos e elétricos,[2], [15] mas para que ocorra a popularização destes automóveis e a ampliação do sistema de armazenamento de energia oriundo de fontes renováveis é necessário que as baterias recarregáveis se tornem mais eficientes, com maiores ciclos de vida e possuam um menor custo que as baterias atuais existentes no mercado.[9]

1.3. BATERIAS

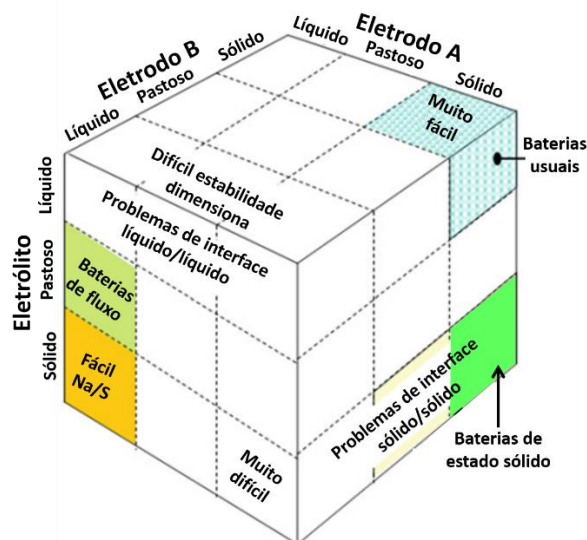
Uma bateria, um conjunto de pilhas (células eletroquímicas) conectadas em série ou paralelo, é um dispositivo que converte a energia química, contida nos materiais ativos da estrutura do eletrodo, em energia elétrica por meio de reações de oxirredução, cuja transferência de elétrons de um material para outro ocorre por meio de um circuito elétrico externo e a restauração da neutralidade da carga

através da migração de íons.[12], [14], [16], [17] Uma célula eletroquímica é composta por:

- Eletrodo positivo (catodo), que recebe elétrons do circuito externo, sendo reduzido durante a reação espontânea;
- Eletrodo negativo (anodo), que doa elétrons para o circuito externo, ou seja, é oxidado durante a reação eletroquímica espontânea;
- Eletrólito, que fornece o meio para a condução de íons dentro da célula entre o anodo e o catodo. Pode ser líquido, pastoso ou sólido, desde que seja um bom condutor iônico e não seja eletronicamente condutor, uma vez que a condução de elétrons levaria a um curto-circuito interno da pilha.[12], [16]

Os componentes de uma bateria, eletrodos positivo e negativo e eletrólito, podem ser sólidos, líquidos e/ou pastosos, entretanto nem todas as interfaces possíveis são fáceis de manipular. A Figura 1.10 apresenta o cubo de Rubik, onde cada um dos eixos corresponde a um dos componentes da bateria. Comumente, as baterias são confeccionadas com eletrodos sólidos e eletrólito líquido. Baterias completas em estado sólido apresentam problemas de instabilidade na interface, por isso encontra-se em desenvolvimento. Todavia, há baterias comercializadas baseadas em eletrodos líquidos e eletrólito sólido, como ocorre nas baterias de sódio/enxofre.[10]

Figura 1.10 – Cubo de Rubik mostrando a associação dos três componentes das baterias no estado sólido, pastoso e líquido.



Fonte: modificado de Nazri, 2015.

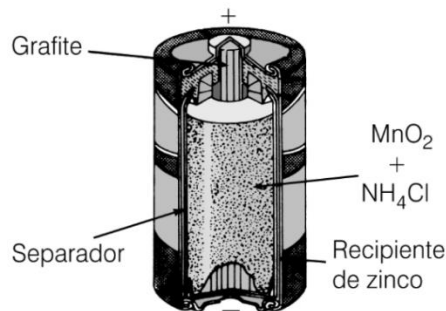
As baterias podem ser classificadas de acordo com o estado físico de seu eletrólito (células líquidas ou sólidas), com a temperatura de operação (baterias de baixa e alta temperatura), com a natureza de seus componentes (células aquosas e não aquosas) e, mais comumente, com o princípio de funcionamento, em primárias, quando não são recarregáveis, ou secundárias, quando podem ser recarregadas.[10], [12], [16]

1.3.1. Baterias Primárias

Nas baterias primárias as reações de oxirredução ocorrem de modo irreversível, ou seja, não são recarregáveis, logo nascem carregadas e são descarregadas uma única vez e descartadas. Estas baterias operam eletricamente como resultado de uma reação química espontânea, contudo os produtos da reação não são regenerados aos reagentes por meio da reversão da reação de oxirredução.[12], [16]

A maioria das células primárias comerciais possui o eletrólito na forma de uma pasta e, desta forma, são denominadas de pilhas secas. A bateria primária mais comum é a de zinco-dióxido de manganês, uma pilha seca também chamada de célula de Leclanché (Figura 1.11). A célula é composta por um recipiente externo de zinco metálico (anodo), um bastão cilíndrico central de grafite (catodo) rodeado por uma mistura de óxido de manganês (II) e grafite e o eletrólito, por sua vez, é uma pasta contendo cloreto de amônio e cloreto de zinco.[12], [18]

Figura 1.11 – Ilustração esquemática de uma pilha de zinco/dióxido de manganês (Leclanché).



Fonte: Bocchi, 2000.

Outro exemplo de pilha seca é a pilha alcalina, que utiliza os mesmos eletrodos, tanto catodo como anodo, da pilha de Leclanché, excetos o eletrólito

que é uma solução aquosa concentrada de hidróxido de potássio com óxido de zinco, de onde origina-se o nome alcalina, e sua montagem (Figura 1.12).[12], [18]

A reação que ocorre nessas pilhas é descrita pela Reação 1.2:[18]

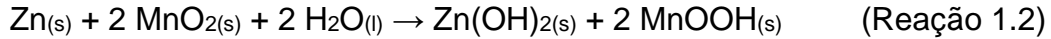
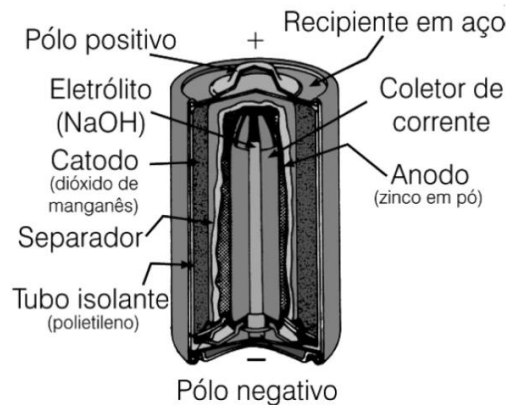


Figura 1.12 – Ilustração esquemática de uma pilha alcalina.



Fonte: Bocchi, 2000.

As vantagens deste tipo de bateria são a alta densidade de energia em baixas taxas de descarga, a ausência de manutenção e a facilidade de uso. São geralmente baratas, entretanto apresentam uma relação custo-benefício atraente apenas para usos que necessitam de baixas correntes, sendo popularmente utilizadas em dispositivos eletrônicos portáteis de pequeno porte, como controles remotos, brinquedos e calculadoras.[16], [18]

1.3.2. Baterias Secundárias

As baterias secundárias são sistemas que podem ser recarregados eletricamente pela passagem de corrente na direção oposta à da corrente de descarga. Assim, estas baterias podem ser utilizadas diversas vezes, sem a necessidade de descarte.[12], [16] Esta é a classe de baterias utilizadas no armazenamento de energia elétrica. Como os processos que ocorrem nas baterias são de origem eletroquímica, estes dispositivos são muito eficientes, pois não são restringidos pelo ciclo de Carnot, como acontece com os processos térmicos, por exemplo a queima de um combustível fóssil.[16]

As baterias recarregáveis são divididas em dois grupos principais dependendo de seu emprego:[12]

- Aplicada como um dispositivo de armazenamento de energia, sendo carregada por uma fonte de energia e fornecendo sua energia sob demanda. Alguns exemplos deste tipo de aplicação são sistemas de aeronaves e automóveis, fonte de alimentação ininterrupta (do inglês *Uninterruptible Power Supply*, UPS) e veículos elétricos híbridos.[12]

- Aplicada como “fonte” de energia, ou seja, operando essencialmente como uma bateria primária que é recarregada após o uso. As baterias secundárias são usadas dessa forma em dispositivos eletrônicos portáteis, ferramentas elétricas, veículos elétricos entre outros.[12]

Há diversos tipos de baterias recarregáveis no mercado com diferentes propriedades, sendo que a escolha da bateria ideal deve ser feita considerando as necessidades da utilização.[6], [12]

1.3.2.1. Baterias de chumbo/ácido

A história destas baterias teve início em 1859, há mais de 150 anos, quando o físico francês Raymond G. Planté construiu o primeiro sistema recarregável, sendo a base para as atuais baterias de chumbo-ácido, sendo, portanto, as baterias secundárias mais antigas.[6], [16], [18] Estas baterias são relativamente baratas, dominando o mercado automotivo como fonte de energia para partida, iluminação e ignição.[6] O dióxido de chumbo é utilizado como o material ativo do catodo, chumbo metálico poroso com elevada área superficial como o material ativo do anodo e o eletrólito é uma solução de ácido sulfúrico. A Reação 1.3 ilustra a reação que se processa nestas baterias.[6], [16]

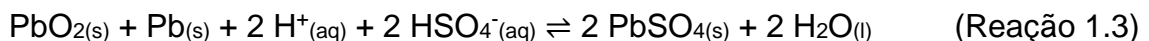
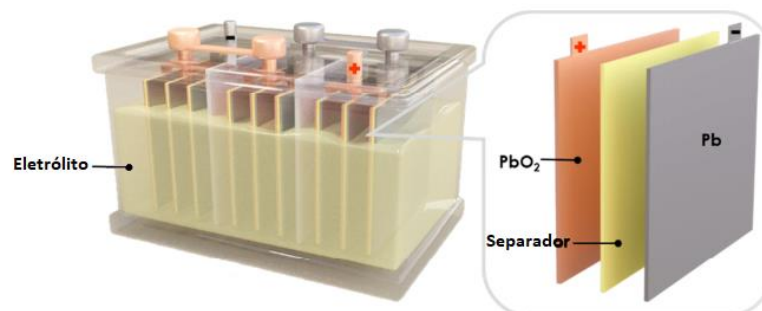


Figura 1.13 – Ilustração esquemática de uma bateria de chumbo/ácido.



Fonte: modificado de Tong, 2019.

O potencial de circuito aberto (em inglês *Circuit Opned Voltage*, OCV) é 2,10 V por célula, operando no intervalo de 1,80 a 2,00 V.[6], [16] Embora a bateria de chumbo-ácido tenha o menor custo específico entre as baterias atualmente comercializadas, sua vida útil (~500 ciclos de carga e descarga) e densidade gravimétrica de energia são inferiores a de outros tipos de baterias, o que aumenta seu custo relativo para aplicações em larga escala.[4], [6], [13], [18]

1.3.2.2. Baterias de níquel/cádmio

Primeiramente proposta pelo sueco Waldemar Jungner em 1899, as baterias de níquel/cádmio são cerca de 5 a 10 vezes mais caras que a baterias de chumbo/ácido.[6], [18] Contudo, possuem excelentes características de descarga (correntes elétricas relativamente altas e potencial quase constante durante a descarga), a capacidade de operar em baixas temperaturas e uma longa vida útil, de aproximadamente 2.000 ciclos.[6], [18] É constituída por um anodo feito de uma liga de cádmio e ferro e um catodo de hidróxido(óxido) de níquel (III) imersos no eletrólito de hidróxido de potássio aquoso, e a reação que se processa é apresentada na Reação 1.4:[16], [18], [19]

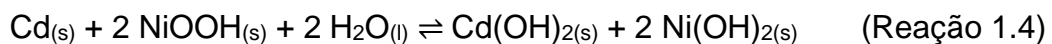
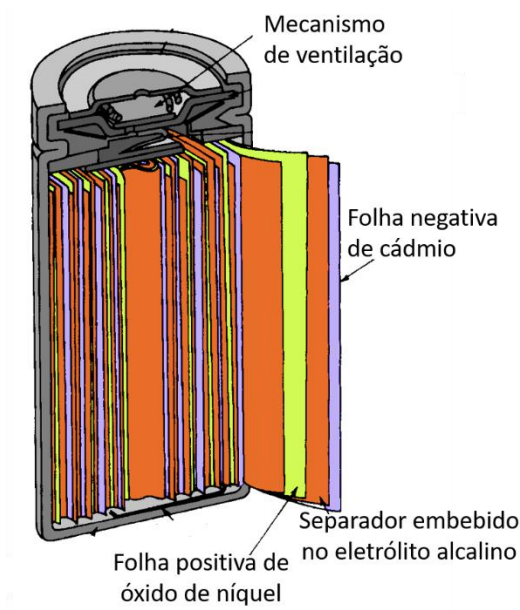


Figura 1.14 – Ilustração esquemática de uma bateria de níquel/cádmio.



Fonte: modificado de Besenhard, 2008.

O potencial de circuito aberto é 1,29 V por célula, operando no intervalo de 1,00 a 1,25 V.[16] Por utilizarem cádmio em sua composição, estas baterias apresentam grande impacto ambiental e atualmente são pouco empregadas por apresentarem também efeito de memória.[16], [18]

1.3.2.3. Baterias de níquel/hidreto metálico

As primeiras baterias de níquel/hidreto metálico (Ni/HM) chegaram ao mercado no final da década de 80 e foram desenvolvidas devido à necessidade da substituição do cádmio, caro e tóxico, das baterias de níquel/cádmio. Suas características são semelhantes às das baterias de níquel/cádmio, sendo a principal diferença a composição do anodo, que ao invés de cádmio, emprega uma liga metálica, geralmente de composição bastante complexa (por exemplo, LaNi_5 e TiNi_2), que absorve hidrogênio, formando uma espécie de hidreto metálico.[6], [16], [18] O catodo e o eletrólito destas baterias são os mesmos das baterias de níquel/cádmio, e a reação global é dada na Reação 1.5.[16]



O OCV destas baterias é de 1,35 V por célula, e sua operação ocorre no intervalo de 1,10 a 1,25 V.[16] Apresentam como vantagem uma maior densidade de energia e energia específica e menor toxicidade quando comparadas com as baterias de níquel/cádmio, e como desvantagem o fato de serem intolerantes a sobrecargas, apresentarem efeito de memória considerável e terem custo relativamente alto, devido às ligas metálicas que compõem o anodo.[16], [18]

1.3.2.4. Baterias de sódio/enxofre

As baterias de sódio/enxofre funcionam em alta temperatura (300 a 400 °C), apresentando elevada densidade de energia. O anodo é feito de sódio fundido, o catodo de enxofre fundido e o eletrólito sólido de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ que atua como separador simultaneamente.[6], [12], [16] Essas baterias são baseadas na Reação 1.6.[6], [16]

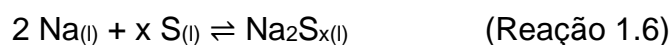
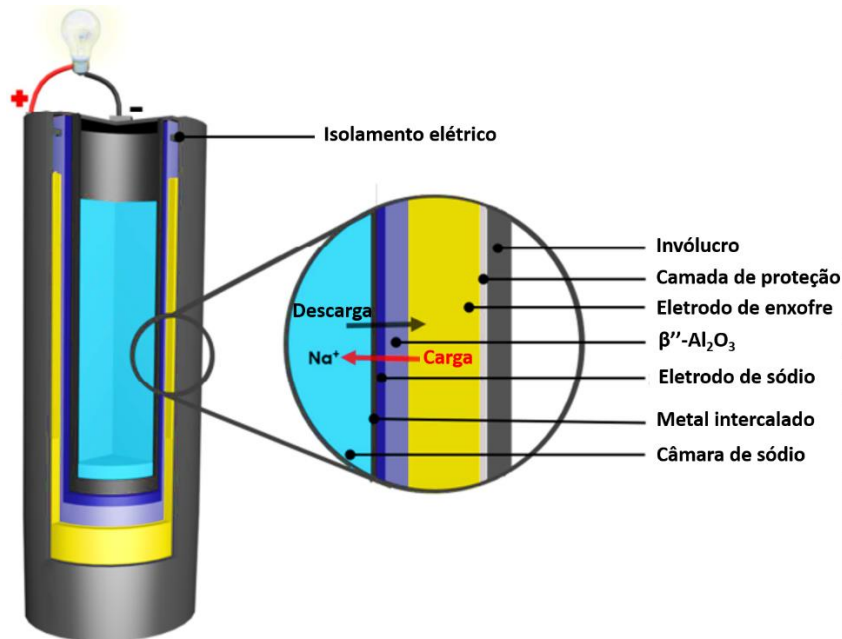


Figura 1.15 – Ilustração esquemática de uma bateria de sódio/enxofre.



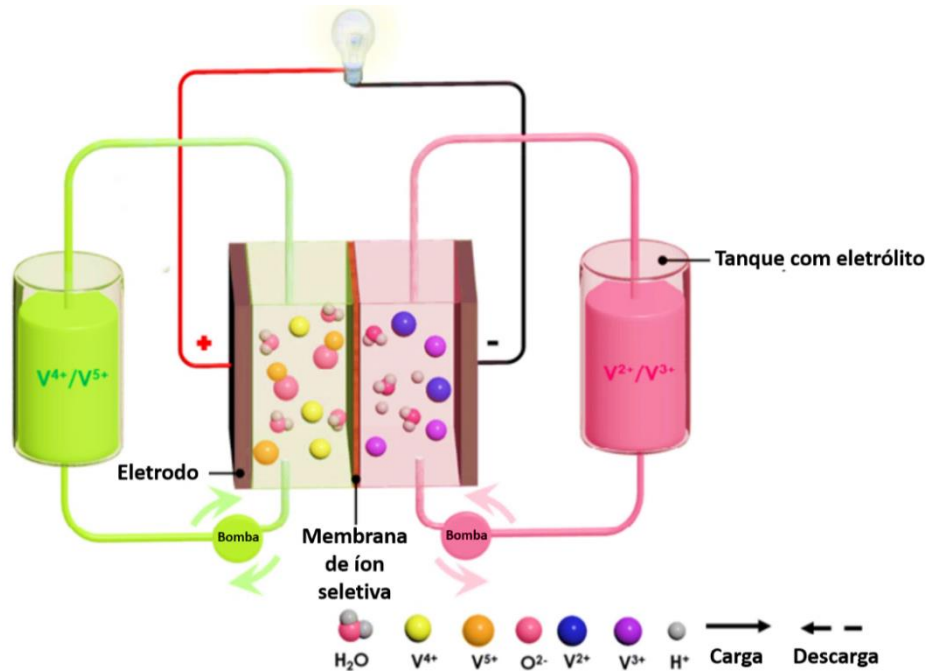
Fonte: modificado de Tong, 2019.

O potencial de circuito aberto é 2,07 V em 350 °C, temperatura que permite uma mobilidade adequada do sódio no eletrólito sólido de $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ permitindo que a Reação 1.6 se processe.[6], [16] Apesar da alta eficiência coulômbica e longa vida útil, estas baterias utilizam eletrodo de sódio metálico que queima espontaneamente em contato com ar e umidade, apresentando, assim, grandes desafios na sua manutenção e segurança, além de terem um alto custo de instalação.[4], [6]

1.3.2.5. Baterias de fluxo

Uma bateria de fluxo é uma bateria secundária que emprega duas espécies redox como espécie eletroativa dissolvidas em eletrólitos que circulam, por caminhos diferentes, através da célula, como esquematizado na Figura 1.16. Os eletrólitos são armazenados em tanques externos e isolados e são bombeados para dentro da célula que contém eletrodos porosos, sendo separados por uma membrana que permite a troca de íons que não participam da reação a fim de manter a eletroneutralidade e o equilíbrio eletrolítico nas soluções. [6], [12], [14] A capacidade das baterias de fluxo é determinada pela quantidade de eletrólitos, isto é, pelo tamanho dos tanques de armazenamento.[6]

Figura 1.16 – Ilustração esquemática de uma bateria de fluxo.



Fonte: modificado de Tong, 2019.

Os pares redox mais utilizados em baterias de fluxo são os íons V^{2+}/V^{3+} e V^{5+}/V^{4+} dissolvidos em solução de ácido sulfúrico. O uso de um único elemento diminui a troca de íons através da membrana, que provoca perda de energia ao longo da ciclagem. [12]–[14] A célula baseada no vanádio tem um potencial de circuito aberto de 1,41 V, com a reação global apresentada na Reação 1.7.[6]



As baterias de fluxo apresentam alta eficiência, cerca de 85%, ciclo de vida longo, tolerância à sobrecarga e pequeno tempo de resposta.[13] Todavia, a necessidade de uma estrutura complexa com sistemas de bombas, de sensores, de gerenciamento de fluxo e reservatórios é uma desvantagem deste tipo de bateria.[13], [14]

1.3.2.6. Baterias de íon-lítio

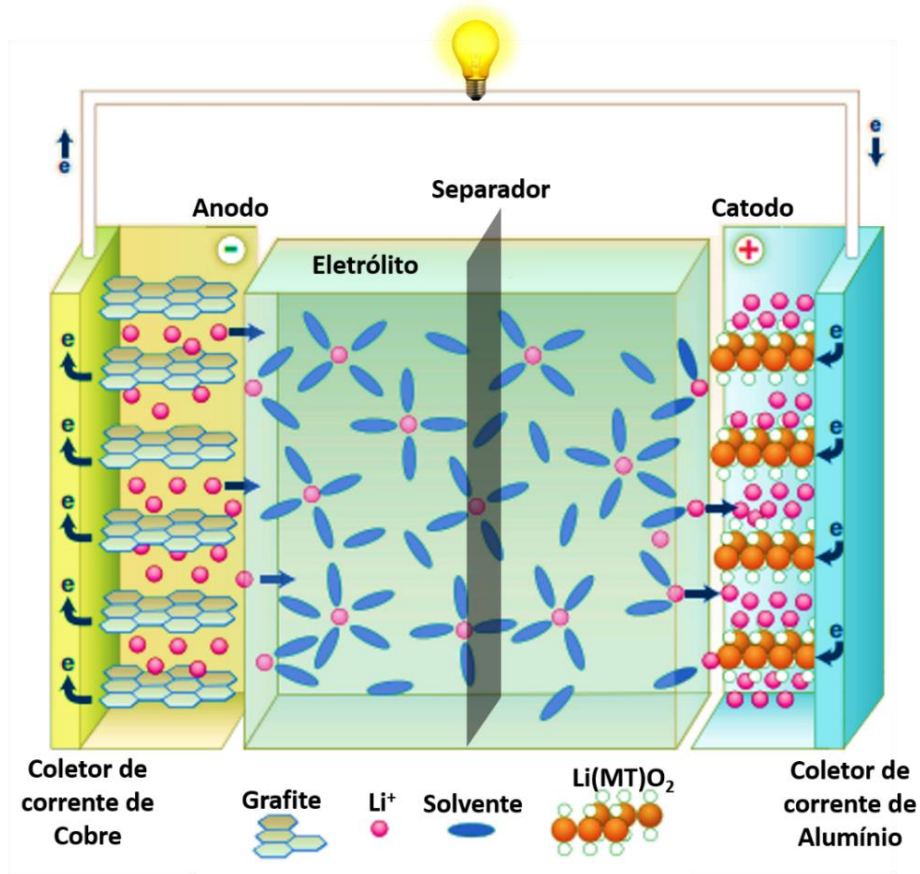
As baterias de íon-lítio (do inglês *Lithium Ion Battery*, LIB) entraram no mercado em 1991, com o lançamento de baterias portáteis pela empresa japonesa Sony, e atualmente dominam o mercado de aparelhos sem fio, como celulares, laptops, câmeras digitais e ferramentas elétricas, sendo também empregadas em

veículos híbridos e elétricos.[6], [16], [17] As vantagens destas baterias secundárias são o longo tempo de vida útil, a elevada densidade de energia, a estabilidade, a segurança, o menor impacto ambiental quando comparadas com as baterias de níquel/cádmio e de chumbo/ácido, a baixa taxa de autodescarga e ausência efeitos de memória (“vício”).[6], [16]–[18], [20]

Uma LIB é composta por um anodo que é um material que atua como fonte de íons de lítio, um catodo que age como um hospedeiro para os íons de lítio e uma solução não aquosa (solventes orgânicos) com um sal de lítio dissolvido como eletrólito. Assim, os eletrodos positivo e negativo são necessariamente substâncias que permitem a intercalação de íons de lítio.[16], [17] Frequentemente, o material eletroativo do catodo é composto por um óxido de cobalto litiado, LiCoO_2 , conectado a um coletor eletrônico de alumínio por um aglutinante, normalmente o polímero fluoreto de polivinilideno (PVDF), juntamente com um condutor eletrônico como o *carbon black*, porque tais óxidos apresentam baixa condutividade elétrica. Já o anodo é feito de grafite, que acomoda os íons de lítio sem sofrer grande mudança estrutural, ligado por um aglutinante, a um conector eletrônico de cobre metálico. Nesse eletrodo utiliza-se o cobre como coletor de corrente ao invés de alumínio porque o lítio, intercalado no grafite, forma uma liga binária com o alumínio em baixos potenciais.[16], [17], [21], [22] Os eletrodos são separados por uma membrana isolante elétrica e porosa quando se emprega eletrólitos líquidos, que é o mais utilizado, ou por uma camada de eletrólito gel de polímero ou ainda por um eletrólito sólido nas baterias de estado sólido.[16]

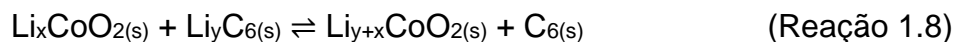
Na descarga de uma LIB, os íons de lítio presentes no material ativo do anodo migram para o catodo através do eletrólito, enquanto, para manter a eletroneutralidade no eletrodo negativo, os elétrons fluem para o eletrodo positivo por meio do circuito externo que une os eletrodos, como ilustrado na Figura 1.17.[16], [18]

Figura 1.17 – Ilustração esquemática de uma bateria de íon-lítio.



Fonte: modificado de Dunn, 2011.

O processo que ocorre nestas baterias pode ser expresso pela Reação 1.8.[17], [18]

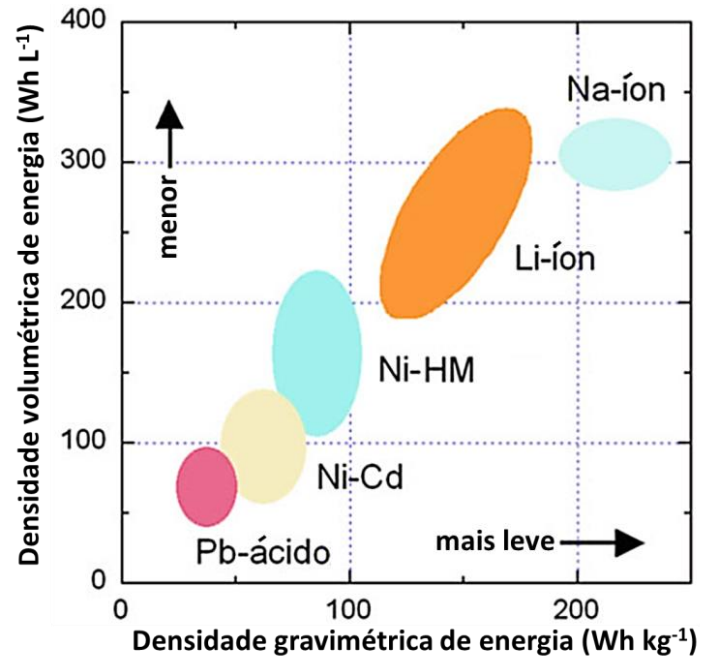


O potencial de circuito aberto é 4,01 V por célula, e o intervalo de potencial de funcionamento é de 3,00 a 4,30 V. Embora as baterias de íon-lítio apresentem excelentes características (Tabela 1.2 e Figura 1.18), este sistema ainda é bastante caro para aplicações em grande escala, além de utilizar o cobalto em sua composição que apresenta toxicidade, causando impacto ambiental.[4], [17]

A demanda por LIBs tem aumentado desde sua comercialização e tem ampliado ainda mais com sua aplicação em carros híbridos e elétricos, além do uso em armazenamento de larga escala.[1], [9], [21] Embora as LIBs sejam uma solução que permita a ampliação do uso da energia sustentável, tanto através dos veículos elétricos como no uso de fontes renováveis, é necessário a substituição de seus componentes principais, lítio e o cobalto, por elementos mais abundantes, sem risco de limitação de recursos, para diminuir seu custo e viabilizar sua aplicação em

grande escala.[9], [21], [23]

Figura 1.18 – Comparação das densidades gravimétrica e volumétrica de energia das baterias.



Fonte: modificado de Nazri, 2015.

Tabela 1.2 – Comparações entre algumas tecnologias de armazenamento de energia, sendo DGE densidade gravimétrica de energia, DVE densidade volumétrica de energia e DGP densidade volumétrica de potência.

Tecnologia		DGE (Wh kg ⁻¹)	DVE (Wh L ⁻¹)	DGP (W kg ⁻¹)	Potência (kW)	Tempo de des- carga	Número de ciclos	Eficiência de cicla- gem (%)	Custo capital por ciclo (U\$/kWh/ciclo)
Mecânica	Hidroelétrico bombeado	0,5-1,5 ^a	0,5-1,5 ^a	-	100.000- 5.000.000 ^a	1-24 h ^a	-	70-85 ^a	0,1-1,4 ^a
	Célula de combustível	800- 10.000 ^a	500- 3.000 ^a	>500 ^a	0-50.000 ^a	s-h ^a	1.000 ^a	20-35 ^a	6.000-20.000 ^a
Eletroquímica	Supercapacitor	2,5-15 ^a	-	500-5.000 ^a	0-300 ^a	ms-h ^a	-	90-95 ^a	2-20 ^a
	Pb/ácido	35-50 ^b	50-100 ^a	75-300 ^a	10.000 ^a	h ^a	~500 ^b	70-90 ^a	-
	Ni/Cd	75 ^b	100 ^c	150-300 ^b	10.000 ^b	-	2.500 ^b	-	-
	Ni/HM	75 ^c	240 ^c	850 ^c	-	-	300-600 ^c	-	-
	Na/S	150-240 ^b	140-300 ^a	150-230 ^a	50-8.000 ^a	s-h ^a	2.500 ^b	80-90 ^a	8-20 ^a
	Fluxo-Vanádio	10-30 ^a	-	-	30-3.000 ^a	s-10 h ^a	>12.000 ^a	85-90 ^a	5-80 ^a
	Li-íon	150-200 ^b	200-500 ^a	500-2.000 ^a	0-100 ^a	min-h ^a	>10.000 ^b	90-95 ^b	15-100 ^a

Fonte: a: Tong, 2019; b: Garche, 2013; c: Linden, 2002.

Continuação Tabela 1.2

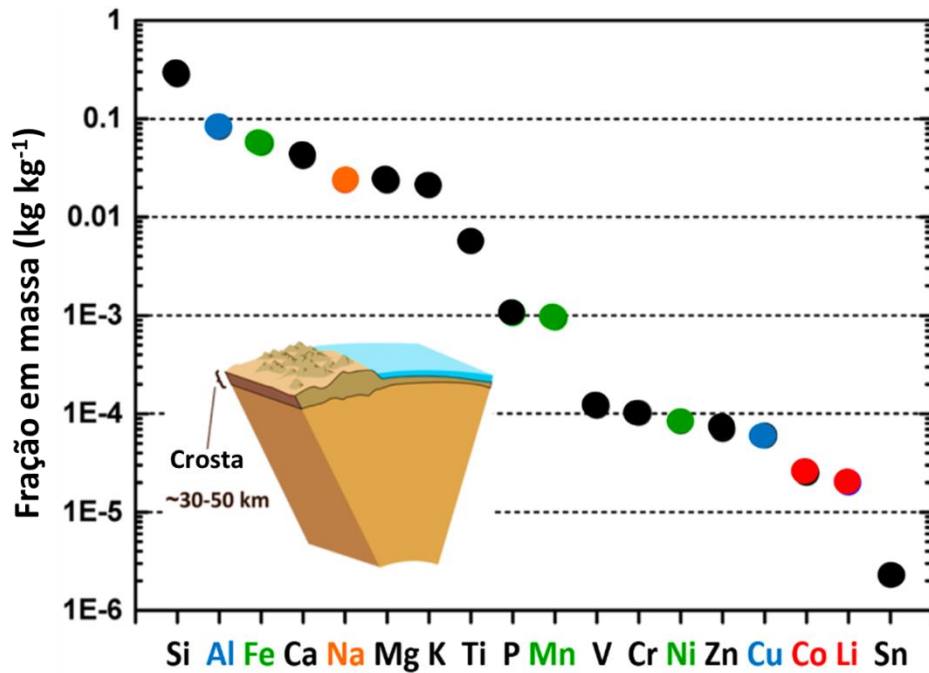
	Tecnologia	Anodo/ Catodo	Eletrólito	OCV (V)	Intervalo de ope- ração (V)	Range de tempera- tura (°C)	Autodes- carga (%/mês)	Vantagens/Desvantagens
Mecâ- nica	Hidroelétrico bombeado	-	-	-	-	-	-	Alta capacidade / Geograficamente limita- da; Grande impacto ambiental no local ^a .
	Célula de combustível	H ₂ / O ₂	-	-	-	-	-	Grande compatibilidade ambiental / Efici- ência baixa; Custo muito elevado ^a
	Supercapaci- tor	-	-	-	-	-	Elevada	DGP alta; Ciclo de vida longo; Eficiência alta / DGE baixa ^a ; Autodescarga elevada ^b
Eletroquímica	Pb/ácido	PbO ₂ / Pb ^c	H ₂ SO _{4(aq)} ^c	2,10 ^c	1,80- 2,00 ^c	-10-40	~5 ^c	Baixo custo / Toxicidade; DGE baixa; Não pode ser armazenada descarregada ^c
	Ni/Cd	NiOOH/ Cd ^c	KOH _(aq) ^c	1,29 ^c	1,00- 1,25 ^c	-40-45 ^c	15-20 ^c	Ótimo desempenho de descarga / Toxici- dade; Efeito de memória ^c
	Ni/HM	NiOOH/ HM ^c	KOH _(aq) ^c	1,35 ^c	1,00- 1,25 ^c	-20-50 ^c	15-25 ^c	DVE elevada; Menor toxicidade que Ni/Cd / Efeito de memória; Alto custo ^c
	Na/S	Na/ S ^c	β"-Al ₂ O ₃ ^c	2,07 ^c	-	300-400 ^b	-	Eficiência alta; DGE elevada / Explosiva; Alto custo de instalação; Alta temperatura ^c
	Fluxo- Vanádio	V ²⁺ / V ^{5+a}	H ₂ SO _{4(aq)} ^a	1,41 ^a	-	10-50 ^c	5-10 ^c	Ciclo de vida longo; Eficiência alta; / Alto custo de instalação; Baixa DGE ^a
	Li-íon	C _(grafite) / LiCoO ₂ ^c	Solvente orgânico ^c	4,10 ^c	3,00- 4,30 ^c	-20-50 ^c	~1 ^c	DGE e DGP elevadas ^c ; Ciclo de vida lon- go ^c ; Autodescarga baixa; Eficiência alta ^a / Custo relativamente alto ^c

Fonte: a: Tong, 2019; b: Garche, 2013; c: Linden, 2002.

1.4. RECURSOS NATURAIS

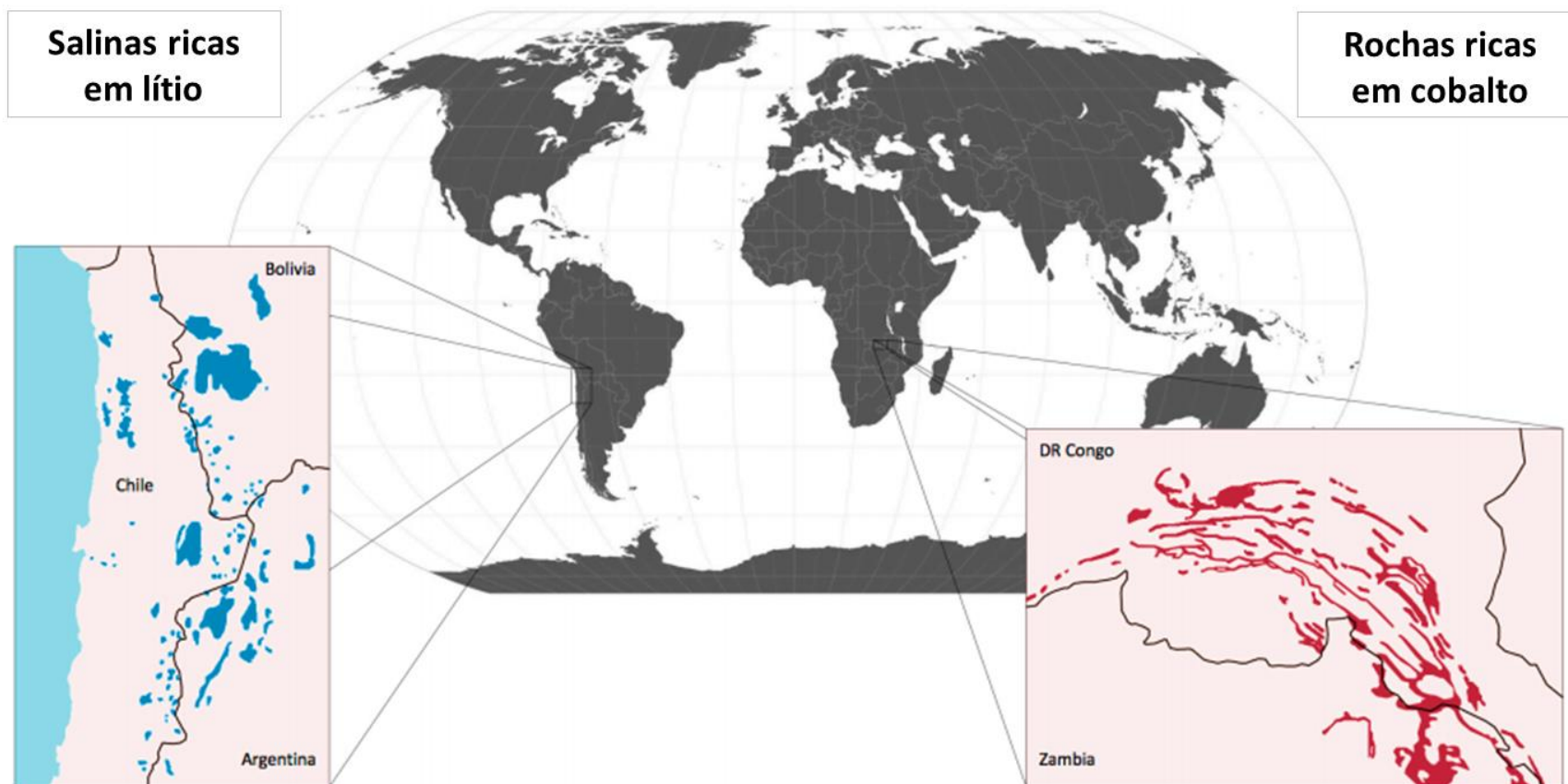
Explícito no próprio nome, o principal elemento das LIBs é o lítio, metal mais leve da tabela periódica, cujo íon é utilizado no processo de intercalação dessas baterias. A abundância relativa de lítio na crosta terrestre é limitada a apenas 20 ppm (Figura 1.19), sendo encontrado em depósitos minerais e em salmouras. Todavia, as reservas já identificadas localizam-se principalmente na forma de salmouras em uma região da América do Sul, nos países Chile, Argentina e Bolívia (Figura 1.20 e 1.21 a).[21], [23]

Figura 1.19 – Abundância dos elementos na crosta terrestre.



Fonte: modificado de Yabuuchi, 2014.

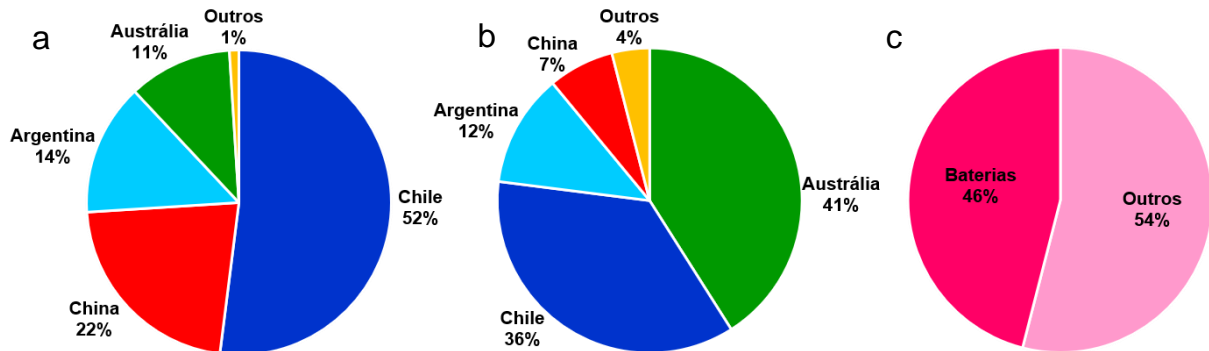
Figura 1.20 – Distribuição das reservas de lítio e cobalto.



Fonte: modificado de Vaalma, 2018.

Apesar das maiores reservas se encontrarem em países andinos, o maior produtor mundial atual de lítio é a Austrália (Figura 1.21 b), que realiza a extração deste elemento por meio da mineração de rochas espodumênicas, em vez de salmouras, o que aumenta os custos do produto final.[21]

Figura 1.21 – a: Reservas de lítio identificadas; b: Produção de lítio; c: Participação atual da indústria de baterias na demanda de lítio.



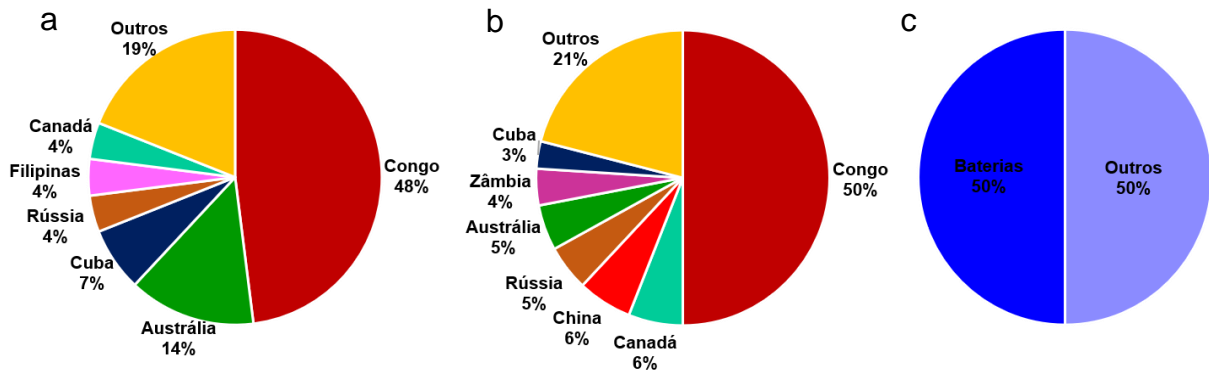
Fonte: Vaalma, 2018.

Os desertos de Salar de Uyuni na Bolívia, Salar de Atacama no Chile e Salar del Hombre Muerto na Argentina formam o chamado “triângulo do lítio” e produzem este elemento na forma de sais solúveis.[9] Na Figura 1.21a é apresentado a distribuição das reservas de lítio identificadas, contudo a Bolívia não é levada em conta nestes dados, embora o Salar de Uyuni, no sul da Bolívia, seja o maior deserto de sal do mundo. A exploração de lítio a partir da salmoura leva alguns meses, uma vez que o processo de evaporação é lento, limitando a velocidade com que a produção pode reagir ao mercado, em comparação com a exploração mineral. Desta forma, uma estação mais chuvosa poderia afetar drasticamente a produção de lítio pelos países sul-americanos. Os custos do lítio podem aumentar ainda mais se, devido à escassez do elemento, for necessária sua extração a partir de depósitos menos favoráveis, com menores concentrações de lítio ou com maiores quantidades de magnésio, uma vez que a separação destes dois elementos é laboriosa.[21] Ademais, o mercado que controla as fontes de lítio é dominado por poucas empresas que juntas controlam cerca de 50% da oferta de lítio.[24] De fato, o custo do lítio, baseado no preço do Li_2CO_3 , aumentou acentuadamente durante a primeira década deste século.[23]

Outro elemento empregado nas LIBs que merece atenção quanto ao custo e escassez é o cobalto. Somente a indústria de baterias utiliza 50% da produção mundial total deste metal, como apresentado na Figura 1.22c. A maior parte da

produção de cobalto advém da mineração de outros elementos, como cobre e níquel, e isto torna a mineração de cobalto menos flexível a flutuações de curto prazo no mercado, diminuindo a segurança do preço e do abastecimento. Acrescenta-se ainda o fato das reservas e da produção de cobalto estarem concentradas na África Central, na região conhecida como cinturão do cobre, entre as fronteiras da Zâmbia e da República Democrática do Congo, como ilustrado nas Figuras 1.20 e 1.22a e b. Esta região é instável politicamente e as condições de trabalho na mineração são severamente criticadas por organizações ligadas aos direitos humanos.[21]

Figura 1.22 – a: Reservas de cobalto identificadas; b: Produção de cobalto; c: Participação atual da indústria de baterias na demanda de cobalto.



Fonte: Vaalma, 2018.

O cobalto pode ser substituído por vários metais de transição no composto do eletrodo positivo, entre eles destaca-se o ferro e manganês por serem abundantes, conseqüentemente baratos, e não tóxicos.[25]

Uma alternativa para a substituição do lítio é o sódio, que é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (Figura 1.19).[23] Estima-se que as reservas de sódio disponíveis na crosta terrestre e nos oceanos excedam os recursos de lítio em 3 e 5 ordens de magnitude, respectivamente, além de que encontram-se distribuídas igualmente pelo mundo, acarretando em um preço baixo de suas matérias-primas.[1], [4], [21], [23] Além disso, o sódio possui propriedades físicas e químicas similares às do lítio, pois ambos pertencem ao grupo 1A dos metais alcalinos (MA); tem alto potencial eletroquímico (vs. Pt/H₂) e é o segundo metal mais leve da tabela periódica. Estes aspectos viabilizam a aplicação deste metal em baterias recarregáveis de alta densidade gravimétrica de energia (Wh kg⁻¹), sendo denominadas de baterias de íon-sódio (do inglês, *Sodium-Ion Batteries*, SIBs), visto que o íon-sódio segue o mesmo princípio de intercalação iônica dos íons de lítio nas

LIBs.[1], [21], [23] Acrescenta-se a isso o fato de que ao utilizar o íon de sódio o coletor eletrônico do anodo poderá ser o alumínio, pois, diferentemente do lítio, o sódio não forma uma solução sólida com o alumínio em baixos potenciais. As vantagens da substituição do coletor de cobre, nas LIBs, para alumínio, nas SIBs, são a diminuição do peso e do custo.[21]

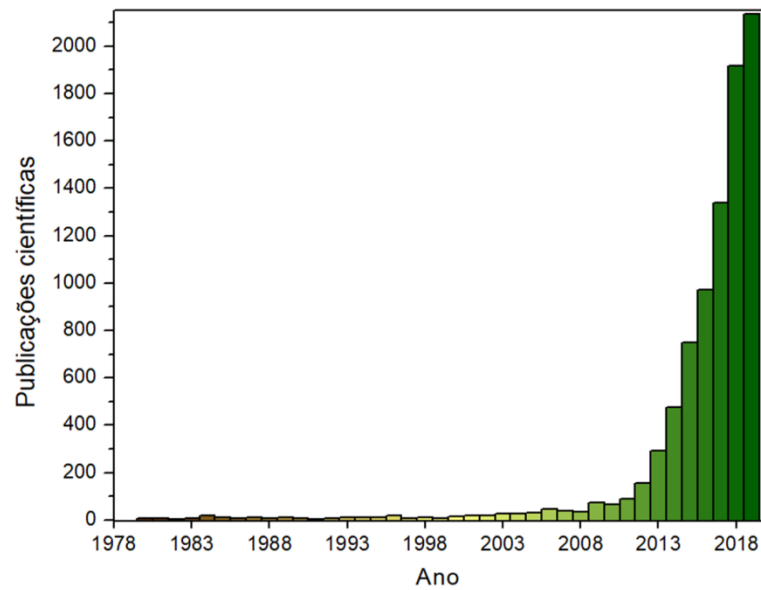
1.5. BATERIAS DE ÍON-SÓDIO

1.5.1. Aspectos Históricos

As primeiras pesquisas sobre as SIBs surgiram aproximadamente com as LIBs, em meados das décadas de 1970 e 1980, porém os estudos com sódio se tornaram menos atraentes devido ao melhor desempenho do lítio no fenômeno da intercalação, à ausência de eletrodos negativos adequados para intercalação de sódio por um longo período e à descoberta do LiCoO_2 como material catódico de alta densidade de energia das LIBs em 1980 por Goodenough e colaboradores, que permitiu o desenvolvimento de baterias de alta tensão que foram rapidamente comercializadas no início dos anos 1990.[1], [23], [25], [26]

Com a possibilidade da escassez de lítio e cobalto e os apelos ambientais, as SIBs ressurgiram nos últimos anos como uma alternativa viável, econômica e sustentável para complementar a tecnologia das LIBs, e isto é verificado pelo número crescente de publicações sobre as SIBs, apresentado no gráfico da Figura 1.23.[1], [21], [23]

Figura 1.23 – Publicações científicas relacionadas ao termo “sodium ion battery” até o ano de 2019.



Fonte: base bibliográfica Scopus, 2020.

1.5.2. Operação

Diferentes das baterias de sódio/enxofre, as SIBs operam à temperatura ambiente e não utilizam sódio metálico em seus materiais, assim não apresentam problemas de segurança. Os componentes e o mecanismo de funcionamento das SIBs são basicamente os mesmos que das LIBs, exceto pelo íon de intercalação que é o sódio para as primeiras e o lítio para as últimas. Portanto, as SIBs consistem em materiais de inserção de sódio como eletrodos e um solvente aprótico com um sal de sódio dissolvido como eletrólito, conforme esquematizado na Figura 1.24.[23]

Assim como nas LIBs, durante o descarregamento de uma SIB, o processo espontâneo, os íons de sódio migram do anodo, por meio do eletrólito, para o catodo e simultaneamente, para manter a eletroneutralidade no eletrodo positivo, os elétrons fluem do anodo para o catodo através do condutor eletrônico conectado ao circuito externo, o que fornece eletricidade ao dispositivo. No carregamento ocorre o processo inverso pelo fornecimento de energia elétrica, que fica armazenada no sistema até sua utilização na descarga da bateria. Este mecanismo baseado

no fenômeno de intercalação, na qual o íon é transportado de um eletrodo para o outro através do eletrólito, é também conhecido como “cadeira de balanço”. [1]

Figura 1.24 – Ilustração de um sistema de bateria de íons-sódio.



Fonte: modificado de Hwang, 2017.

Apesar de operar com o mesmo princípio de intercalação iônica, obter materiais para inserção de íons de sódio não é uma tarefa fácil. [27] Diferente das LIBs, cujos materiais do anodo (grafite) e do catodo (LiCoO_2) já eram conhecidos desde o início das pesquisas, as SIBs ainda não apresentam materiais para os eletrodos com desempenho satisfatório. [25], [27] Isto porque, apesar de ser um metal alcalino assim como o lítio, o sódio apresenta algumas diferenças, como apresentado na Tabela 1.3. O raio iônico e a massa molecular mais elevada do sódio influenciam na estabilidade das fases cristalográficas, das interfaces e nas propriedades de difusão. [25] Enquanto que o potencial padrão de redução menos negativo do sódio em comparação ao do lítio acarreta em potenciais mais baixos nas SIBs do que nas LIBs. [28] Assim, as SIBs possuem densidades gravimétricas de energia e de potência menores que as das LIBs. [27]

Tabela 1.3 – Comparação das propriedades do lítio e do sódio, sendo A o metal alcalino correspondente.

Propriedade	Lítio	Sódio
Massa molar (g mol ⁻¹)	6,941 ^a	22,999 ^a
Raio iônico (pm)	76 ^{a, b}	102 ^{a, b}
Potencial padrão de redução (vs. EPH/V)	- 3,04 ^a	- 2,71 ^a
Ponto de fusão (°C)	180,5 ^b	97,7 ^b
Abundância na crosta terrestre (ppm)	20 ^a	23.600 ^a
Abundância nos oceanos (mg L ⁻¹)	0,1 ^a	10.800 ^a
Distribuição das reservas	70% na América do Sul ^a	Igualmente distribuído ^a
Custo de ACO ₃ (U\$ por tonelada)	4.000 ^a	120 ^a
Capacidade de carga teórica de ACoO ₂ (mA h g ⁻¹)	274 ^b	235 ^b
Condutividade molar de ACIO ₄ em PC (S cm ² mol ⁻¹)	6,54 ^b	7,16 ^b
Energia de dessolvatação em PC (kJ mol ⁻¹) ^b	218,0 ^b	157,3 ^b
Coordenação preferencial	Octaédrica e tetraédrica ^b	Octaédrica e prismática ^b

Fonte: a: Shanmugam, 2015; b: Yabuuchi, 2014.

Entretanto, as diferenças entre o lítio e o sódio também têm se mostrado como um aspecto positivo. Por exemplo, o composto lamelar baseado em ferro, LiFeO_2 , é eletroquimicamente inativo, enquanto que o NaFeO_2 é ativo.[28] Ademais, estudos computacionais têm evidenciado que a energia de ativação e as barreiras de ativação para os íons de sódio são favoráveis em relação aos íons lítio. [1]

Logo, a eficiência em termos de densidade de energia das SIBs depende tanto do aumento da performance eletroquímica como da diminuição do peso dos seus componentes (anodo, eletrólito, separador e catodo), e a eficiência ambiental deve levar ainda em consideração o emprego de elementos não tóxicos e mais abundantes.[25], [27]

1.5.3. Anodo

No eletrodo negativo das SIBs, os íons de sódio são intercalados durante a carga e, na descarga, são deintercalados. Para que um material possa ser empregado como anodo de uma SIB ele deve apresentar as seguintes propriedades:

- Suportar repetidos processos de inserção e extração de íons de sódio com a menor alteração estrutural possível, para possibilitar um ciclo de vida longo;
- Apresentar potencial próximo a zero (vs. Na^+/Na) durante o fenômeno de intercalação para obter uma alta densidade de energia;
- Armazenar a maior quantidade possível de íons sódio para permitir uma capacidade de carga específica alta.[1], [12]

O material do anodo empregado nas LIBs é o grafite, no entanto a intercalação de íons de sódio no grafite é termodinamicamente desfavorável.[12], [25] Diversos estudos têm mostrado que a intercalação de íons sódio no grafite é possível com a cointercalação de solvente a base de éter, resultando em ótimos desempenhos eletroquímicos, com menores sobrepotenciais para a intercalação/deintercalação de íons sódio comparado ao lítio. Todavia, as principais desvantagens desta abordagem são o emprego de solvente baseado em éter, ao invés dos carbonatos empregados nas LIBs comerciais e a impossibilidade de uso da metade da capacidade de carga do grafite devido à cointercalação do solvente, que não transporta carga. Essas desvantagens fazem com que o grafite, até o momento, não

apresente propriedades adequadas para ser utilizado como o material ativo do anodo das SIBs.[25] Logo, o desenvolvimento das SIBs depende da identificação de um material anódico com propriedades satisfatórias.[12]

Baseado no mecanismo de reação durante o fenômeno de inserção e extração de sódio, os materiais para o eletrodo negativo das SIBs podem ser separados em três classes: reação de inserção; conversão e liga. [2]

1.5.3.1. Materiais de conversão

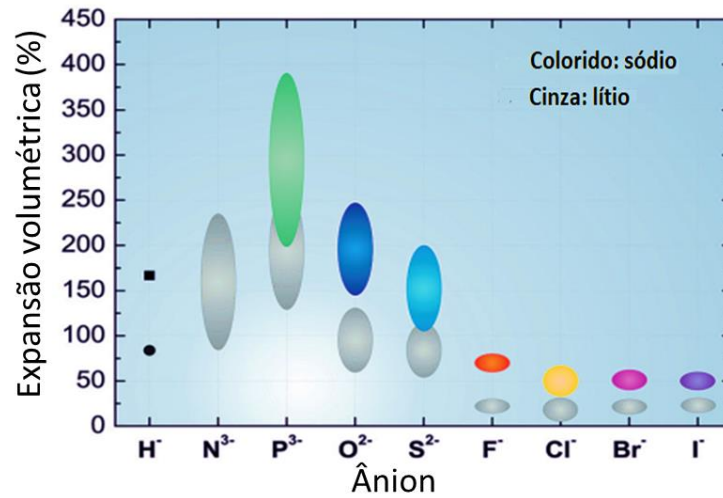
Os materiais de conversão são baseados na transformação química de uma ou mais espécies atômicas na rede hospedeira para formar um novo composto, como mostrado na Reação 1.9, na qual M é um metal de transição ou magnésio e X um não-metal, como O, P, N, S. [2], [11], [29]



O potencial de uma reação de conversão aumenta com a elevação da polaridade da ligação entre M e X, desta maneira materiais tanto para o anodo como para o catodo podem ser baseados em reações de conversão. Todavia, fases intermediárias podem ser formadas, fazendo com que a Reação 1.9 se torne mais complexa, o que dificulta a caracterização estrutural desses materiais.[29]

Alguns óxidos de metais de transição, como Co_3O_4 , e sulfetos de metais de transição, como MoS_2 e SnS_2 , são compostos capazes de receber íons Na^+ por meio de reações de conversão em baixos potenciais. Esses materiais têm sido investigados como potenciais candidatos para o anodo das SIBs devido às suas altas capacidades específicas teóricas, decorrentes do fato dos metais de transição serem reduzidos até seus estados metálicos. Contudo, a grande expansão e contração volumétrica durante a intercalação e deintercalação de íons de sódio (Figura 1.25), devido à formação de uma nova fase, provoca severos danos no eletrodo, ocasionando a perda de contato elétrico e a rápida diminuição de capacidade.[2] Além disso, esses materiais apresentam uma eficiência coulômbica inicial baixa (inferior a 75%), cinética de intercalação lenta e reações paralelas com eletrólito.

Figura 1.25 – Expansão volumétrica de eletrodos de conversão de diferentes compostos para reação com lítio e sódio.



Fonte: modificado de Nayak, 2018.

1.5.3.2. Materiais de reação de liga

Elementos do grupo 14, 15 e 16 (Tabela 1.4) são capazes de armazenar uma grande quantidade de íons de sódio em suas estruturas pela formação de ligas metálicas em baixos potenciais.[1], [2], [29] Apesar da capacidade específica elevada desses metais, alguns problemas graves dificultam sua aplicação como anodo das SIBs, como a expansão volumétrica na ordem de 100% durante a intercalação de íons de sódio que provoca um colapso estrutural, além da grande capacidade irreversível inicial, resultando em uma baixa eficiência coulômbica no primeiro ciclo.[1], [2], [30]

Tabela 1.4 – Ligas metálicas de alguns elementos do grupo 14, 15 e 16 com sódio, potenciais médios da reação de sodiação e capacidades teóricas das ligas.

Grupo	Elemento	Liga	Potencial médio de sodiação (V vs. Na ⁺ /Na)	Capacidade teórica (mA h g ⁻¹)
14	Ge	NaGe	0,6	369
	Sn	Na ₁₅ Sn ₄	0,4	847
	Pb	Na ₁₅ Pb ₄	0,26	485
15	As	Na ₃ As	0,4	1072
	Sb	Na ₃ Sb	0,75	660
	Bi	Na ₃ Bi	0,5	385
16	Se	Na ₂ Se	0,43	675
	Te	Na ₂ Te	1,2	420

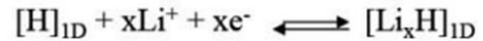
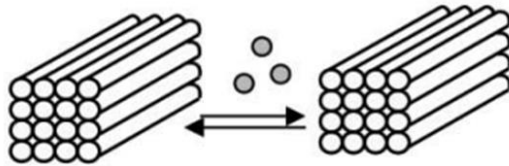
Fonte: Li, 2019.

1.5.3.3. Materiais de inserção

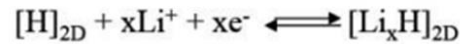
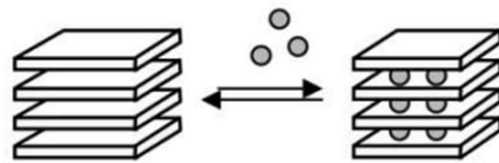
Nos materiais de inserção ou intercalação iônica ocorre a introdução de uma espécie em sítios específicos de uma estrutura hospedeira, sem provocar grande alteração estrutural. O material hospedeiro pode ter uma estrutura uni, bi ou tridimensional, como apresentado esquematicamente na Figura 1.26. O potencial de um material de inserção depende dos elementos que o compõe, existindo tanto materiais para aplicação como anodo bem como para catodo.[11]

Figura 1.26 – Representação esquemática de estruturas cristalinas de intercalação em 1D, 2D e 3D e ilustração dos mecanismos de inserção no material hospedeiro [H].

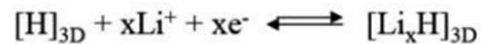
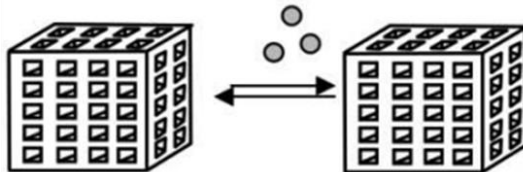
Estrutura 1D



Estrutura 2D



Estrutura 3D



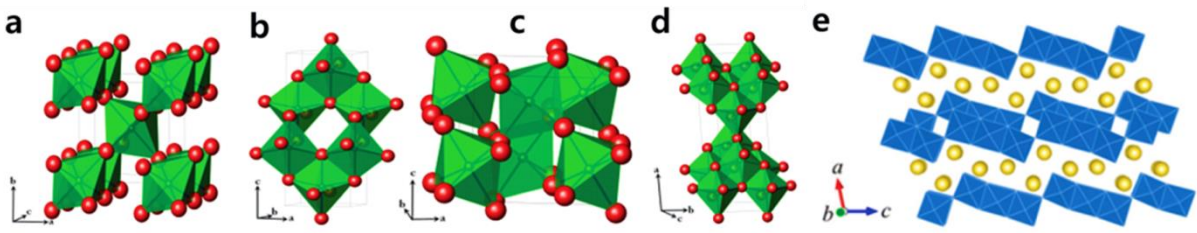
Fonte: modificado de Glaize, 2013.

Entre os materiais de intercalação de íons sódio estudados como candidatos ao anodo das SIBs, destacam-se o carbono duro e os óxidos a base de titânio.[2], [12]

1.5.3.3.1. Óxidos a base de titânio

O titânio é o segundo metal de transição mais abundante, ficando apenas depois do ferro, tornando-se, portanto, interessante, em vista de recursos, custo e atoxicidade, sua utilização como anodo. Os compostos de titânio são muito diversos (Figura 1.27), no entanto todos baseiam-se no par redox Ti^{4+}/Ti^{3+} . [2], [29] Os óxidos de titânio são um dos poucos óxidos de metal de transição capazes de intercalar íons de sódio em baixos potenciais sem sofrerem reações de conversão.[29]

Figura 1.27 – Estrutura cristalina de TiO_2 a: rutilo; b: anatase; c: bronze; d: brookita; e: de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.



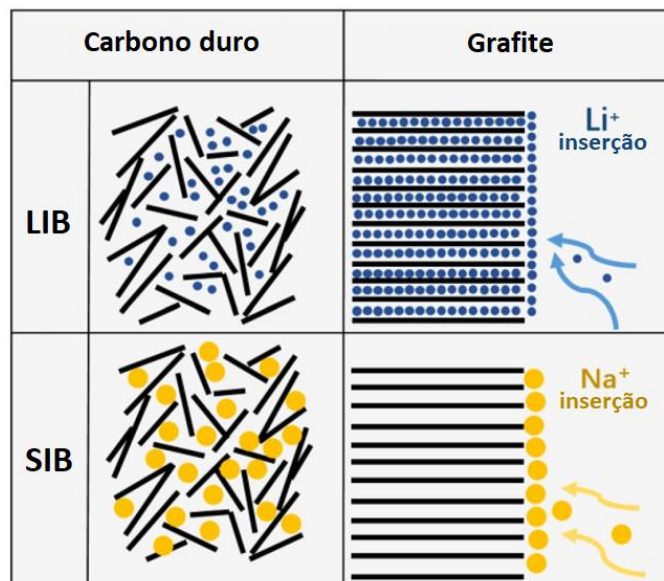
Fonte: modificado de Hwang, 2017.

Entretanto, a ocorrência contínua de reações paralelas com o eletrólito dificultam a aplicação desses materiais, sendo necessário melhorar a estabilidade da interface eletrodo/eletrodo.[29]

1.5.3.3.2. Carbono duro

O carbono duro é um material carbonáceo que não se transforma em grafite, isto é, é não grafitizável mesmo quando tratado em temperaturas superiores a $2.500\text{ }^\circ\text{C}$ e apresenta uma estrutura desordenada (Figura 1.28) que depende da fonte de carbono e da temperatura de carbonização empregada para sua obtenção, fatores que afetam o desempenho eletroquímico do material.[1], [2], [29]

Figura 1.28 – Ilustração esquemática das estruturas do carbono duro e do grafite e o mecanismo de inserção de íons de lítio e sódio.

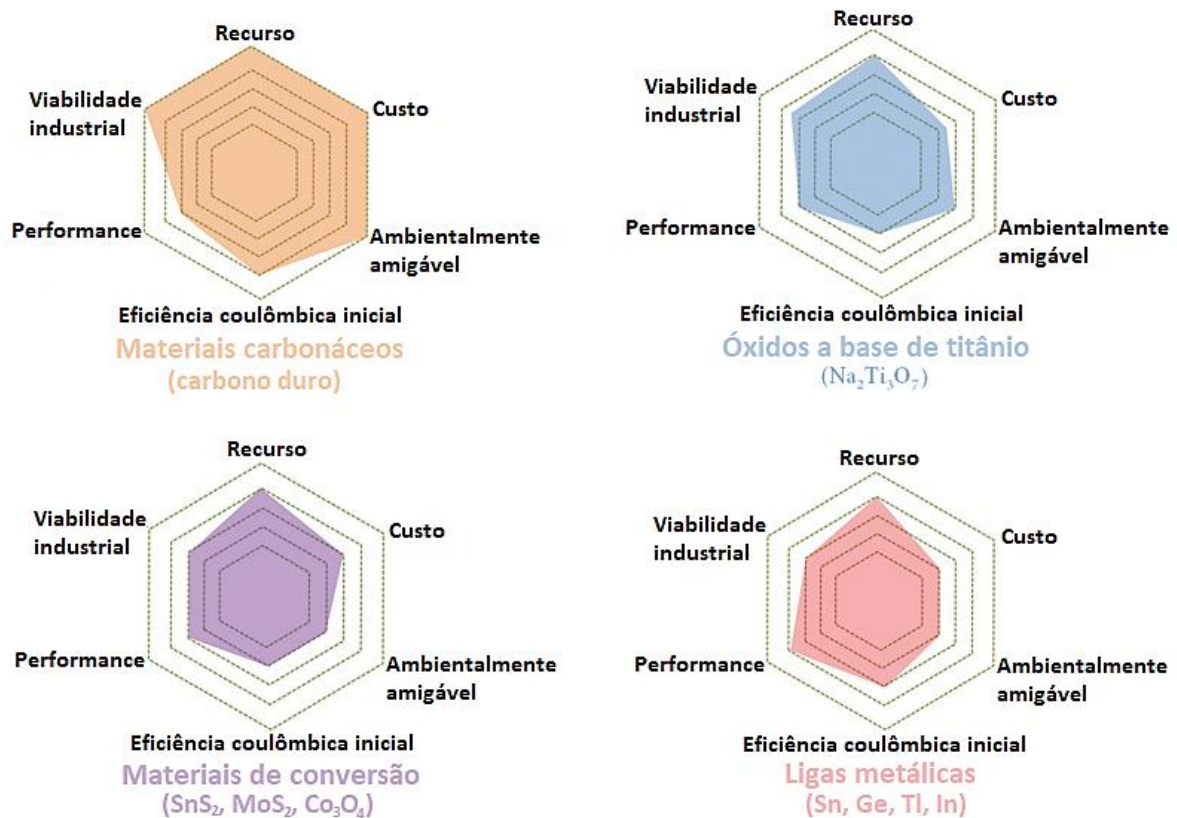


Fonte: modificado de Wang, 2018.

Carbonos duros otimizados podem oferecer capacidades reversíveis de aproximadamente 300 mA h g^{-1} . [2], [29], [31] Apesar de esse ser um valor apreciável, há características que precisam ser melhoradas, como a cinética lenta de intercalação e a perda de capacidade no primeiro ciclo, resultando em uma baixa eficiência coulômbica na primeira ciclagem. [29]

A Figura 1.29 apresenta a comparação das propriedades entre os diferentes tipos de materiais para o anodo das SIBs. Embora o carbono duro ainda necessite da otimização de seu desempenho eletroquímico, esse material carbonáceo amorfo é considerado o principal candidato para aplicação como anodo das SIBs comerciais devido ao seu baixo custo e viabilidade industrial. [31]

Figura 1.29 – Comparação das propriedades de diferentes tipos de materiais anódicos para baterias de íon-sódio.



Fonte: modificado de Deng, 2018.

1.5.4. Eletrólito

Assim como nas LIBs, o eletrólito das SIBs deve apresentar as seguintes propriedades:

- Estabilidade química: não reagir consigo mesmo nem com os componentes da bateria (anodo, catodo, coletores eletrônicos, separador e materiais da embalagem) durante a operação;
- Estabilidade eletroquímica: ter potenciais de redução e oxidação distantes do potencial de funcionamento da bateria;
- Estabilidade térmica: apresentar uma ampla faixa de estado líquido, ou seja, ter pontos de fusão e ebulição fora do intervalo de operação da cela;
- Condutividade iônica: para facilitar o transporte de íons Na⁺;
- Isolante eletrônico: para reduzir a autodescarga da bateria e evitar curto-circuito;
- Baixa toxicidade;
- Baixo custo tanto dos materiais quanto de sua produção.[2], [32],

[33]

Os eletrólitos para as SIBs podem ser classificados em: estado sólido, líquidos iônicos, polímero, solvente aquoso e orgânico.[2], [30]

1.5.4.1. Estado sólido

Os eletrólitos em estado sólidos, empregados em temperatura ambiente, são compostos inorgânicos atraentes devido à alta estabilidade química e física, segurança, longo ciclo de vida e versatilidade de design da cela com este eletrólito. [31], [33] Contudo, apresentam algumas limitações para sua aplicação prática, tais como resistência a transferência de carga, baixa condutividade iônica, pequena área de contato com os eletrodos, deformações nas interfaces devido à variação volumétrica durante o carregamento e descarregamento e à expansão térmica.[33]

1.5.4.2. Polímero

Os eletrólitos de polímeros podem ser sólidos ou gel. Os eletrólitos poliméricos sólidos são compostos no qual um sal de sódio se encontra disperso em uma matriz polimérica, frequentemente à base de óxido de polietileno.[32], [33] Os eletrólitos poliméricos de gel são sais de sódios dispersos em um solvente que atua

como um plastificante.[33] Os polímeros são investigados como eletrólitos para as SIBs porque apresentam elevadas estabilidades térmica e química e flexibilidade para fabricação de baterias.[2], [31], [32] No entanto, os polímeros geralmente têm viscosidade elevada e estabilidade limitada em altos potenciais.[32]

1.5.4.3. Líquido iônico

Os líquidos iônicos também são investigados como eletrólitos para SIBs devido às suas características de baixa volatilidade, baixa pressão de vapor (não inflamável), excelentes condutores iônicos e estabilidades térmica, química e eletroquímica elevadas. Embora os líquidos iônicos apresentem boas qualidades, possuem também alguns inconvenientes, como viscosidade e custo bastante elevados.[2], [30], [32]


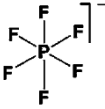
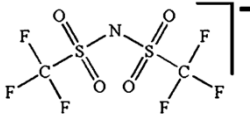
1.5.4.4. Solvente

Para aplicação como eletrólito de baterias de intercalação recarregáveis, o solvente utilizado deve ter as seguintes características:

- Estabilidade química e eletroquímica dentro da janela de potencial de operação da bateria;
- Ser polar para dissolver uma quantidade suficiente do sal de sódio;
- Constante dielétrica elevada;
- Baixa viscosidade para melhorar a mobilidade iônica.[2], [32]

A escolha do sal, isto é, do contra-íon de Na^+ , deve ser feita levando-se em consideração sua solubilidade no solvente, condutividade iônica e estabilidades química e eletroquímica.[2], [32] Os sais geralmente empregados nas SIBs bem como suas propriedades físico-químicas são apresentados na Tabela 1.5.

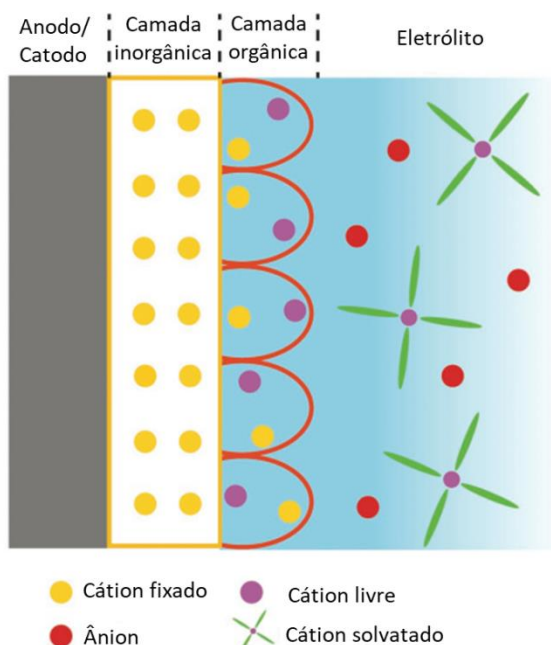
Tabela 1.5 – Propriedades físico-químicas básicas dos sais de sódios mais frequentemente utilizados nos eletrólitos das baterias de íon-sódio.

Sal	Estrutura química do ânion	Massa molar (g mol ⁻¹)	Temperatura de fusão (°C)	Condutividade em PC a 25 °C (mS cm ⁻¹)
NaClO ₄		122,4	468	6,4
NaPF ₆		167,9	300	7,98
NaTFSI		303,1	257	6,2

Fonte: Ponrouch, 2015.

Durante a operação de uma LIB e de uma SIB, os eletrólitos líquidos sofrem reações de degradação que resultam em compostos insolúveis que aderem à superfície do anodo, formando uma camada sólida de passivação e proteção do eletrodo na interfase com o eletrólito, denominada de SEI (do inglês, *solid electrolyte interface*) e ilustrada na Figura 1.30. Uma camada superficial protetora também é formada sob o eletrodo positivo.[32], [34]

Figura 1.30 – Ilustração esquemática da SEI formadas em eletrodos de baterias de íon-sódio.

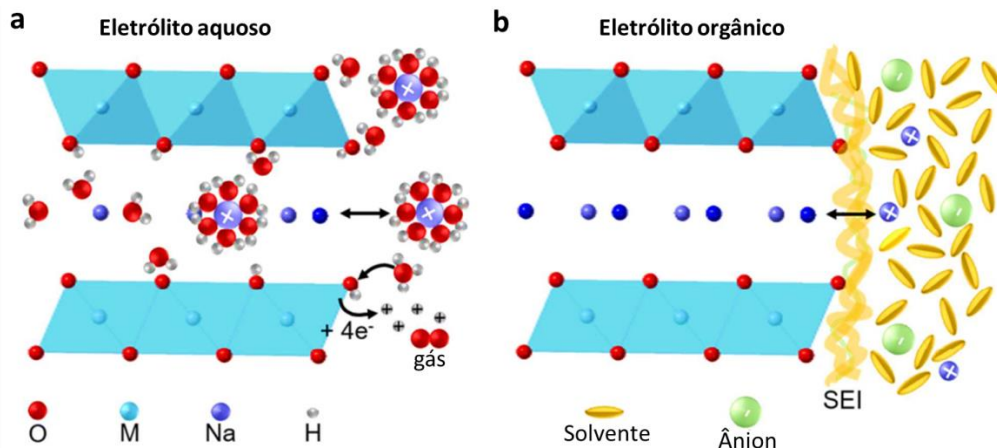


Fonte: modificado de Song, 2018.

1.5.4.4.1. Solvente aquoso

A utilização de água como solvente para o eletrólito das SIBs é bastante atraente devido à elevada segurança adquirida neste tipo de sistema, grande compatibilidade ambiental e baixo custo. Porém, as SIBs com eletrólitos aquosos apresentam potencial de operação baixo, resultando em baixa densidade de energia, liberação de gás, incompatibilidade com alguns eletrodos, como óxido de metais de transição, e ausência da formação de uma SEI estável na interfase eletrodo/eletrólito (Figura 1.31).[30], [31], [35]

Figura 1.31 – Ilustração esquemática da interfase de um eletrodo lamelar com um eletrólito a: aquoso e b: orgânico.

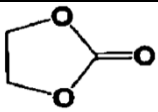
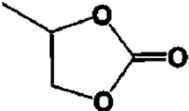
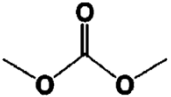



Fonte: modificado de Boyd, 2018.

1.5.4.4.2. Solvente orgânico

Entre os solventes orgânicos estudados para o eletrólito das SIBs estão os carbonatos orgânicos, ésteres e éteres.[27] Na Tabela 1.6 são apresentados alguns solventes orgânicos e suas principais propriedades físico-químicas. Os carbonatos de ésteres são bastante empregados porque possuem uma ampla faixa de potencial, alta condutividade iônica e boa estabilidade térmica.[2] As diversas exigências para um bom eletrólito nem sempre são encontradas em um único composto, assim misturas de solventes são frequentemente aplicadas para obtenção de eletrólitos com excelentes propriedades.[32]

Tabela 1.6 – Solventes orgânicos comumente utilizados em baterias de íon sódio e suas principais propriedades físico-químicas.

Solvente	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de ebulição (°C)	Temperatura de fulgor (°C)	Viscosidade a 25 °C (cP)	Constante dielétrica a 25 °C
 Carbonato de etileno (EC)	36,4	248	160	1,9 (40 °C)	89,78
 Carbonato de propileno (PC)	-48,8	242	132	2,53	64,92
 Carbonato de dimetila (DMC)	4,6	91	18	0,59	3,107
 Dimetoxietano (DME)	-58	84	0	0,46	7,18

Fonte: Ponrouch, 2015.

1.5.5. Catodo

No eletrodo positivo das SIBs, os íons de sódio são deintercalados durante a carga e intercalados na descarga. Para que um material possa ser utilizado como catodo nas SIBs ele deve ter as seguintes características:

- Estabilidade estrutural durante a intercalação/deintercalação de íons Na⁺;
- Potencial elevado em relação ao eletrodo de referência Na⁺/Na;
- Capacidade de receber grande quantidade de íons Na⁺;
- Condutor eletrônico;
- Coeficiente de difusão de íons de sódio na estrutura elevado;
- Baixo custo.[12]

O bom desempenho das SIBs, para sua futura comercialização, depende sobretudo do desenvolvimento de materiais catódicos com excelentes propriedades. A maior parte dos materiais investigados para os catodos da SIBs são materiais de intercalação em duas ou três dimensões, como ilustrado na Figura 1.26, e podem ser categorizados em óxidos de metal de transição, compostos polianiônicos e ferrocianetos.[2], [36], [37]

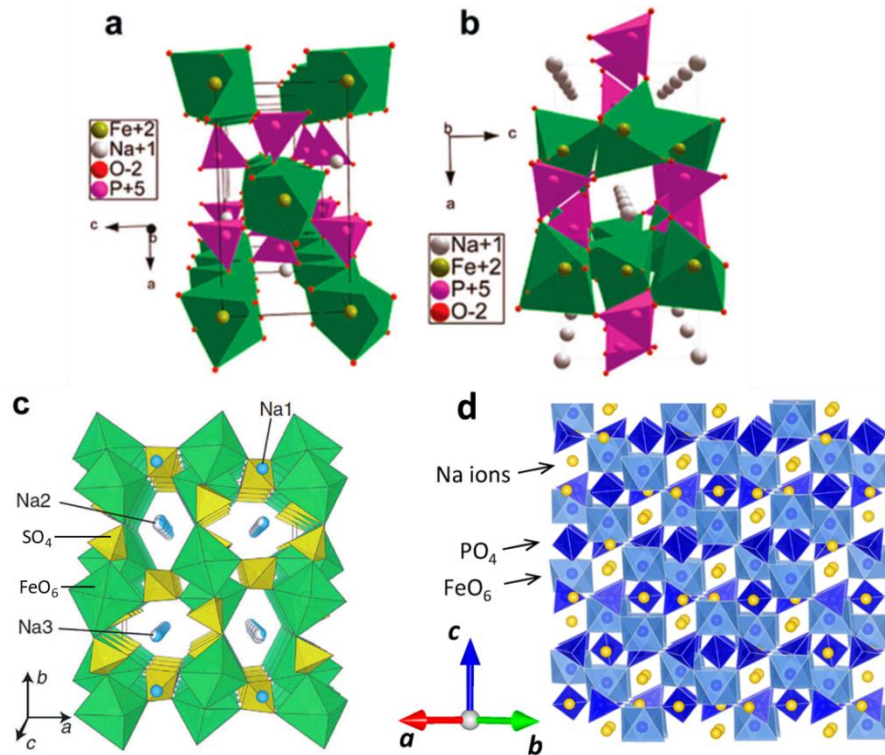
1.5.5.1. Compostos polianiônicos

Os compostos polianiônicos são constituídos de uma série de poliânions ligados covalentemente, com fórmula geral $\text{Na}_a\text{M}_b(\text{XO}_4)_c$ onde M é um metal, como vanádio, ferro, cobalto ou manganês, e X pode ser fósforo, enxofre e silício.[30], [31], [37] Estes compostos apresentam estruturas que permitem a intercalação de íons de sódio em três dimensões, como ilustrado na Figura 1.32.

Os materiais polianiônicos são investigados como catodos para as SIBs por terem grande estabilidade estrutural, apresentando poucas transições de fase e pequena variação de volume durante a intercalação, alto coeficiente de difusão de Na⁺ em suas estruturas e estabilidade térmica apreciável devido à presença de ligações covalentes.[30], [31], [36], [37] Contudo, a existência de poliânions pesados acarreta em baixas capacidade gravimétrica e densidade gravimétrica de energia desses compostos.[36], [37] Os compostos polianiônicos com melhores de-

sempenhos para as SIBs utilizam vanádio ou cobalto em sua composição, que são elementos raros e conseqüentemente caros, dificultando sua aplicação em larga escala, devido ao custo e incompatibilidade ambiental.[31]

Figura 1.32 – Estruturas cristalinas de a: marcita NaFePO_4 ; b: olivina NaFePO_4 ; c: $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; d: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (tipo NASICON).

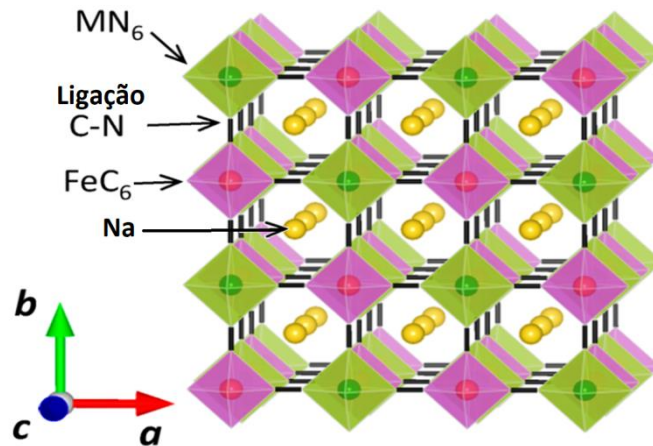


Fonte: a-c: Hwang, 2017; d: Yabuuchi, 2014.

1.5.5.2. Ferrocianetos

O ferrocianetos com fórmula geral $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot\text{B}\cdot\text{wH}_2\text{O}$, onde M é um metal de transição, B representa vacâncias do ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $0 \leq x \leq 2$ e $y < 1$, são também denominados como análogos do azul da Prússia, o conhecido pigmento de cor azul intenso cuja fórmula é $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$. [1], [30] Os análogos do azul da Prússia apresentam uma estrutura de rede metalorgânica (em inglês, *metal-organic-framework*), ilustrada na Figura 1.33, que possibilita a intercalação de íons de sódio em três dimensões e sua aplicação como catodo para as SIBs. [1], [36]

Figura 1.33 – Estrutura cristalina dos análogos do azul da Prússia.



Fonte: modificado de Yabuuchi, 2014.

Os ferrocianetos são capazes de armazenar até dois íons de sódio por fórmula unitária e são facilmente sintetizados.[1] Apresentam como vantagens baixo custo, boa estabilidade estrutural e coeficiente de difusão de Na^+ elevado, devido à fraca ligação desse íon com os grupos $(\text{CN})^-$. [30], [31], [36], [37] As desvantagens dos análogos do azul da Prússia, no entanto, são baixas capacidade gravimétrica e densidade gravimétrica de energia e baixa estabilidade térmica.[2], [30], [31], [37] Além disso, esses compostos absorvem facilmente moléculas de H_2O que inibem o transporte de Na^+ levando à degradação da capacidade do eletrodo.[30], [31]

1.5.5.3. Óxidos de metais de transição

Os óxidos de metais de transição são uma classe bastante atraente para aplicação como catodo das SIBs. Têm fórmula geral Na_xMO_2 ($0 < x \leq 1$ e $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ e suas misturas) e possuem uma vasta variedade de composição e fases.[36], [37] Esses óxidos são classificados de acordo com suas estruturas: óxidos de túnel ou lamelares.[37]

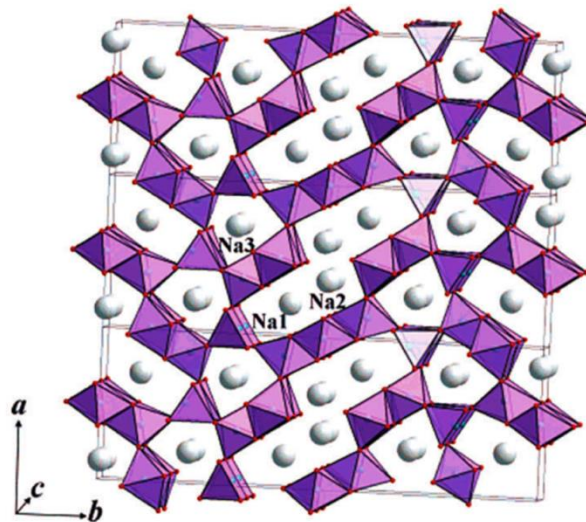
1.5.5.3.1. Óxidos de túnel

Nos óxidos com estrutura de túnel os íons de sódio podem difundir-se em três dimensões, ou seja, nas direções x, y e z, diferentemente das estruturas

lamelares. A grande maioria dos óxidos de túnel é sintetizada em baixas temperaturas, o que permite a obtenção de partículas pequenas que, por sua vez, contribuem para o bom desempenho eletroquímico desses compostos em taxas de corrente elevadas, isto é, permite que um coeficiente de difusão de Na^+ elevado seja alcançado.[2]

Dentre os óxidos com estrutura de túnel destaca-se o $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$, por ser ambientalmente amigável e barato.[2], [37] A estrutura cristalina do $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$, ilustrada na Figura 1.34, consiste de 4 sítios octaédricos de Mn^{4+}O_6 e um sítio piramidal-quadrático de $\text{Mn}^{3+/4+}\text{O}_5$ ligados através das bordas de modo a formar dois tipos de túneis: um com uma forma pentagonal pequena e outro túnel grande com formato de “S”. Todos os sítios do túnel menor estão ocupados por Na^+ (Na3 da Figura 1.34), enquanto que apenas metade dos sítios do túnel maior em “S” é ocupada (Na1 e 2 da Figura 1.34). Durante a deintercalação é possível remover apenas os íons de sódio que ocupam os sítios do túnel maior (sódio Na1 e 2 da Figura 1.34).[2]

Figura 1.34 – Estrutura cristalina de $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$.

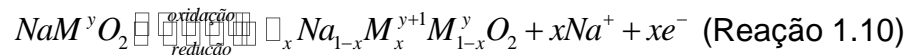


Fonte: Hwang, 2017.

Apesar de ser bastante atraente pelo baixo custo, apenas 0,22 íons de sódio por fórmula unitária podem ser intercalados reversivelmente em uma célula completa, isto é, em uma célula que não emprega sódio metálico, resultando em uma baixa capacidade gravimétrica para aplicação comercial desse composto.[2], [38]

1.5.5.3.2. Óxidos lamelares

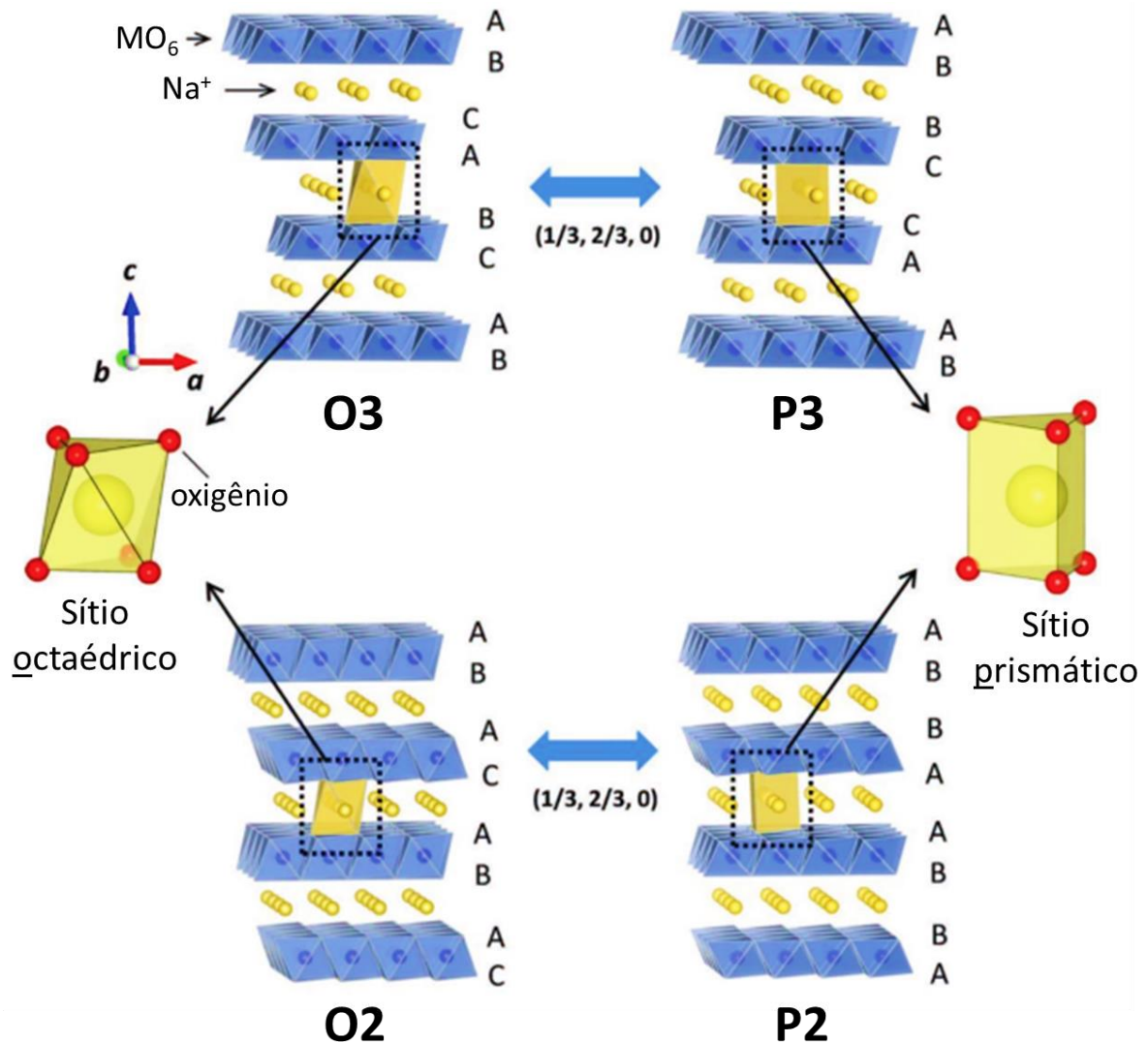
Os óxidos lamelares possuem uma estrutura que permite a intercalação de íons de sódio em duas dimensões, conforme a semirreação de oxirredução da Reação 1.10, na qual o símbolo “□” representa vacâncias na estrutura. A maioria dos compostos dessa classe são constituídos de folhas, ou lamelas, de octaedros com bordas compartilhadas de MO₆ separadas umas das outras por lamelas de íons de sódio.[1], [23], [38]



Os óxidos lamelares a base de lítio (LiMO₂) geralmente são inativos por formarem estruturas desordenadas, como acontece com LiFeO₂, ou sofrem severas transições de fase irreversíveis durante a intercalação de íons de lítio, como ocorre com LiMnO₂. Isto advém da similaridade dos raios dos íons de Li⁺ e de metal de transição, com exceção dos íons Co³⁺ e Ni³⁺. Entretanto, com o maior raio iônico dos íons Na⁺, é possível obter óxidos lamelares a base de sódio utilizando quase todos os metais de transição da série 3d, desde o cromo até o níquel. Portanto, uma série muito maior de óxidos de metal de transição lamelares são eletroquimicamente ativos para a intercalação de íons de sódio do que para a intercalação de íons de lítio. O maior raio iônico do sódio também provoca transições de fase mais complexas durante a deintercalação do íon da estrutura NaMO₂, do que em comparação ao óxido litiado (LiMO₂).[38]

A alteração na disposição ao longo do eixo c, isto é, da forma de empilhamento das lamelas de MO₆ provoca polimorfismo nas estruturas lamelares.[23] A Figura 1.35 mostra as principais estruturas dos óxidos lamelares, bem como sua classificação de acordo com a denominação de Delmas.[39] Nessa classificação, os termos “O” e “P” referem-se à geometria do sítio que o íon de sódio ocupa na estrutura (“O” para sítio octaédrico e “P” para sítio prismático), enquanto que os números “2” e “3” referem-se à quantidade de repetição da disposição das lamelas de MO₆. [1], [2], [37] Além disso, o símbolo “'” é adicionado às denominações de Delmas, os termos O3, O2, P3 e P2, para denotar distorções na estrutura hexagonal (trigonal).[2], [23], [40]

Figura 1.35 – Estrutura cristalina e classificação dos óxidos lamelares.



Fonte: modificado de Yabuuchi, 2014.

As transições das fases P2-O2 e O3-P3 ocorrem por meio da extração/inserção de íons de sódio através do rearranjo das estruturas com o deslizamento das lamelas de MO_6 a temperatura ambiente e sem a quebra de ligações. No entanto, as transições das fases P2-O3 e O2-P3 não ocorrem a temperatura ambiente, pois é necessário a quebra de ligações, que só ocorre com o fornecimento de energia por meio da elevação da temperatura.[1], [2]

As fases O3 e P2 podem ser facilmente obtidas a partir de sínteses com teores de sódio específicos. As características eletroquímicas de um óxido lamelar dependem fortemente da fase, da quantidade de sódio na estrutura e dos metais de transição que o compõe.[36]

1.5.5.3.2.1. Óxidos lamelares tipo P2

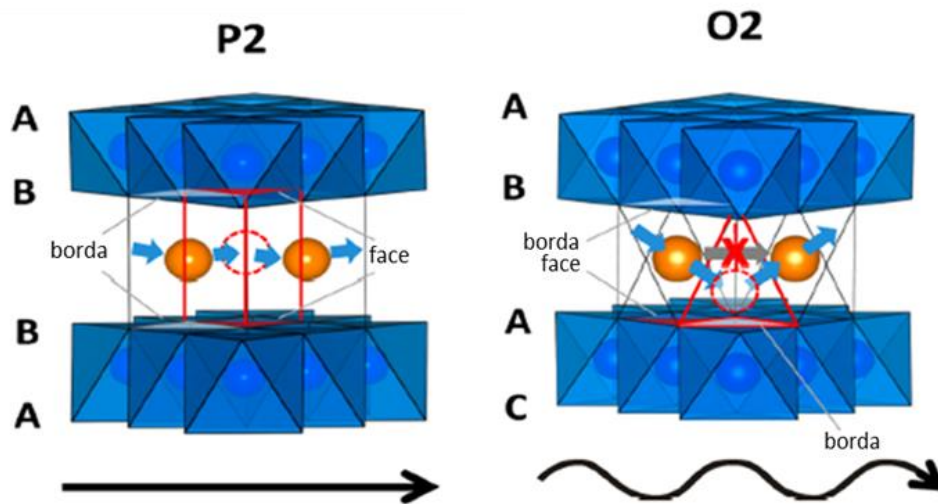
A fase P2 é obtida quando o óxido lamelar é sintetizado em altas temperaturas com teor de sódio na faixa de 0,3 a 0,7 na fórmula unitária $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$. A fase P3 também pode ser obtida sinteticamente nesses mesmos teores de sódio, mas em baixas temperaturas, inferiores a 800 °C, enquanto que a fase P2 é formada em temperaturas elevadas, evidenciando a necessidade de energia para a quebra de ligações na transformação de fase P3-P2.[2], [23], [37] Na estrutura da fase P2 (tipo $\beta\text{-RbScO}_2$, grupo espacial $P6_3/mmc$) há dois sítios prismáticos de íon de sódio: um que está em contato com a face de dois octaedros da lamela de MO_6 e outro que está em contato com a borda de seis octaedros de MO_6 . Esses sítios são muito próximos para serem ocupados simultaneamente devido à grande repulsão coulômbica entre dois íons de sódio adjacentes.[2], [40], [41] A presença de vacâncias de íons de sódio na estrutura provoca a repulsão do ânions de oxigênio que acarreta no aumento da distância entre as lamelas de octaedros MO_6 , isto é, da distância interplanar em comparação com a estrutura O3.[2]

Com a extração de Na^+ da fase P2, os grandes sítios prismáticos, estabilizados pelo íon grande de sódio, tornam-se instáveis, provocando um deslizamento (rotação $\pi/3$) de algumas lamelas de octaedros de MO_6 para formar os sítios octaédricos da fase O2.[2], [37], [38], [40] O deslizamento que ocorre normalmente induz a formação de falhas no empilhamento das lamelas durante a extração de Na^+ da fase P2.[23] Além disso, a transição reversível da fase P2 para O2 provoca uma contração da distância interplanar e alteração do empilhamento das lamelas de AB-BA da estrutura P2 para AB-AC da O2, como ilustrado na Figura 1.35.[2], [40]

A alteração da fase P2 para o O2 também provoca mudança na difusão dos íons de sódio. Cálculos de primeiros-princípios mostram que a energia de ativação para a difusão de Na^+ na estrutura P2 é menor do que na O2, isto pode ser entendido pelo caminho percorrido pelo íon na difusão ilustrado na Figura 1.36. Na fase P2 os íons de sódio localizados em um sítios prismáticos podem difundir-se para sítios prismáticos adjacentes, enquanto que na fase O2 a difusão dos íons de sódio de sítios octaédricos para sítios octaédricos adjacentes é suprimida por uma barreira energética elevada, fazendo com que os íons difundam-se por meio de sítios tetraédricos intersticiais, tornando o caminho de difusão mais longo nessa estrutura.

Logo, os materiais do tipo P2 apresentam um coeficiente de difusão de íons de sódio que aumenta com a extração de Na^+ do composto.[2], [23], [41]

Figura 1.36 – Caminhos de difusão dos íons de sódio nos óxidos lamelares dos tipos P2 e O2.



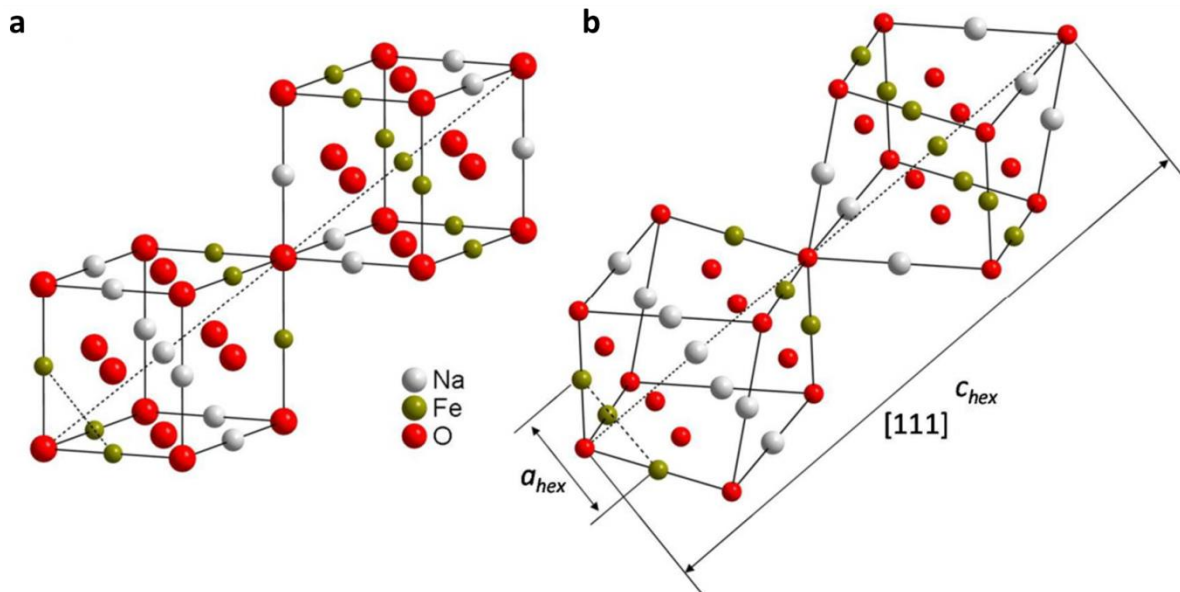
Fonte: modificado de Yabuuchi, 2014.

Os óxidos lamelares do tipo P2 exibem um bom desempenho eletroquímico, todavia a variação volumétrica durante a deintercalação de Na^+ e a ausência de sódio intrínseca dessa fase faz com que seja necessário o emprego de anodos sodiados ou de sais de sacrifício, como Na_3P e Na_2NiO_2 , para se obter capacidades gravimétricas satisfatórias. Essa característica dificulta a utilização da fase P2 como catodo de SIBs comerciais.[23], [31]

1.5.5.3.2.2. Óxidos lamelares tipo O3

A fase O3 é formada quando a síntese do óxido de metal de transição é realizada, em baixa ou alta temperatura, com elevado teor de sódio sendo $x \leq 0$ na fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$. [2], [41] Na estrutura O3 (tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$, grupo espacial $R\bar{3}m$) os cátions de sódio ocupam sítios octaédricos e os ânions de oxigênio estão em um empacotamento cúbico compacto. [2], [41] Essa estrutura é derivada da estrutura do cloreto de sódio (sal de rocha), com um alongamento na direção [111] que provoca a alteração da simetria cúbica do NaCl para romboédrica do NaMO_2 , como observado na Figura 1.37. [42] A Tabela 1.7 apresenta as diferenças das posições atômicas existentes entre a fase O3 e P2.

Figura 1.37 – Representação das estruturas cristalinas de α -NaFeO₂ com estrutura a: tipo sal de rocha e b: tipo O3.



Fonte: modificado de Boisse, 2015.

Tabela 1.7 – Grupos espaciais e posições atômicas para os tipos de estrutura O3 e P2.

Estrutura	Grupo espacial	Sítio de Wyckoff		
		Posição atômica (x, y, z)		
		Na	M	O
O3	$R\bar{3}m$	3b	3a	6c
	(166)	(0, 0, ½)	(0, 0, 0)	(0, 0, z)
P2	$P6_3/mmc$	2b	2d	2a
	(194)	($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$)	(0, 0, $\frac{1}{4}$)	(0, 0, 0)

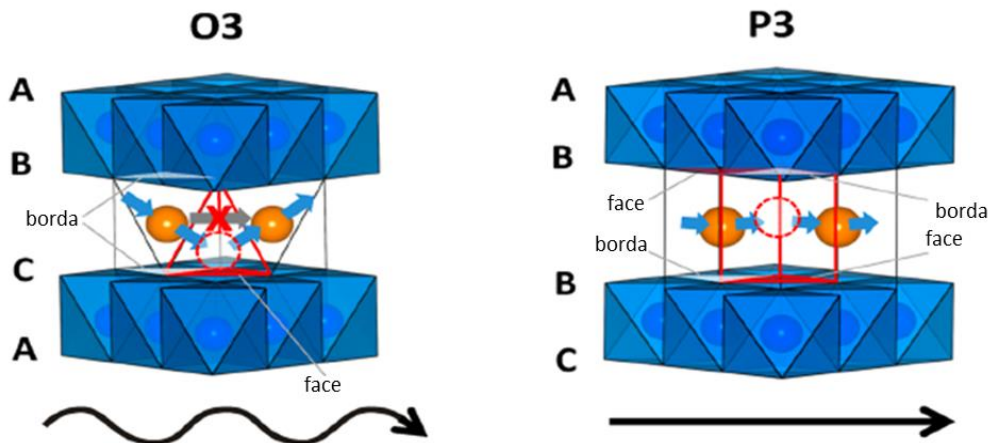
Fonte: modificado de Boisse, 2015.

Com a extração de íons de sódio da estrutura O3, ou seja, com a formação de vacâncias, os grandes sítios prismáticos se tornam mais estáveis do que os octaédricos, similar a estrutura P2, favorecendo o deslizamento das lamelas de MO₆, sem rompimento de ligações, e a formação dos sítios prismáticos da fase P3, alterando o empilhamento de AB-CA-BC para AB-BC-CA, conforme ilustrado na Figura 1.35.[23], [40]

Assim como acontece para a fase P2, a transição da fase reversível O3 para P3 durante a remoção eletroquímica de Na⁺ afeta o coeficiente de difusão

do íon no composto. Como apresentado na Figura 1.38, na fase O3 os íons de sódio localizados em sítios octaédricos difundem-se para sítios intersticiais tetraédricos devido à barreira energética que inibi a difusão para o sítio octaédrico adjacente, ao passo que na estrutura P3 os íons de sódio podem difundir-se do sítio prismático para o sítio prismático adjacente, percorrendo um menor caminho difusional. Consequentemente, a fase O3 possui um coeficiente de difusão de íons de sódio maior comparado à fase P2 com mesma estequiometria e composição química, no entanto, ao longo da extração de Na^+ , o coeficiente de difusão da fase O3 torna-se menor, por causa da transição de fase reversível O3-P3.[2], [23]

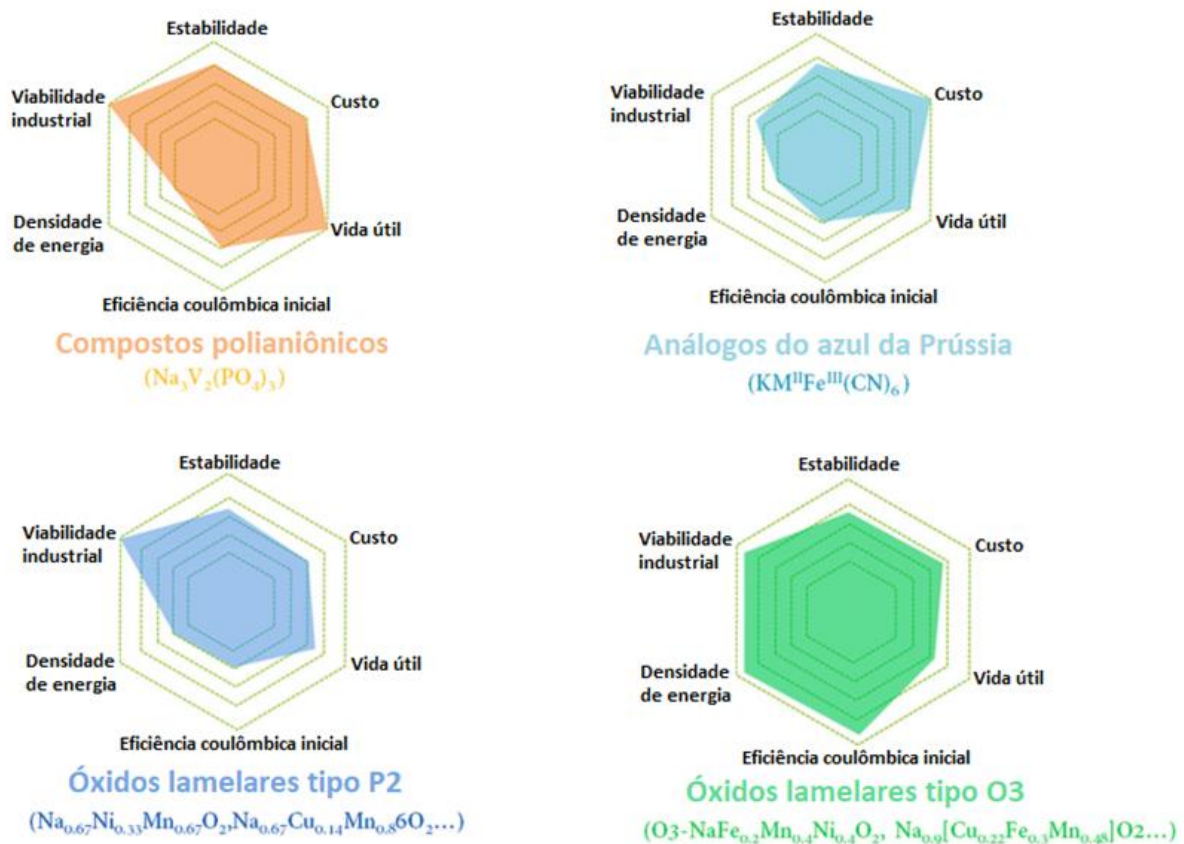
Figura 1.38 – Caminhos de difusão dos íons de sódio nos óxidos lamelares dos tipos O3 e P3.



Fonte: modificado de Yabuuchi, 2014.

Os óxidos lamelares do tipo O3 possuem densidade de energia elevada, resultante da alta capacidade gravimétrica e do potencial de operação elevado, e boa compatibilidade com os materiais anódicos, pois são compostos ricos em sódio que não necessitam do emprego de anodos sodiados, acarretando em uma eficiência coulômbica inicial elevada. Desta maneira, os óxidos de metal de transição com estrutura O3 são os candidatos mais adequados como material catódico das SIBs comerciais, como observado na Figura 1.39.[31]

Figura 1.39 – Comparação das propriedades de diferentes tipos de materiais catódicos para baterias de íon-sódio.



Fonte: modificado de Deng, 2018.

Para melhorar as propriedades dos óxidos do tipo O3 é necessário a escolha de metais de transição e a determinação da estequiometria de suas misturas que permitam a obtenção de compostos com menores custos e maiores estabilidades estrutural e à umidade e vida útil longa.[30], [31] A Tabela 1.8 contém as principais características dos metais de transição da série 3d formadores de óxidos lamelares do tipo O3. Os óxidos baseados em cobalto e cromo não são atraentes para aplicação como catodo das SIBs, porque são escassos, caros e tóxicos, conforme os dados apresentados na Figura 1.19 e Tabela 1.8.[36]

Tabela 1.8 – Comparação da abundância elementar na crosta terrestre, estado de oxidação, configuração eletrônica e distorção de Jahn-Teller dos metais de transição formadores de óxidos lamelares do tipo O3.

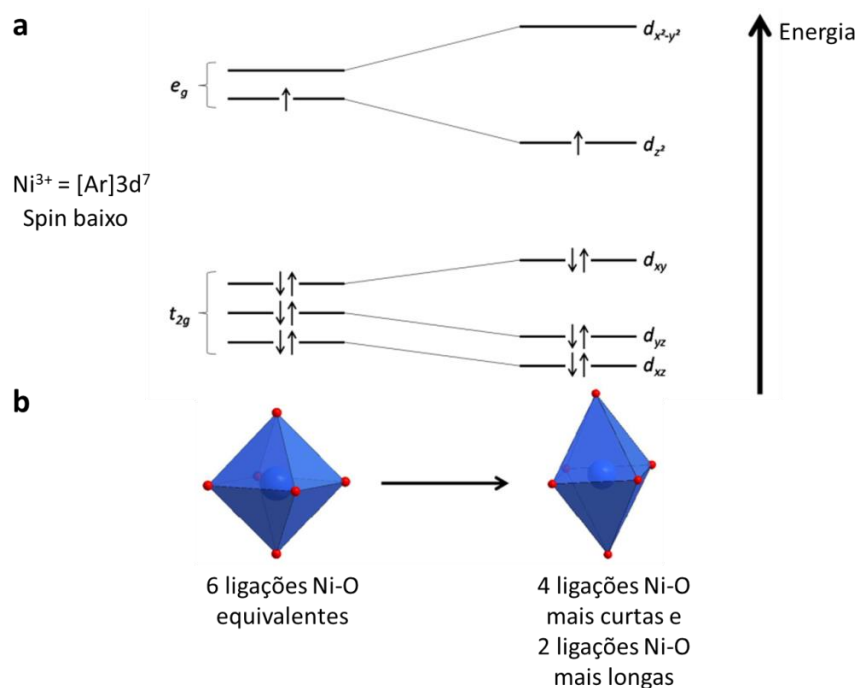
Elemento	Abundância (ppm)	Estado de oxidação	Configuração eletrônica	Estado de spin	Desdobramento em geometria octaédrica	Distorção de Jahn-Teller	Raio iônico de Shannon (Å)
Cr	102	+3	[Ar] 3d ³	-	t _{2g} ³ e _g ⁰	-	0,61
Mn	950	+3	[Ar] 3d ⁴	Alto	t _{2g} ³ e _g ¹	Forte	0,64
				Baixo	t _{2g} ⁴ e _g ⁰	Fraca	
Fe	56.300	+4	[Ar] 3d ³	-	t _{2g} ³ e _g ⁰	-	0,53
		+3	[Ar] 3d ⁵	Alto	t _{2g} ³ e _g ²	-	0,64
		Baixo			t _{2g} ⁵ e _g ⁰	Fraca	
		+4	[Ar] 3d ⁴	Alto	t _{2g} ³ e _g ¹	Forte	-
Co	25	+3	[Ar] 3d ⁶	Baixo	t _{2g} ⁴ e _g ⁰	Fraca	
				Alto	t _{2g} ⁴ e _g ²	Fraca	0,54
Ni	84	+2	[Ar] 3d ⁸	-	t _{2g} ⁶ e _g ²	-	0,69
		+3	[Ar] 3d ⁷	Alto	t _{2g} ⁶ e _g ¹	Forte	0,56
		Baixo			t _{2g} ⁵ e _g ²	Fraca	

Fonte: modificado de Kubota, 2018.

1.5.5.3.2.2.1. $O'3\text{-NaNiO}_2$

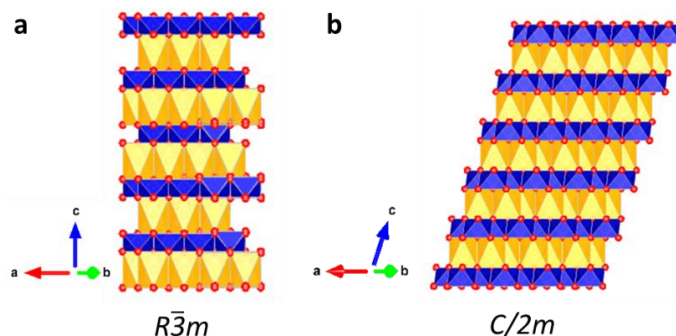
O NaNiO_2 possui uma estrutura do tipo O3 distorcida devido à presença de Ni^{3+} que leva a distorção de Jahn-Teller (Tabela 1.8 e Figura 1.40) com alongamento dos octaedros de NiO_6 , alterando a simetria da estrutura de romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}m$) para monoclinica (grupo espacial $C2/m$) (Figura 1.41).[2], [23], [36]

Figura 1.40 – a: Representações da distribuição eletrônica e do desdobramento dos orbitais d para o íon Ni^{3+} (spin baixo) com coordenação octaédrica e b: ilustração esquemática do octaedro de NiO_6 .



Fonte: modificado de Boisse, 2015.

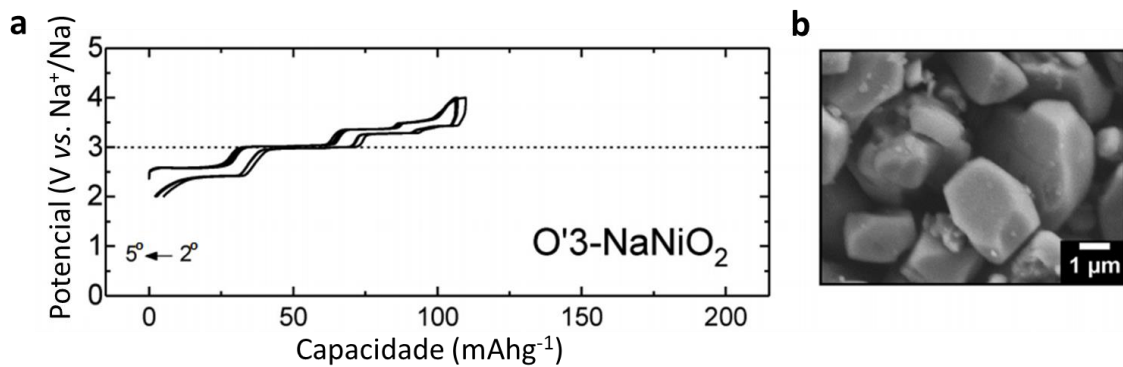
Figura 1.41 – Ilustração esquemática das estruturas cristalinas de NaMO_2 pertencendo ao grupo espacial a: $R\bar{3}m$ e b: $C/2m$, desenhadas utilizando o programa VESTA.[43].



Fonte: o próprio autor.

Como apresentado na Figura 1.42, a capacidade de descarga desse composto é de aproximadamente 100 mA h g^{-1} , corresponde à extração de cerca de $0,5 \text{ mol}$ de Na^+ da fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{NiO}_2$, no intervalo de potencial de $1,25$ a $3,75 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$, com boa reversibilidade.[23], [36], [40], [41] Os vários patamares observados durante a ciclagem do $\text{O}'3\text{-NaNiO}_2$ na Figura 1.40 são decorrentes de transições de fases reversíveis típicas da fase $\text{O}3$, bem como induzidas pela distorção de Jahn-Teller do Ni^{3+} . [36] Uma capacidade de descarga bastante superior, equivalente a extração de quase todos os íons de sódio de $\text{Na}_{1-x}\text{NiO}_2$, é obtida quando o potencial de corte superior é aumentado para $4,50 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$, porém ocorre a degradação do composto decorrente de transições de fase irreversíveis.[2], [23], [36], [40]

Figura 1.42 – a: Curva de carga-descarga e b: micrografia eletrônica de varredura de $\text{O}'3\text{-NaNiO}_2$.

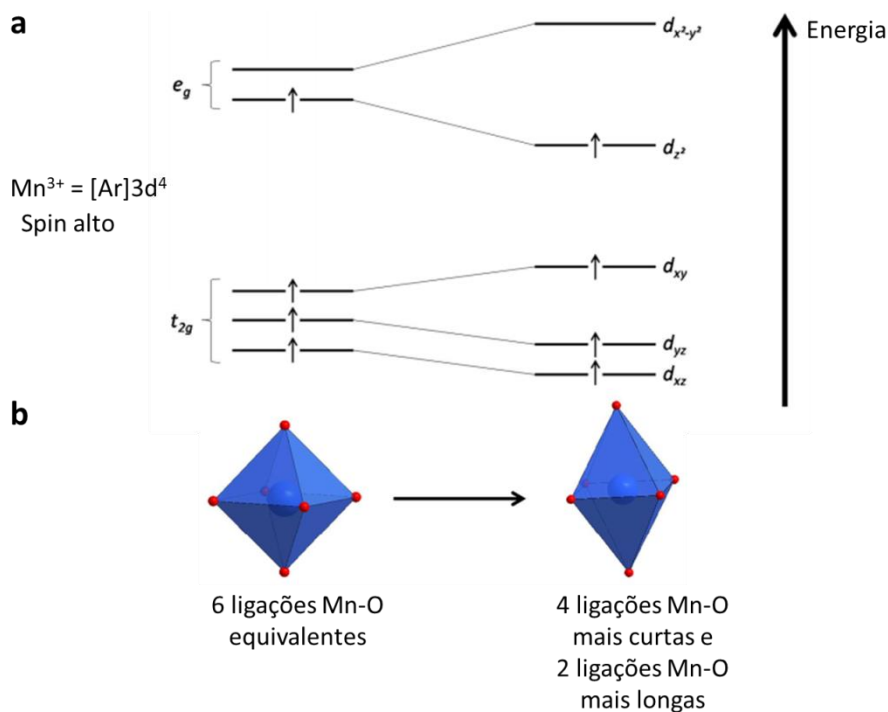


Fonte: modificado de Kubota, 2018.

1.5.5.3.2.2.2. $\text{O}'3\text{-NaMnO}_2$

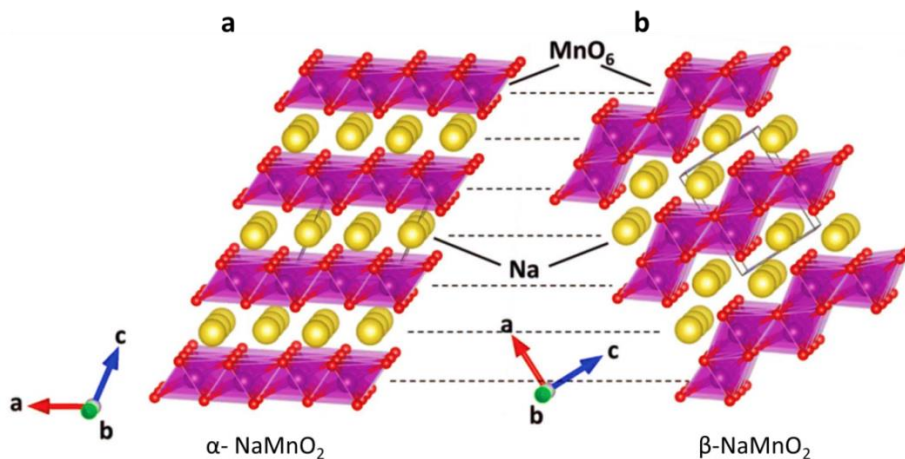
O óxido lamelar do tipo $\text{O}3$ a base de manganês é bastante atraente, pois o manganês é um metal de transição barato e ambientalmente amigável.[2], [36], [38] Assim como NaNiO_2 , o NaMnO_2 também apresenta uma estrutura distorcida devido à distorção de Jahn-Teller do íon Mn^{3+} (Tabela 1.8 e Figura 1.43), pertencendo ao grupo espacial $C2/m$ (Figura 1.41).[2], [23], [38], [40], [41] Além disso, esse composto também possui polimorfismo, ilustrado nas Figuras 1.44 e 1.45, entre as fases α (tipo $\text{O}'3$) e β de baixa e alta temperatura, respectivamente.[2], [40], [41], [44]

Figura 1.43 – a: Representações da distribuição eletrônica e do desdobramento dos orbitais d para o íon Mn^{3+} (spin alto) com coordenação octaédrica e b: ilustração esquemática do octaedro de MnO_6 .



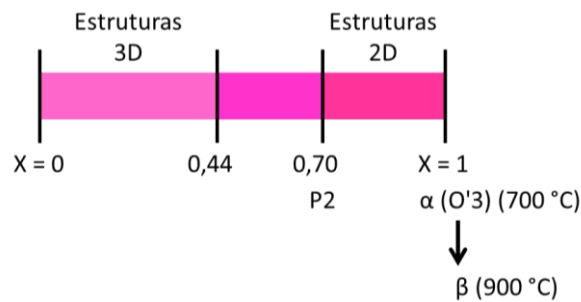
Fonte: modificado de Boisse, 2015.

Figura 1.44 – Estruturas cristalinas de a: $\alpha\text{-NaMnO}_2$ e b: $\beta\text{-NaMnO}_2$.



Fonte: modificado de Kubota, 2018.

Figura 1.45 – Ilustração esquemática das fases de Na_xMnO_2 em função do valor de x .



Fonte: modificado de Mendiboure, 1984.

A fase β - NaMnO_2 de alta temperatura tem uma estrutura lamelar tipo zigzague (Figura 1.46), na qual os íons de sódio estão localizados em sítios octaédricos, e possui simetria ortorrômbica (grupo espacial $Pmnm$).[2], [40], [41] A deintercalação em duas dimensões de Na^+ da fase β também é possível, entretanto uma baixa capacidade de descarga é obtida devido ao colapso da estrutura durante a extração de Na^+ . [40] Além disso, a síntese da fase β com alta pureza é dificultada pela pequena diferença energética das fases α e β , levando, na maioria das sínteses, a formação de misturas das fases.[41]

É conhecido que óxido lamelar LiMnO_2 tem uma estrutura instável que, com a extração de Li^+ , sofre transição de fase para a forma de espinélio, com a migração de íons manganês para sítios tetraédricos. Todavia, com a fase α - NaMnO_2 (tipo O'3) esta transição para espinélio é impossibilitada devido ao maior raio iônico do sódio.[2]

A curva de capacidade típica do O'3- NaMnO_2 (fase α) bem como a morfologia do material caracterizado eletroquimicamente são exibidas na Figura 1.46, onde observa-se que uma capacidade de descarga de aproximadamente 185 mA h g^{-1} obtida no primeiro ciclo, correspondente a extração de 0,8 íons Na^+ da fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$, diminui para cerca de 150 mA h g^{-1} nos ciclos posteriores, equivalendo à extração de 0,5 íons de sódio da fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{MnO}_2$, na faixa de potencial de 2,0 a 3,8 V vs. Na^+/Na . [2], [23], [38], [40], [41] A rápida diminuição da capacidade de descarga é associada tanto com a dissolução do íon Mn^{3+} no eletrólito, que acarreta no desproporcionamento em Mn^{2+} e Mn^{4+} , como também a existência de defeitos na estrutura do composto decorrentes da distorção de Jahn-Teller do Mn^{3+} . [2], [36], [40]

em duas dimensões. [23], [45] A fase β - NaFeO_2 (Figura 1.47 b) pertence ao grupo espacial ortorrômbico $Pna2_1$ e apresenta uma estrutura tipo wurtzita com menor simetria, na qual os cátions ocupam randomicamente metade dos sítios tetraédricos e os oxigênios estão em um empacotamento hexagonal compacto. A estrutura da fase β é mais fechada, de modo que os íons de sódio não podem difundir-se, assim essa fase é eletroquimicamente inativa para a intercalação de Na^+ . γ - NaFeO_2 (Figura 1.47 c), grupo espacial tetragonal $P4_12_12$, possui uma estrutura muito semelhante à fase β , pois o arranjo do oxigênio é o mesmo em ambas as fases, diferindo apenas pela distribuição dos cátions que ocupam sítios tetraédricos diferentes da fase β , resultando na mudança da simetria de ortorrômbica para tetragonal. Apesar da sutil diferença simétrica, a fase γ também não permite a difusão de íons sódio, assim como a fase β . [45], [46] Desta maneira, apenas a fase α pode ser utilizada como material catódico das SIBs, pois possibilita a deintercalação e intercalação de íons de sódio de sua estrutura.

O O3-NaFeO_2 (fase α) tem uma capacidade de descarga reversível de aproximadamente 80 mA h g^{-1} , que equivale a extração de cerca de 0,3 íons de sódio de $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$, no intervalo de potencial de 2,5 a 3,4 V vs. Na^+/Na , como mostrado na Figura 1.48. [23], [36], [38], [40], [41], [47] A curva de carga-descarga da Figura 1.48 exibe um patamar associado ao par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$, uma vez que durante o carregamento do eletrodo de NaFeO_2 , isto é, a intercalação e deintercalação de Na^+ , ocorre a semirreação descrita na Reação 1.12. [41], [47]

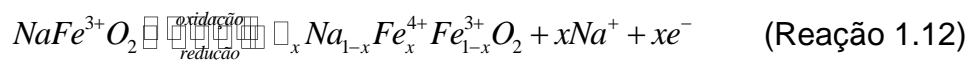
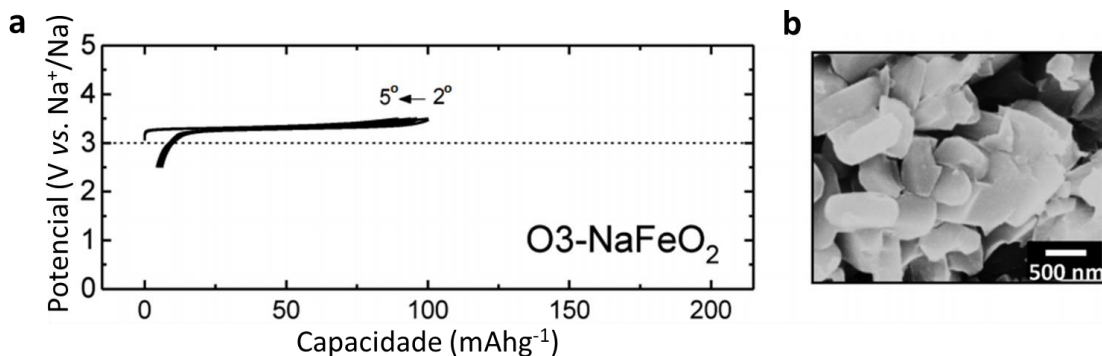


Figura 1.48 – a: Curva de carga-descarga e b: micrografia eletrônica de varredura de O3-NaFeO_2 .

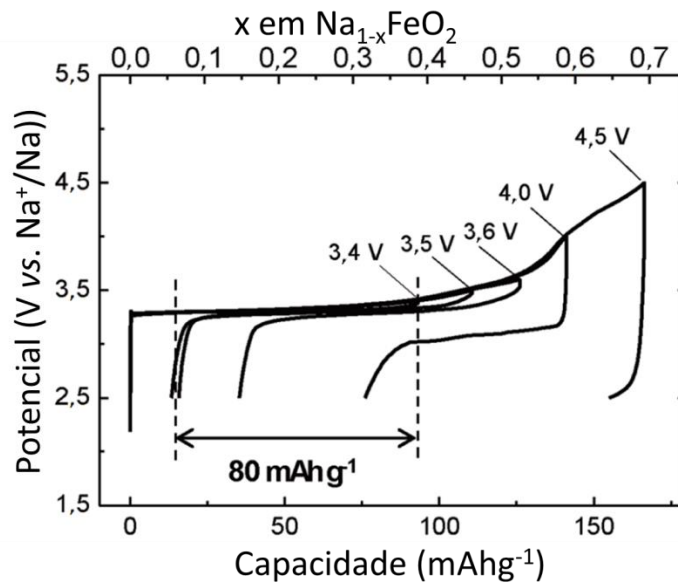


Fonte: modificado de Kubota, 2018.

Uma maior quantidade de Na^+ , aproximadamente 70%, pode ser extraída da estrutura quando o composto é carregado até 4,5 V vs. Na^+/Na (Figura

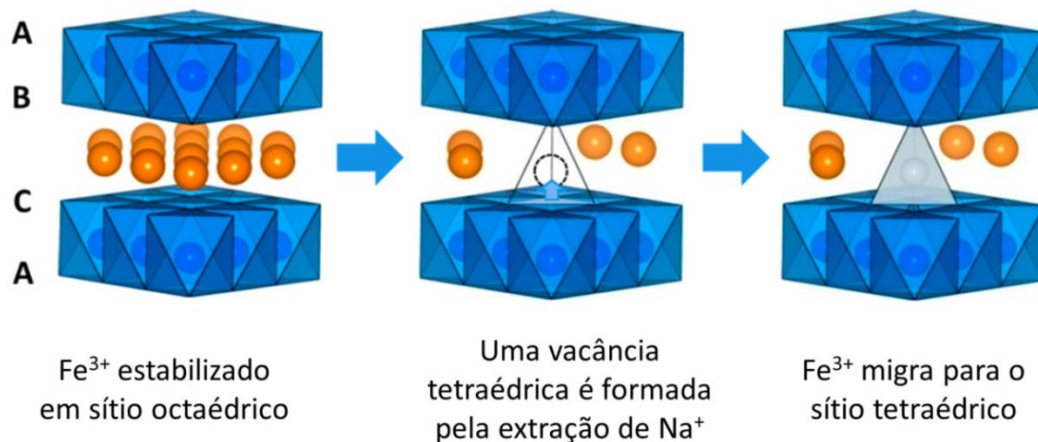
1.49), contudo a capacidade de descarga fornecida é pequena.[2] Isso é decorrente da degradação da estrutura O3 através da migração irreversível e energeticamente favorável, dos íons Fe^{3+} para sítios tetraédricos nas lamelas do íon de metal alcalino quando ocorre uma considerável remoção de Na^+ . Este fenômeno, ilustrado na Figura 1.50, é semelhante ao descrito para $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ e a presença de Fe^{3+} na camada de Na^+ dificulta a difusão do sódio, influenciando negativamente nas propriedades eletroquímicas do composto.[2], [23], [36], [40], [41], [47]

Figura 1.49 – Curvas de carga-descarga inicial de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ com diferentes potenciais de corte vs. Na^+/Na na taxa de corrente de 12 mA g^{-1} .



Fonte: modificado de Kubota, 2018.

Figura 1.50 – Mecanismo proposto para a migração de ferro durante a extração de sódio de $\alpha\text{-NaFeO}_2$.



Fonte: modificado de Yabuuchi, 2014.

1.5.5.3.2.2.4. O₃-NaFe_xNi_yMn_zO₂

A Tabela 1.9 sumariza as principais características dos óxidos lamelares dos metais de transição níquel, manganês e ferro. Para contornar as desvantagens de cada composto: inibir a migração de ferro, evitar a distorção de Jahn-Teller dos íons Ni³⁺ e Mn³⁺ e utilizar os pares redox Ni²⁺/Ni⁴⁺, a combinação desses elementos na forma de uma mistura no composto NaFe_xNi_yMn_zO₂ vem sendo proposta para o desenvolvimento de um material com excelentes propriedades eletroquímicas para aplicação como catodo de SIBs comerciais.[36], [38], [40] Todavia, os valores de x, y e z que resultam no composto com melhor performance são encontrados empiricamente, realizando-se inúmeros ensaios experimentais, sem uma investigação da correlação entre estes valores e o desempenho eletroquímico apresentado pelo material.

Tabela 1.9 – Comparação dos óxidos lamelares O'3-NaNiO₂, O'3-NaMnO₂ e O₃-NaFeO₂.

Óxido lamelar	Vantagens	Desvantagens	Capacidade de descarga experimental (mA h g ⁻¹) (taxa de corrente; intervalo de potencial vs. Na ⁺ /Na)
O'3-NaNiO ₂	Potencial alto	Distorção de Jahn-Teller de Ni ³⁺	123 (0,1C; 1,25-3,75 V)
O'3-NaMnO ₂	Barato e capacidade gravimétrica alta	Distorção de Jahn-Teller e dissolução de Mn ³⁺	150 (C/30; 2,0-3,8 V)
O ₃ -NaFeO ₂	Barato e potencial alto	Migração de Fe ³⁺	80 (12 mA g ⁻¹ ; 2,5-3,4 V)

Fonte: Wang, 2018.

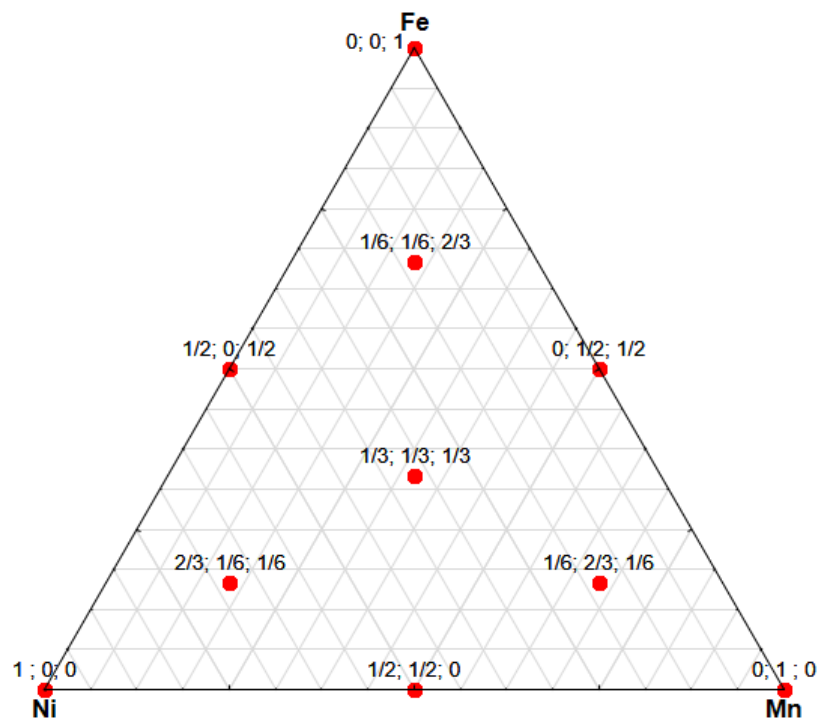
Além da estequiometria da mistura, ou seja, os valores de x, y e z em NaFe_xNi_yMn_zO₂, o tamanho das partículas influencia severamente na performance eletroquímica do material, uma vez que partículas pequenas e desagregadas que facilitam o fenômeno de intercalação iônica.[40], [48]–[50] Os principais métodos de síntese dos compostos de NaFe_xNi_yMn_zO₂, tanto das misturas quanto de metais únicos, são a reação em estado sólido e o método hidrotermal. No entanto, as partículas obtidas por ambos os métodos são frequentemente grandes, mesmo quando os

precursores empregados possuem grãos pequenos.[51] O método sol-gel, por sua vez, é amplamente utilizado para se obter materiais com partículas pequenas e desagregadas, de elevada área superficial e alta cristalinidade, mesmo em temperaturas baixas.[48]–[50]

2. OBJETIVO

Os objetivos deste estudo foram: sintetizar via sol-gel os compostos de $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ do tipo O3 apresentados no tríplex da Figura 2.1; caracterizar cristalograficamente, morfológicamente e eletroquimicamente os materiais obtidos; otimizar, por meio da aplicação de métodos estatísticos, a estequiometria, isto é, os valores de x , y e z que resultam no composto com melhor performance eletroquímica para aplicação como catodos em baterias recarregáveis de íon-sódio.

Figura 2.1 – Compostos de $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ estudados.



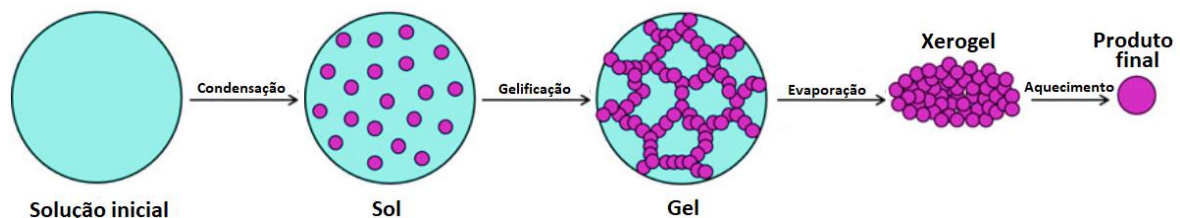
Fonte: o próprio autor.

3. METODOLOGIA

3.1. SÍNTESE SOL-GEL

O método sol-gel foi desenvolvido na década de 1950 após a descoberta que os colóides, partículas entre 1 e 1.000 nm de diâmetro, podem ser altamente homogêneos e ter elevada área superficial para reação.[52] A síntese sol-gel envolve as etapas apresentadas na Figura 3.1: uma solução inicial de metais e um agente quelante é condensada, por meio de aquecimento, até a formação de um sol. Com a continuação do aquecimento, o sol, que é uma suspensão coloidal, sofre uma gelificação originando um gel úmido que, com a evaporação do solvente, produz um xerogel que, por sua vez, dá origem ao produto final.[52], [53]

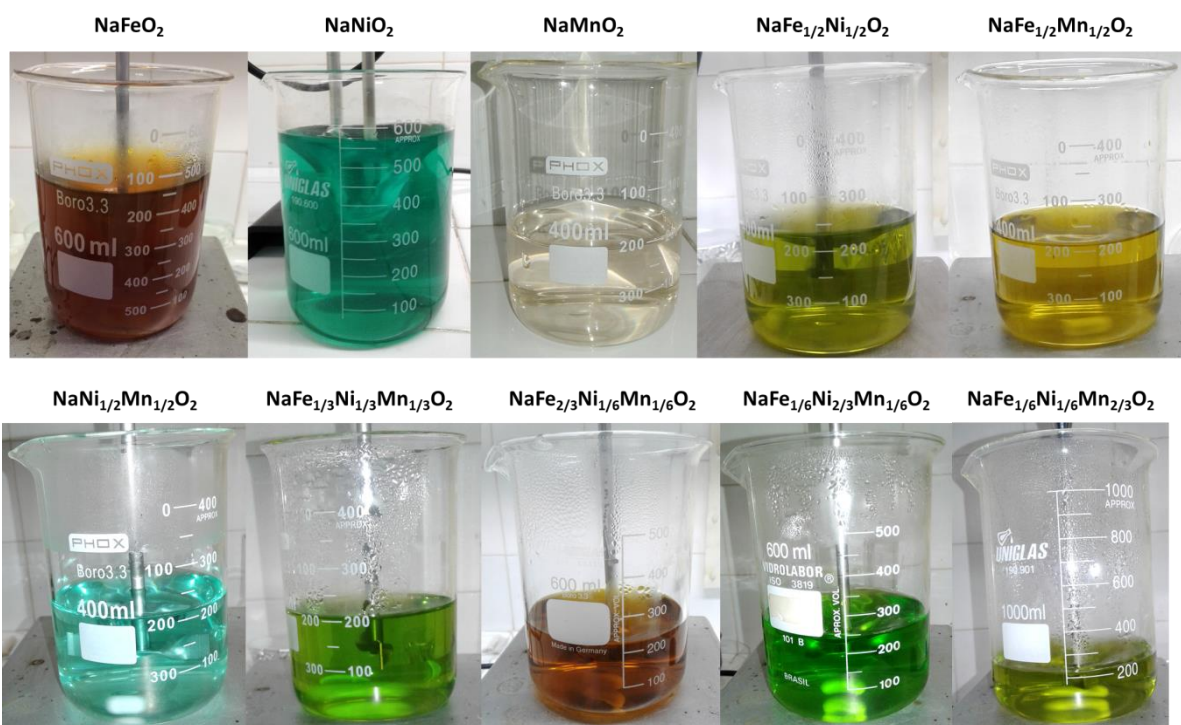
Figura 3.1 – Etapas envolvidas em uma síntese sol-gel.



Fonte: Pillai, 2017.

Para a síntese dos compostos $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, uma solução aquosa contendo acetato de sódio trihidratado, $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth), nitrato de ferro(III) nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth), acetato de níquel(II) tetrahidratado, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica), e acetato de manganês(II), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica), na correta estequiometria de cada composto, foi adicionada a uma solução $0,17 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3$ (Synth). A razão molar de metais (sódio mais metais de transição) para ácido cítrico para NaFeO_2 foi variada de 2:0,5; 2:1 e 2:4, enquanto para os demais compostos foi utilizada a razão de 2:1. As misturas obtidas (Figura 3.2) foram mantidas sob agitação magnética e aquecimento em cerca de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ até a formação de um gel, que foi seco na mesma temperatura para obtenção de pós. Posteriormente, os pós foram triturados e nomeados como precursores, que então foram pré-calcinados ao ar em $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora para NaFeO_2 e em $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas para os demais compostos. Os pós pré-calcinados foram resfriados rapidamente e, finalmente, calcinados ao ar em diferentes temperaturas e tempos, conforme apresentado na Tabela 3.1, para obtenção da fase final.

Figura 3.2 – Soluções resultantes da mistura das soluções com os sais de sódio e dos metais de transição para cada composto estudado.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 3.1 – Temperaturas e tempos de calcinação de cada um dos compostos estudados.

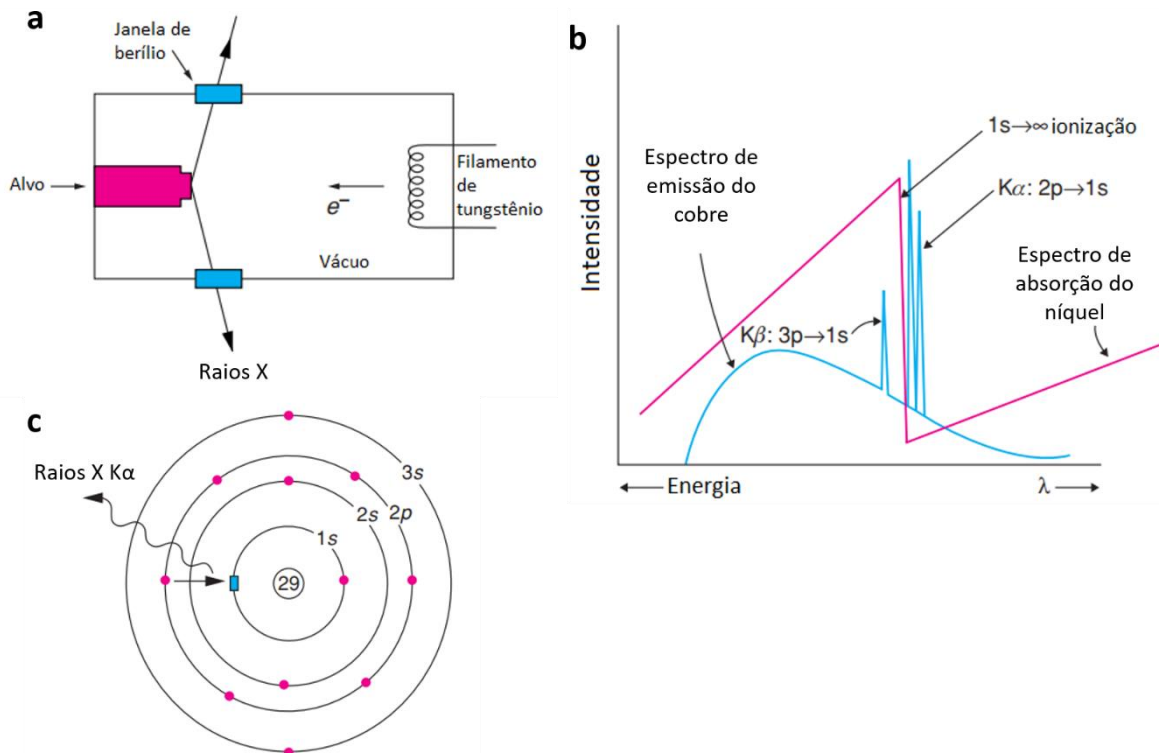
Composto	Razão inicial de metais:ácido cítrico	Temperatura e tempo				
NaFeO ₂	2:0,5	600 °C 4 d				
	2:1	600 °C 2 h 2 d 4 d 5 d				
	2:4	600 °C 4 d				
NaNiO ₂	2:1	500 °C 1 h	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
NaMnO ₂			1 h	1 h	1 h	15 h
NaFe _{1/2} Ni _{1/2} O ₂						
NaFe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂	2:1		600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
NaNi _{1/2} Mn _{1/2} O ₂			1 h	1 h	1 h	15 h
NaFe _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	2:1	500 °C 1 h	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
NaFe _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O ₂			1 h	1 h	1 h	12 h
NaFe _{1/6} Ni _{2/3} Mn _{1/6} O ₂	2:1		600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
NaFe _{1/6} Ni _{1/6} Mn _{2/3} O ₂			1 h	1 h	1 h	15 h

Fonte: o próprio autor.

3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva empregada na caracterização de materiais cristalinos.[12] Os raios X usados na técnica são produzidos em uma lâmpada de catodo oco, esquematizada na Figura 3.3 a. Os elétrons emitidos por um filamento aquecido, normalmente de tungstênio, são acelerados por um potencial entorno de 40 kV e atingem um alvo, frequentemente de cobre ou molibdênio, que produzem um espectro de raios X característico do material (Figura 3.3 b). Quando o elétron acelerado altamente energético atinge o átomo do alvo retira um elétron da camada interna desse átomo, conseqüentemente um elétron de uma camada mais externa ocupa a vacância gerada, a diferença energética é liberada como um fóton de raio X (Figura 3.3 c).[12], [54]

Figura 3.3 – a: Ilustração esquemática de um tubo de raios X; b: Espectro de emissão de raios X do cobre e espectro de absorção de raios X do níquel; c: ilustração esquemática da emissão de raios X do cobre.



Fonte: West, 2014.

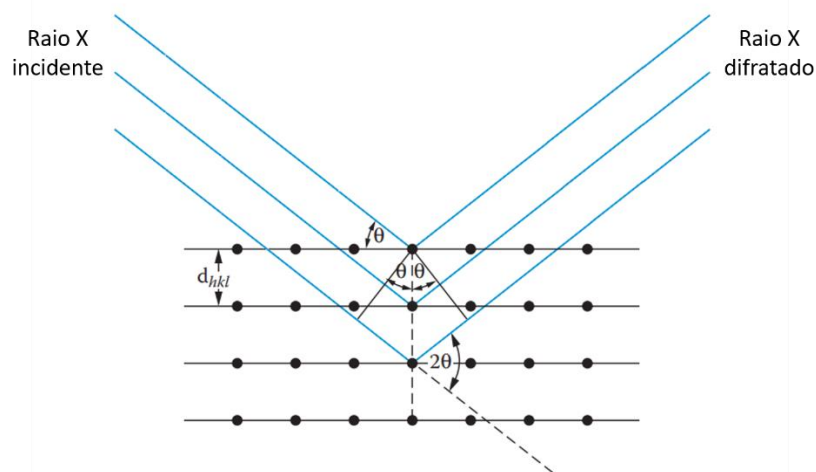
Os raios X são utilizados porque possuem comprimento de onda de aproximadamente 1 \AA que é a mesma ordem de grandeza do espaçamento atômico.

Essa semelhança na ordem de grandeza do feixe de raios X incidente com o espaçamento atômico é necessária para que o fenômeno da difração ocorra.[52] Os outros requisitos para que haja a difração são que a radiação incidente esteja colimada e seja monocromática. Como os raios X gerados na lâmpada de catodo oco possuem vários comprimentos de onda, utiliza-se um filtro de níquel ou monocromador de grafite para absorver ou difratar parte do dessa radiação e transmitir as linhas mais intensas K_{α} do espectro da Figura 3.3 b.[52], [54]

O ordenamento de átomos, íons ou moléculas na amostra formam planos que espalham elasticamente o feixe de raios X no mesmo ângulo em que incide, como esquematizado na Figura 3.4. Para que ocorra uma interferência construtiva, os raios difratados, representados na Figura 3.4, devem estar em fase. Para isso, é necessário que a diferença de caminho óptico percorrida pelos feixes deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. A Equação 3.1, onde d_{hkl} é a distância interplanar que depende dos parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ), θ é o ângulo de incidência, n um número inteiro e λ o comprimento de onda do feixe de raios X incidente, é conhecida como Lei de Bragg e expressa a condição que deve ser satisfeita para que os feixes difratados tenham interferência construtiva.[52], [55], [56]

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{Equação 3.1})$$

Figura 3.4 – Ilustração esquemática da difração de raios X por planos atômicos com espaçamento d_{hkl} .

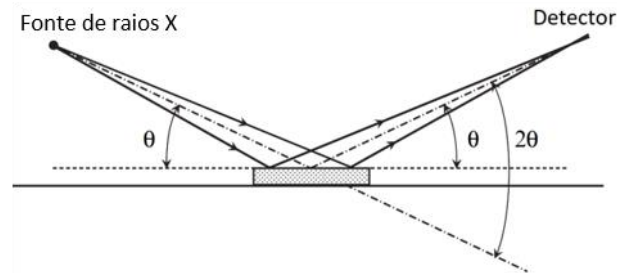


Fonte: Smart, 2012.

Para analisar materiais cristalinos em pó utiliza-se a geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ) na qual o feixe incide na amostra com um ângulo θ e o feixe

difratado é captado pelo detector com um ângulo 2θ em relação ao feixe incidente, como esquematizado na Figura 3.5.[55], [57] O espectro obtido é denominado de difratograma e contém informações sobre os parâmetros da célula unitária, comprimento das ligações, posição atômica, tamanho de cristalito, microdeformação, entre outros.[12]

Figura 3.5 – Ilustração esquemática da geometria Bragg-Brentano.



Fonte: Pecharsky, 2009.

A análise de um difratograma é realizada por meio da comparação dos dados obtidos com padrões disponíveis, em bancos de dados, utilizando o método de refinamento de Rietveld.[52], [55] O método, desenvolvido pelo físico holandês Hugo Rietveld em 1969, permite o ajuste (refinamento) de parâmetros cristalográficos de cada fase cristalina, produzindo um difratograma calculado que é comparado com o experimental.[52], [55], [56]

A avaliação da qualidade de um ajuste é feita por meio do acompanhamento dos valores de fatores de confiança "R's", descritos pelas Equações 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5:

$$R_{\text{perfil}} = R_p = \frac{\sum_i |y_{i0} - y_{ic}|}{\sum_i y_{i0}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$R_{\text{esperado}} = R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i W_i y_{i0}^2}} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$R_{\text{perfil ponderado}} = R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i W_i (y_{i0} - y_{ic})^2}{\sum_i W_i y_{i0}^2}} \quad (\text{Equação 3.4})$$

$$\text{"Goodness of fit" (GOF)} = \chi = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (\text{Equação 3.5})$$

onde y_{i0} é a intensidade observada no i -ésimo ponto do difratograma, y_{ic} a intensidade calculada no ponto i , N o número de observações, P o número de parâmetros ajustados e W_i é o inverso da intensidade medida no ponto i . O fator χ deve ser igual

a 1 para um refinamento perfeito, todavia na prática valores de χ menores que 5 caracterizam um bom refinamento.[55], [56]

A intensidade calculada, y_{ic} , é dada pela Equação 3.6:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{ik}^p I_k \quad (\text{Equação 3.6})$$

sendo y_{ib} a intensidade da linha de base (*background*), k_1 e k_2 as contribuições da intensidade de reflexão para cada ponto i do difratograma, p as possíveis fases existentes no difratograma, G_{ik} a função normalizada de perfil de pico e I_k a intensidade do k -ésimo plano de reflexão de Bragg.[55], [56]

A função G_{ik} normalmente utilizada para refinamentos é a função pseudo-voigt que possibilita que o formato de um pico do difratograma seja ajustado pela contribuição tanto de uma função gaussiana como uma lorentziana.[55], [57] A intensidade calculada I_k é expressa pela Equação 3.7:

$$I_k = S M_k L_k P_k A_k E_k F_k^2 \quad (\text{Equação 3.7})$$

onde S é o fator de escala, relacionado com a intensidade do pico e consequentemente com a quantidade de cada fase na amostra; M_k é a multiplicidade, que considera o número de reflexões simetricamente equivalentes; L_k é o fator de polarização de Lorentz, definido pela geometria da difração; P_k é o fator relacionado à orientação preferencial, que contabiliza efeitos no desvio na distribuição aleatória dos grãos; A_k é o fator de correção da absorção; E_k é o fator de extinção, que contabiliza desvios no modelo cinemático da difração; F_k^2 é o fator de estrutura, que é o quadrado do fator de amplitude F_k . [55], [57] O fator de amplitude F_k é definido pela Equação 3.8:

$$F_k = \sum_{j=1}^n g^j t^j f^j \exp(2\pi i h x^j) \quad (\text{Equação 3.8})$$

sendo g^j a ocupância do j -ésimo átomo ($g^j = 1$ para um sítio totalmente ocupado), t^j o fator relacionado ao movimento térmico do j -ésimo átomo, f^j o fator de espalhamento atômico que descreve a interação da onda incidente com um tipo específico de átomo em função de $\sin\theta/\lambda$, n o número de átomo na célula unitária, $i = \sqrt{-1}$, h o índice de Miller e x^j a coordenada atômica.[57] O fator de temperatura t^j é expresso na Equação 3.9.

$$t^j = \exp\left(-B^j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \quad (\text{Equação 3.9})$$

O termo B^j da Equação 3.9 é parâmetro de movimento térmico do j -ésimo átomo e é também denominado de $b_{\text{isotrópico}}$. Esse fator depende da temperatura na qual o difratograma foi obtido, no entanto $b_{\text{isotrópico}}$ absorve outros efeitos não contabilizados nos termos que geram o difratograma calculado, como, por exemplo, a porosidade da amostra.[57]

As posições dos picos de um difratograma são ajustadas por meio do refinamento da dimensão da célula unitária, isto é, do refinamento do comprimento de cada aresta (a , b e c) e dos ângulos formados entre elas (α , β e γ). A largura a meia altura dos picos de um difratograma varia com as propriedades físicas do material analisado. Este parâmetro depende do ângulo de difração 2θ e é calculado pelo método de Rietveld através da Equação 3.10, conhecida como função de Caglioti:

$$H_k = \sqrt{U \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W} \quad (\text{Equação 3.10})$$

sendo os termos U , V e W parâmetros ajustáveis no refinamento.[55], [57]

O tamanho de cristalito calculado no refinamento pelo método de Rietveld é baseado na Equação 3.11:

$$D = \left(\frac{180}{\pi}\right) \frac{\lambda}{\sqrt{W_i - W_{\text{std}}}} \quad (\text{Equação 3.11})$$

onde D corresponde ao tamanho de cristalito, W_i é o parâmetro W do refinamento da fase, W_{std} é o parâmetro W do refinamento do difratograma de um padrão externo e λ o comprimento de onda da radiação (λ de $\text{Cu } K_{\alpha 1} = 0,15406 \text{ nm}$).[57]

Todos os pós obtidos foram submetidos à análise de difração de raios X em um difratômetro da PANanalytical modelo X'Pert PRO MPD, utilizando a geometria Bragg-Brentano, com radiação $\text{Cu-}K_{\alpha}$ no intervalo de ângulo 2θ de 10 a 140°, com passo angular de 0,05° e passo de tempo de 5 segundos.

O software High Score Plus versão 3.0d foi utilizado para aplicação do método de refinamento de estruturas de Rietveld, no qual os parâmetros apresentados na Tabela 3.2 foram refinados.

Tabela 3.2 – Parâmetros refinados em cada fase presente nos difratogramas obtidos através do método de Rietveld.

Descrição	Parâmetro
Posição do pico	a, b e c
(Parâmetros da célula unitária)	α , β e γ se diferente de 90 ou 120°
Largura do pico	U, V e W
Forma do pico	<i>Peak shape</i> 1 e 2
Fator de escala	S
Intensidade	
Coordenada atômica	x, y e z se diferente de 0 ou ½

Fonte: o próprio autor.

Uma pastilha de silício (PANanalytical) foi empregada como padrão externo para a medida da largura a meia altura do pico instrumental, empregada no cálculo de tamanho de cristalito pelo refinamento de Rietveld.

3.3. TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria consiste no monitoramento contínuo da massa da amostra analisada durante seu aquecimento em uma atmosfera controlada. A representação da porcentagem da massa em função da temperatura é denominada de curva de decomposição térmica.[58]

A análise termogravimétrica do gel do NaFeO_2 com a razão de 2:1 de metais:ácido cítrico foi realizada sob ar sintético em um instrumento da TA modelo TGA Q500 V20.13 Build 39, a partir da temperatura ambiente até 950 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

3.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier-Transform InfraRed spectroscopy*, FTIR) é uma técnica de caracterização não destrutiva, na qual a radiação eletromagnética na região do infravermelho é incidida sobre a amostra e um espectro de absorção da radiação em função do comprimento de onda, ou de seu inverso conhecido como número de on-

de, é gerado. Ao incidir na amostra, a radiação infravermelha é absorvida quando sua energia corresponde à energia necessária para promover a excitação dos estados quânticos vibracionais de estiramento e dobramento das ligações que possuem momento de dipolo.[59]

O espectrofotômetro de absorção no infravermelho médio com transformada de Fourier modelo Shimadzu 8300 (PADCT) foi usado para obtenção do espectro de absorção.

3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a visualização da morfologia superficial da amostra analisada mediante a incidência de um feixe de elétrons acelerado. Um filamento de tungstênio aquecido é empregado como fonte do feixe de elétrons na maioria dos microscópios de varredura. Os elétrons emitidos pelo filamento são acelerados por um potencial de cerca de 50 kV e focados por meio de lentes na superfície da amostra, que se encontra no vácuo. Diferentes interações dos elétrons acelerados com a amostra ocorrem após as partículas carregadas incidirem sobre ela.[12], [55], [59] Todavia, apenas determinados sinais provenientes de elétrons com intervalo específico de energia são utilizados para formar a imagem superficial da amostra.[55], [59]

As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips - FEI Quanta 200 (energia do feixe de 30 KeV), sendo que a amostra analisada foi previamente recoberta com ouro para que não fosse queimada durante o bombardeamento de elétrons da medida.

3.6. ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL

O cálculo da área superficial de uma amostra é realizado através dos dados obtidos em uma isoterma de adsorção, que representa a variação do quociente entre o volume de gás adsorvido na amostra pelo volume de gás necessário para formar uma camada monomolecular na superfície da amostra em função pressão do gás, em temperatura constante. O método desenvolvido por Stephen

Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller, conhecido como método de BET, é o modelo mais comumente utilizado para descrever uma isoterma, e é baseado na Equação 3.12:

$$\frac{M}{M_{\text{mon}}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad (\text{Equação 3.12})$$

onde M é a massa de gás adsorvido, M_{mon} é a massa de gás correspondente a monocamada, c é uma constante e z é a pressão relativa do gás. O valor de M_{mon} é obtido a partir dos dados experimentais e utilizado para determinar a área superficial da amostra por meio da Equação 3.13:

$$A = \frac{M_{\text{mon}} N A_{\text{cs}}}{MM} \quad (\text{Equação 3.13})$$

sendo N o número de Avogadro, A_{cs} a área transversal da molécula ou átomo do gás adsorvido e MM a massa molar do gás.

A área superficial foi obtida através da isoterma em -196 °C da adsorção-desorção física de N_2 feita em um Quantachrome Nova 1200e aplicando-se o método de BET.[60]

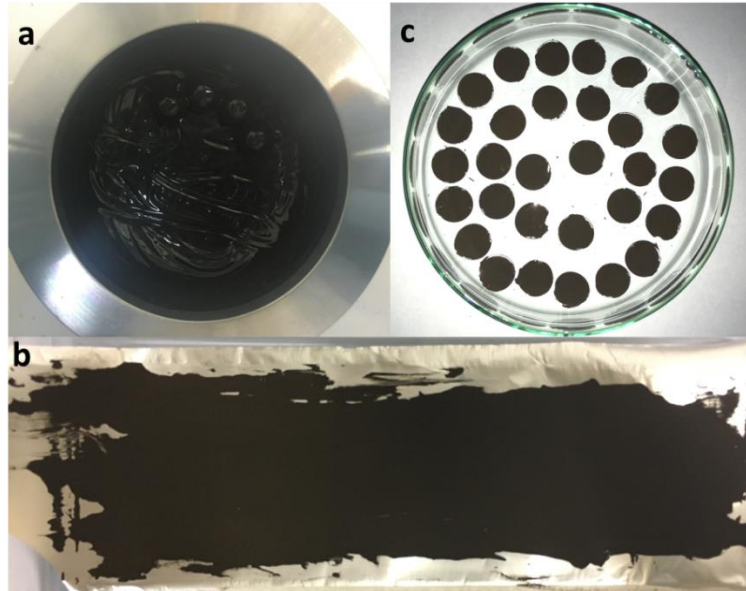
3.7. ELETROQUÍMICA

3.7.1. Confecção dos Eletrodos

As propriedades eletroquímicas da amostra de $NaFeO_2$ com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias foram estudadas a partir da confecção de um *slurry* (Figura 3.6 a) constituído de 80% (m/m) da amostra, 10% (m/m) do ligante fluoreto de polivinilideno (PVDF, Sigma-Aldrich), dissolvido em *n*-metilpirrolidona (NMP, Synth), e 10% (m/m) do condutor eletrônico *Carbon Black* (Grafite do Brasil) homogeneizado em um moinho de bolas Fritsch modelo Pulverisette por 30 minutos em 210 rpm. O *slurry* foi passado sobre uma folha de alumínio limpa, de 0,015 mm de espessura, de modo a obter-se uma espessura constante de *slurry* sobre a folha. A folha de alumínio com o *slurry* (Figura 3.6 b) foi seca na estufa a 50 °C por um dia. Após a secagem, a folha foi cortada em discos de 11 mm de diâmetro (Figura 3.6 c), os quais foram secados, sob vácuo, em um forno a 100 °C por 3 horas. Os discos secos foram prensados com 8 toneladas por 10 segundo, poste-

riormente pesados e novamente secado sob vácuo a 100 °C por 4 horas. Os discos então obtidos foram armazenados na *dry-box* Mbraun modelo Unilab.

Figura 3.6 – Fotos da sequência da preparação do eletrodo do catodo. a: *Slurry* homogeneizado no moinho de bolas; b: folha de alumínio com *slurry*; c: catodo cortado em discos de 11 mm de diâmetro.

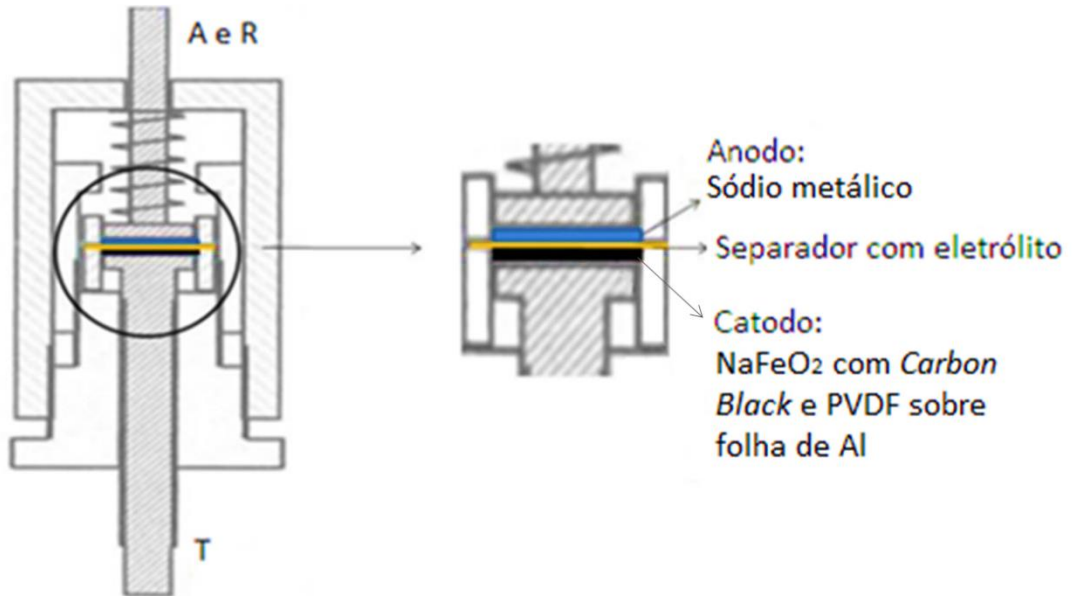


Fonte: o próprio autor.

3.7.2. Montagem da Cella Eletroquímica

Dentro de uma *dry-box*, os eletrodos foram empregados como catodo (eletrodo de trabalho) de uma célula tipo botão esquematizada na Figura 3.7, na qual o sódio metálico (Sigma-Aldrich) foi utilizado como anodo (eletrodo auxiliar e referência), sendo separado do catodo por uma fibra de vidro (Whatman) embebida no eletrólito 1 mol L⁻¹ de NaClO₄ (Sigma-Aldrich) em carbonato de propileno (Sigma-Aldrich). Os coletores eletrônicos da cela montada eram feitos de aço inox 304, sendo que a cela era lacrada por um invólucro feito do polímero policloreto de vinila (PVC).

Figura 3.7 – Ilustração esquemática da cela eletroquímica do tipo botão utilizada no trabalho, onde R é o eletrodo de referência, A o eletrodo auxiliar e T o eletrodo de trabalho.



Fonte: o próprio autor.

A sequência para a montagem da cela eletroquímica iniciou-se com a adição do catodo sobre o coletor eletrônico de aço inox 304 da cela eletroquímica, depois adicionou-se o separador de fibra de vidro embebido no eletrólito, em seguida um cilindro de PVC foi utilizado para manter os componentes alinhados. Após estes procedimentos, colocou-se o sódio metálico na forma de disco conectado com o coletor eletrônico e lacrou-se totalmente a cela com um invólucro de PVC.

3.7.3. Parâmetros Eletroquímicos

A capacidade de descarga é um importante parâmetro para avaliar e comparar materiais eletroativos para eletrodos de baterias. Essa grandeza representa a quantidade de cargas elétricas que o composto fornece ao sistema durante seu descarregamento contínuo (fora do estado de equilíbrio), ou seja, durante a reação espontânea. Para facilitar comparações, a capacidade de descarga é expressa em função da massa de material eletroativo, sendo denominada de capacidade de descarga gravimétrica ou específica. Esse parâmetro é dado pela Equação 3.14:

$$Cd_g = \int_0^{t_d} \frac{i(t)}{m} dt \quad (\text{Equação 3.14})$$

onde Cd_g corresponde à capacidade de descarga específica em determinado intervalo de potencial, $i(t)$ à corrente requerida do sistema, t_g ao tempo para o descarregamento da amostra e m à massa do material eletroativo.[6], [42] Quando a corrente requerida do sistema é constante a Equação 3.14 pode ser simplificada na Equação 3.15.[6]

$$Cd_g = \frac{i \times t_d}{m} \quad (\text{Equação 3.15})$$

Com os valores de capacidade é possível determinar o teor de sódio envolvido na reação considerando que a extração de todos os íons Na^+ da fórmula unitária $Na_{1-x}MO_2$, isto é, quando x igual a 1, equivale ao fornecimento de 1 mol de elétrons, conforme a Reação 1.10. A capacidade de descarga gravimétrica teórica, considerando a saída de todos os íons de sódio de $NaMO_2$, isto é um mol de Na^+ que corresponde à um mol de elétrons, é calcula a partir da Equação 3.16:

$$Cd_{gT} = \frac{F \times 1000 \times 3600}{MM} \quad (\text{Equação 3.16})$$

onde F é a constante de Faraday ($96500 \text{ A s mol}^{-1}$), MM é a massa molar de $NaMO_2$, o valor “1000” é para transformar a unidade A em mA e “3600” para converter segundo em hora. O teor de sódio (x) é então obtido pela relação com o valor de Cd_{gT} expressa na Equação 3.17.[42]

$$x = \frac{Cd_g}{Cd_{gT}} \quad (\text{Equação 3.17})$$

Uma forma comum de indicar a corrente aplicada em uma bateria é utilizando a “taxa C” expressa na Equação 3.18:

$$TC = Cd_n \times T \quad (\text{Equação 3.18})$$

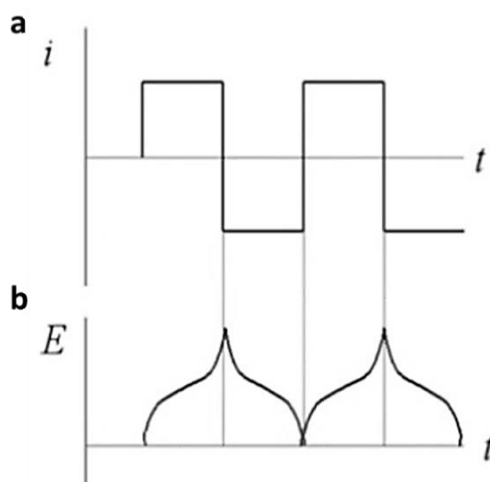
na qual T representa o inverso do tempo em horas para ocorrer a descarga, Cd_n a capacidade de descarga nominal dada em $mA \text{ h g}^{-1}$ e a taxa C (TC) tem unidade de $mA \text{ g}^{-1}$, sendo, portanto, também conhecida como densidade de corrente [16], [42] Por exemplo, uma corrente de 0,1C corresponde ao valor de corrente para que o processo de descarga do eletrodo leve cerca de 10 horas. Assim, quanto maior o valor que multiplica C, maior é a taxa de corrente. Além disso, devido aos efeitos cinéticos e termodinâmicos, a taxa C influencia na quantidade de sódio que pode ser extraída durante a carga e inserida ao longo da descarga em um intervalo de poten-

cial constante. Um valor alto de taxa C , isto é, uma densidade de corrente elevada, diminui a quantidade de sódio intercalado ou deintercalado no composto devido ao aumento do sobrepotencial, sistema num estado mais distante do equilíbrio.[42]

3.7.4. Cronopotenciometria

A cronopotenciometria consiste na aplicação de uma corrente constante e do monitoramento do tempo e do potencial do eletrodo de trabalho.[6], [12] A direção da corrente é invertida, realizada pela alteração do sinal do valor da corrente, quando se atinge o potencial máximo delimitado dentro de um intervalo e, conseqüentemente, invertendo o sentido da reação redox que se processo na célula eletroquímica.[12] A Figura 3.8 ilustra esquematicamente a variação típica de potencial de uma bateria e a corrente fixa em funções do tempo de cronopotenciometrias repetidas consecutivamente.

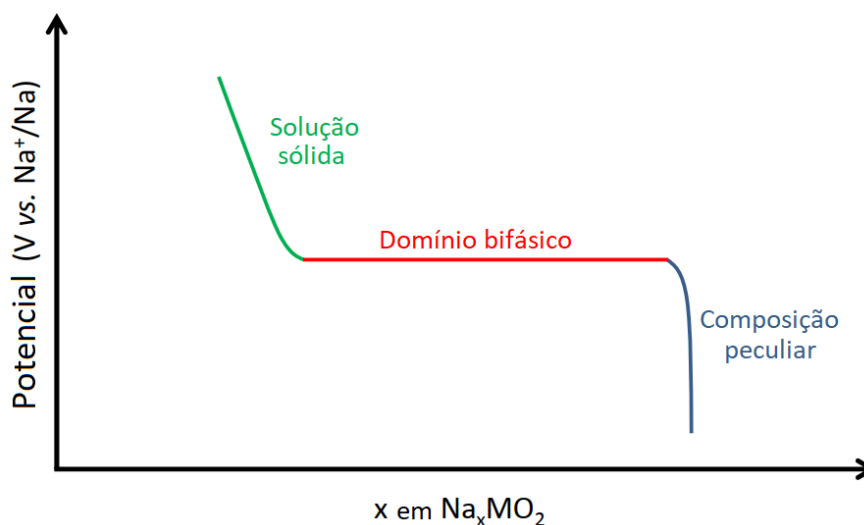
Figura 3.8 – a: Corrente em função do tempo e b: correspondente variação de potencial em cronopotenciometrias sucessivas.



Fonte: Massaccesi, 2016.

A variação da capacidade da carga e/ou descarga, obtida por meio da Equação 3.15, ou do teor de sódio em função do potencial forma curvas denominadas de curvas de carga e/ou descarga. Por meio dessas curvas é possível obter informações sobre alterações estruturais no material durante o carregamento e/ou descarregamento. Três tipos de regiões podem ser encontrados em uma curva de carga e/ou descarga típica: região de solução sólida, domínio bifásico e composição peculiar, como apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Representação esquemática de regiões possivelmente encontradas em uma curva de descarga.



Fonte: Boisse, 2015.

A região de composição peculiar da Figura 3.9 é característica da presença de uma única fase de estrutura bem definida. Na região de solução sólida ocorre a queda contínua do potencial com o aumento do valor de x, que indica a existência de uma solução sólida que mantém uma fase constante durante a inserção de sódio. Por outro lado, na região de domínio bifásico há um patamar, isto é, o potencial permanece praticamente constante com a variação do teor de sódio, indicando o equilíbrio entre duas fases com diferentes composições e estruturas.[42] Logo, cada patamar em uma curva de carga/descarga está relacionado a uma transição de fase do material durante a extração/inserção de íons de sódio da estrutura.[12]

Todos os eletrodos estudados foram deixados em circuito aberto por pelo menos 24 horas para garantir o equilíbrio do sistema. O multipotenciostato da Arbin Instruments modelo MSTAT 8000/BT 2000 foi usado para realizar cronopotenciometrias com correntes constantes de 0,1C ($Cd_n = 80 \text{ mA h g}^{-1}$) entre 1,00 e 3,00 V vs. Na⁺/Na e entre 1,00 e 3,50 V vs. Na⁺/Na; e de 0,05C e entre 1,00 e 3,50 V vs. Na⁺/Na e 1,00 e 4,00 V vs. Na⁺/Na.

3.7.5. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica na qual é realizada a variação do potencial em função do tempo em uma taxa fixa, conhecida como velocidade de varredura, enquanto a corrente é monitorada. O potencial é variado até um limite máximo ou mínimo e então variado até o outro potencial de corte (ou voltagem de inversão) do intervalo de potencial analisado. A variação da corrente em função do potencial gera uma curva denominada de voltamograma, cujas características dependem tanto do intervalo de potencial quanto da velocidade de varredura.[12]

As voltametrias cíclicas foram obtidas utilizando o potenciostato Autolab nas velocidades de varredura de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mV s^{-1} entre 1,00 e 3,50 V vs. Na^+/Na e na velocidade de 0,5 mV s^{-1} entre 1,00 e cada um dos seguintes potenciais: 3,50; 3,60; 3,70; 3,80; 3,90 e 4,00 V vs. Na^+/Na .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. O₃-NaFeO₂

A síntese do α -NaFeO₂, tipo O₃, via sol-gel não foi encontrada na literatura, sendo identificada apenas a síntese da fase β por esta rota.[61] Assim, o foco deste trabalho foi desenvolver uma metodologia inédita na literatura para a síntese da fase α a fim de obter-se o O₃-NaFeO₂ com partículas pequenas e verificar suas propriedades cristalográfica, morfológica e eletroquímica como material eletroativo do catodo para baterias de íon-sódio.

4.1.1. Parâmetros Sintéticos e Cristalográficos

A otimização dos parâmetros de síntese permite que o produto seja obtido com economia de energia e reagentes e com maior rendimento, a partir do uso de concentrações e tempos de tratamento adequados, evitando desperdícios e custos adicionais. A Tabela 4.1 apresenta as quantificações, por meio do refinamento de Rietveld, das fases encontradas nos precursores e nas amostras calcinadas (600 °C por 4 dias) obtidas a partir de diferentes razões iniciais de ácido cítrico. Independentemente da quantidade de agente quelante inicial, todos os precursores apresentaram a fase de Fe₃O₄ e uma fase de carbonato de sódio, sendo esta encontrada na forma anidra (Na₂CO₃), hidratada (Na₂CO₃•H₂O) ou em mistura com bicarbonato (Na₃H(CO₃)₂•2H₂O). Logo, o Fe₃O₄ formado durante a síntese sol-gel, o mesmo geralmente empregado nas sínteses por estado sólido[51], [62], [63], reage com o carbonato de sódio para formar NaFeO₂.

Tabela 4.1 – Resultados do refinamento de Rietveld dos difratogramas dos precursores e das amostras calcinadas em 600 °C por 4 dias com diferentes concentrações iniciais de ácido cítrico.

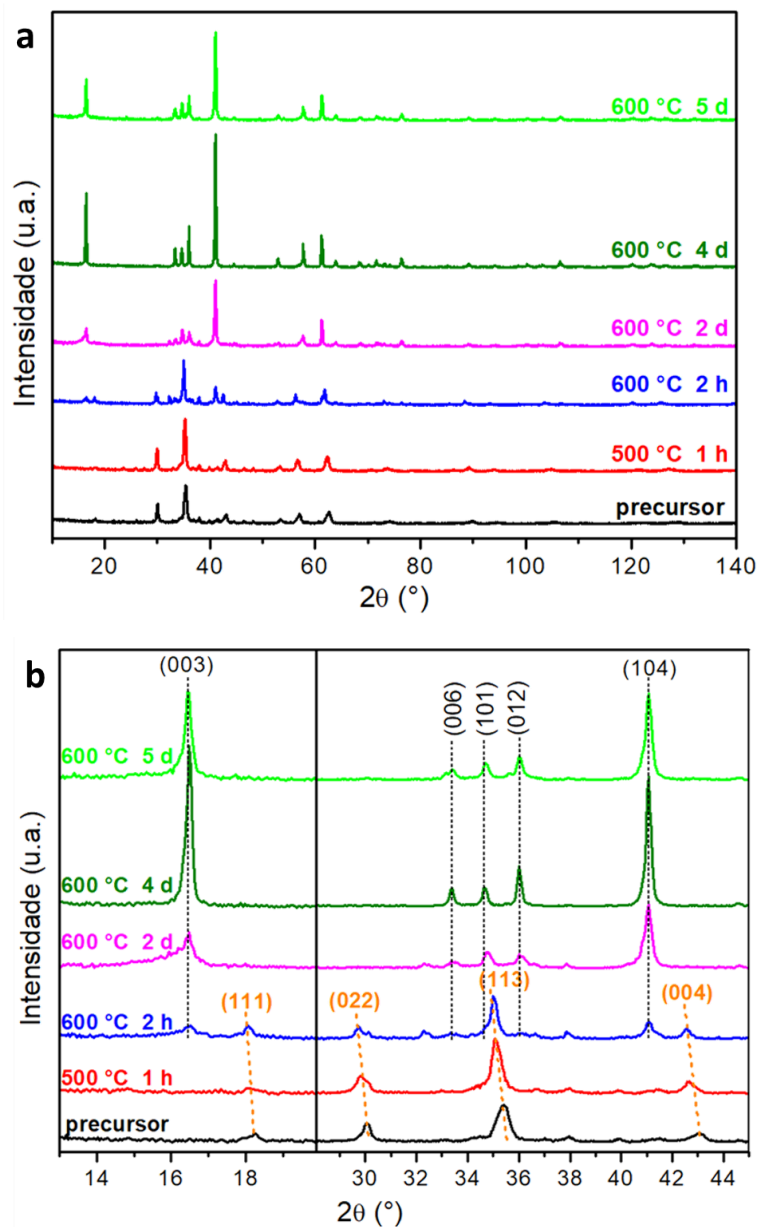
Fase (%) (grupo espacial)	Precursor			Calcinado		
	2 : 0,5	2 : 1	2 : 4	2 : 0,5	2 : 1	2 : 4
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($Pca2_1$)	-	8 ± 4	-	-	-	-
$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($C2/c$)	-	-	32 ± 1	-	-	-
Na_2CO_3 ($C2/m$)	30 ± 3	40 ± 3	-	-	4 ± 1	35 ± 2
Fe_3O_4 ($Fd\bar{3}m$)	57 ± 1	52 ± 1	$67,59 \pm 0,03$	-	-	-
$\alpha\text{-NaFeO}_2$ ($R\bar{3}m$)	-	-	-	$26,8 \pm 0,5$	96 ± 1	49 ± 1
$\beta\text{-NaFeO}_2$ ($Pna2_1$)	13 ± 1	-	-	70 ± 1	-	$12,1 \pm 0,5$
Fe_2O_3 ($R\bar{3}c$)	-	-	-	$2,7 \pm 0,2$	-	$3,8 \pm 0,3$

Fonte: o próprio autor.

Todos os precursores formaram uma combinação de fases semelhantes, Fe_3O_4 e carbonato de sódio com basicamente a mesma reatividade, de modo que a formação da fase β no composto final indica que a quantidade de ácido cítrico influencia fortemente nas temperaturas alcançadas durante a síntese. Observou-se que o máximo de eficiência para a formação da fase $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ocorre quando a razão de metais para ácido cítrico é de 2:1, sendo, portanto, essa razão utilizada em todas as sínteses posteriores. Em comparação com sínteses sol-gel de outros compostos sodiados encontrados na literatura, a razão de 2:1 de metais para ácido cítrico empregada neste trabalho é relativamente baixa. Isso deve decorrer da presença de íons nitrato, oriundo dos reagentes, que permitem, mesmo com uma menor concentração relativa de matéria orgânica, uma elevação da temperatura adequada para a síntese da fase α . Quase a mesma razão de ácido cítrico e metais foi usada por Xu e colaboradores, que obtiveram a fase $\text{P2-Na}_{0,66}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ também a partir dos nitratos dos metais.[48]

A evolução da estrutura cristalina ao longo dos tratamentos da amostra é apresentada na Figura 4.1 e as quantificações das fases formadas estão contidas na Tabela 4.2. Os picos da fase de Fe_3O_4 se deslocam para menores ângulos, mostrando um aumento do espaçamento interplanar, e conseqüentemente um aumento do parâmetro de rede, bem como do volume da célula unitária e da distância das ligações (Tabela 4.3). Esse efeito pode ser ocasionado pela inserção de íons sódios em sua estrutura, até que a distorção provocada pela presença do íon promove a alteração da simetria cúbica ($Fd\bar{3}m$) para romboédrica ($R\bar{3}m$). Relata-se na literatura que a estrutura do óxido de ferro utilizado influencia severamente na fase de NaFeO_2 produzida. Óxidos nos quais o oxigênio está em um empacotamento cúbico compacto, como ocorre na estrutura do Fe_3O_4 (grupo espacial $Fd\bar{3}m$) favorecem a formação da fase α , pois essa fase possui o mesmo tipo de empacotamento; por outro lado, óxidos com empacotamento hexagonal compacto favorecem a formação da fase β . [45] Esses resultados da literatura também indicam a inserção de Na^+ na estrutura do óxido de ferro durante a síntese por estado sólido do NaFeO_2 , assim como foi observado na síntese sol-gel deste trabalho.

Figura 4.1 – Difratomogramas do precursor e das amostras tratadas em 500 °C por 1 hora e 600 °C por 2 horas, 2 dias, 4 dias e 5 dias obtidas com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico. Em a: os difratogramas completos e b: as ampliações de intervalos de 2θ selecionados. Os picos indicados pelas linhas pontilhadas e índices de Miller preto e laranja representam a fase α -NaFeO₂ e Fe₃O₄, respectivamente.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.2 – Resultados do refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras obtidas com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico tratadas em diferentes tempos e temperaturas.

Fase (%) (grupo espacial)	Precursor	Amostra				
		500 °C	600 °C			
		1 h	2 h	2 d	4 d	5 d
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($Pca2_1$)	8 ± 4	5 ± 1	24 ± 1	-	-	-
Na_2CO_3 ($C2/m$)	40 ± 3	$43,24 \pm 0,02$	21 ± 2	23 ± 2	4 ± 1	$10,943 \pm 0,001$
Fe_3O_4 ($Fd\bar{3}m$)	52 ± 1	$51,94 \pm 0,02$	$36,0 \pm 0,5$	-	-	
$\alpha\text{-NaFeO}_2$ ($R\bar{3}m$)	-	-	$18,8 \pm 0,5$	77 ± 1	96 ± 1	$84,82 \pm 0,01$
Fe_2O_3 ($R\bar{3}c$)	-	-	-	-	-	$4,2 \pm 0,3$

Fonte: o próprio autor.

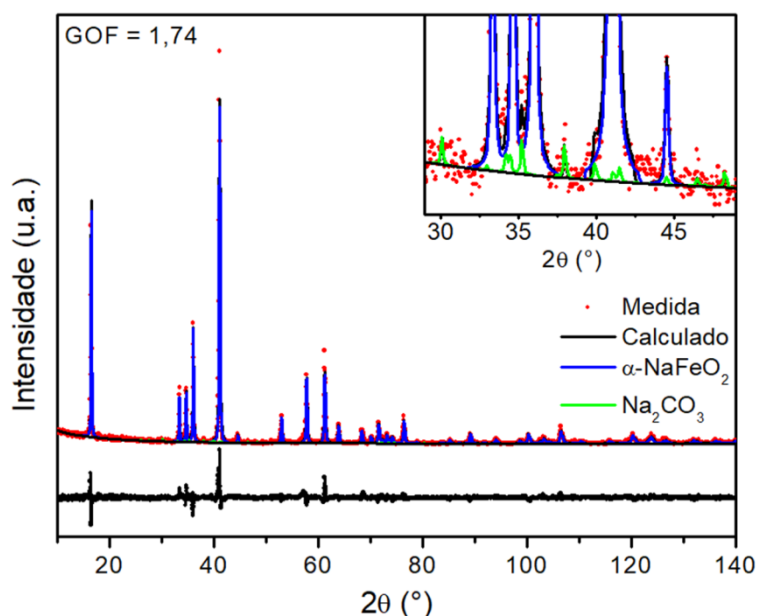
Tabela 4.3 – Parâmetros de rede da fase de Fe₃O₄ no precursor e nas amostras com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinadas em 500 °C por 1 hora e 600 °C por 2 horas.

Fe ₃ O ₄				
Grupo espacial: $Fd\bar{3}m$ (227) célula unitária cúbica				
	a = b = c (Å)	Volume (Å ³)	Distância da ligação (Å)	
Precursor	8,3920 ± 0,0010	591,0 ± 0,2	Fe1-O	1,817
			Fe2-O	2,098
500 °C 1 h	8,4309 ± 0,0009	599,3 ± 0,2	Fe1-O	1,825
			Fe2-O	2,108
600 °C 2 h	8,4836 ± 0,0008	610,5 ± 0,2	Fe1-O	1,837
			Fe2-O	2,121

Fonte: o próprio autor.

Observou-se que a fase α foi obtida com alta pureza após ser calcinada ao ar em 600 °C por 4 dias, apresentando uma contaminação inferior a 5% (m/m) de Na₂CO₃. O refinamento de Rietveld do difratograma dessa amostra é apresentado na Figura 4.2. Os parâmetros de rede a e c, bem como a distância das ligações da fase α -NaFeO₂, contidos na Tabela 4.4, condizem com os valores descritos na literatura.[51], [64], [65] Uma vez que NaFeO₂ é higroscópico[66], [67], esta contaminação pode ser proveniente de sua reação com a água e o CO₂ presente no ar, formando carbonato e deixando a fase α ligeiramente deficiente em sódio. Além disso, o tratamento da amostra por um tempo maior (5 dias) provocou a formação de Fe₂O₃, indicando a segregação da fase em tratamentos muito longos, provavelmente decorrente da volatilização do sódio e de sua reação com o ar. Para evitar reações com o ar, muitos trabalhos realizam o resfriamento do NaFeO₂ em atmosfera inerte,[51], [65] entretanto, mesmo com esse procedimento, algumas sínteses por estado sólido e método hidrotermal ainda apresentam impurezas.[51], [68]

Figura 4.2 – Refinamento de Rietveld do difratograma da amostra com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.4 – Parâmetros cristalográficos de α -NaFeO₂ na amostra com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias.

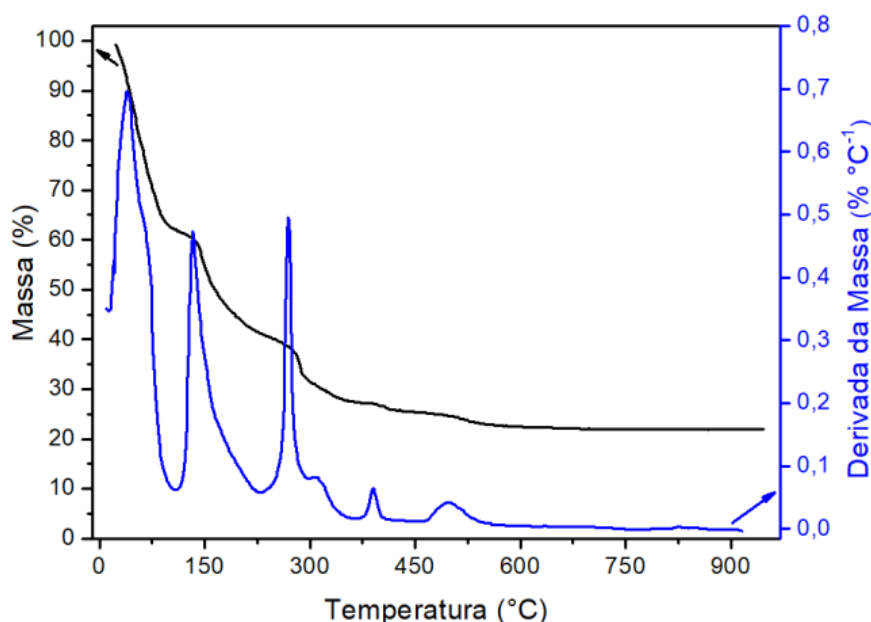
α -NaFeO ₂ (tipo O3)						
Grupo espacial: $R\bar{3}m$ (166) célula unitária hexagonal						
$a = b = 3,0239 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ $c = 16,0900 \pm 0,0010 \text{ \AA}$						
Volume = $127,41 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$						
Átomo	Sítio	Ocupância	Coordenadas			$b_{\text{isotrópico}} (\text{\AA}^2)$
			x	y	z	
Na	3a	1,0	0,00	0,00	0,00	0,763406
Fe	3b	1,0	0,00	0,00	0,50	0,145969
O	6c	1,0	0,00	0,00	0,23	0,607202
Distância da ligação (Å)						
Na-O			2,362			
Fe-O			2,058			

Fonte: o próprio autor.

4.1.2. Análises Termogravimétrica e Espectroscópica

A Figura 4.3 apresenta os resultados da análise termogravimétrica do gel da síntese com a razão de 2:1 de metais:ácido cítrico. Os picos da derivada da perda da massa (curva azul da Figura 4.3), que correspondem à perda de massa da amostra, foram atribuídos à perda de água e de matéria orgânica. Acima de 700 °C não se observou grande perda de massa, ocorrendo apenas a transição da fase α para β .

Figura 4.3 – Curva de decomposição térmica do gel da síntese com a razão de 2:1 de metais:ácido cítrico.

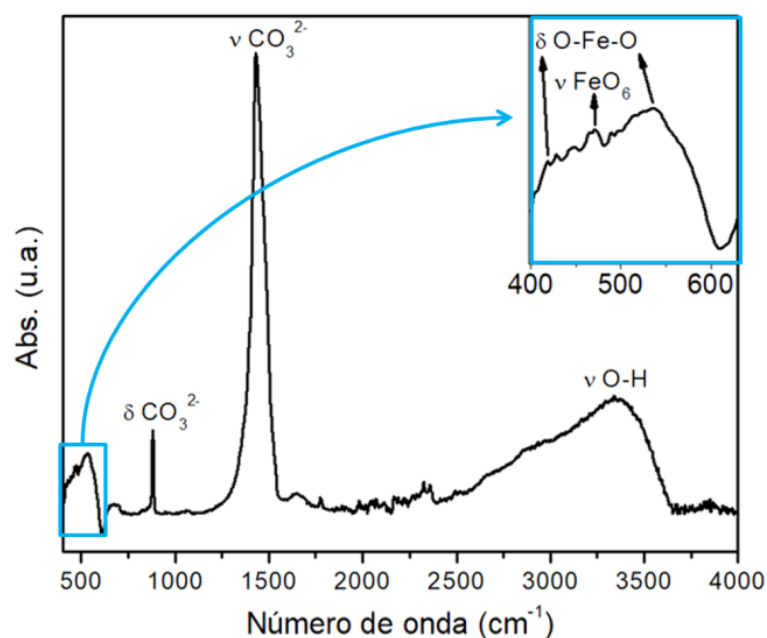


Fonte: o próprio autor.

O espectro de absorção no infravermelho médio da amostra calcinada em 600 °C por 4 dias é apresentado na Figura 4.4. O α -NaFeO₂ pertence ao grupo espacial $R\bar{3}m$ que corresponde ao grupo espectroscópico D_{3d}^5 , para o qual $\Gamma = A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + 3E_u$. Dois desses modos são translacionais ($1A_{2u}$ e $1E_u$) e devem ser descontados. Os modos A_{1g} e E_g são ativos no Raman, enquanto os quatro demais modos ($2A_{2u}$ e $2E_u$) são ativos no infravermelho. A Figura 4.5 ilustra esses modos vibracionais. As bandas identificadas em aproximadamente 420 e 532 cm⁻¹ na região ampliada da Figura 4.4 foram atribuídas à vibração de dobramento da ligação O-Fe-O (modos $2E_u$) e a banda na região de 470 cm⁻¹ ao estiramento da ligação do octaedro FeO₆ (modo A_{2u}). O quarto modo ativo da fase α -NaFeO₂, correspondente ao estiramento da ligação do octaedro de NaO₆, não aparece no espectro,

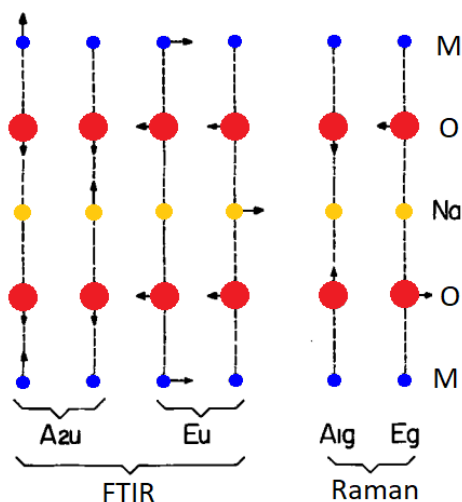
pois se encontra na região do infravermelho distante.[69], [70] As bandas em aproximadamente 880 e 1.435 cm^{-1} correspondem ao dobramento e estiramento da ligação do íon CO_3^{2-} , respectivamente, e a banda em 3.355 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento da ligação O-H de moléculas de água, que podem ser provenientes de sua adsorção na superfície da amostra.[67] Apesar do Na_2CO_3 e da água estarem em pequenas quantidades, as bandas correspondentes a esses compostos são mais intensas que as do $\alpha\text{-NaFeO}_2$, devido à maior sensibilidade do FTIR para as essas espécies.

Figura 4.4 – Espectro de absorção no infravermelho médio da amostra de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ da síntese 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias.



Fonte: o próprio autor.

Figura 4.5 – Ilustração esquemática dos modos vibracionais do grupo espectroscópico D_{3d}^5 .

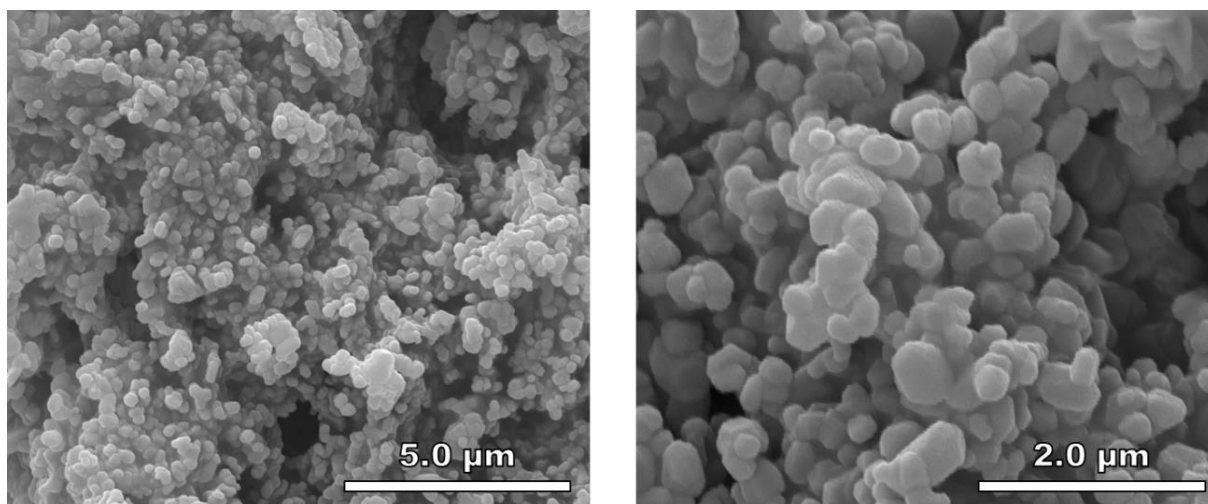


Fonte: Brüesch, 1970.

4.1.3. Análises Morfológica e de Área Superficial

Para um melhor desempenho como catodo de baterias de íon-sódio, o material ativo deve apresentar elevada área superficial, com partículas pequenas para facilitar o fenômeno de intercalação iônica que ocorre durante a operação dessas baterias. Contudo, o tamanho de cristalito deve ser o maior possível, para que a cristalinidade seja elevada e o número de defeitos na estrutura, que dificultam a intercalação, seja minimizado. A morfologia da amostra de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ é apresentada na Figura 4.6. O material obtido mostrou-se bastante homogêneo com partículas ligeiramente esféricas com algumas arestas mais definidas, remetendo à estrutura hexagonal do grupo $R\bar{3}m$. As partículas de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ formadas pela rota sol-gel se revelaram muito menores, na ordem de 200 nm, em comparação com as obtidas por estado sólido e método hidrotérmal, que se encontram na ordem de 1 μm . [51], [64], [65]

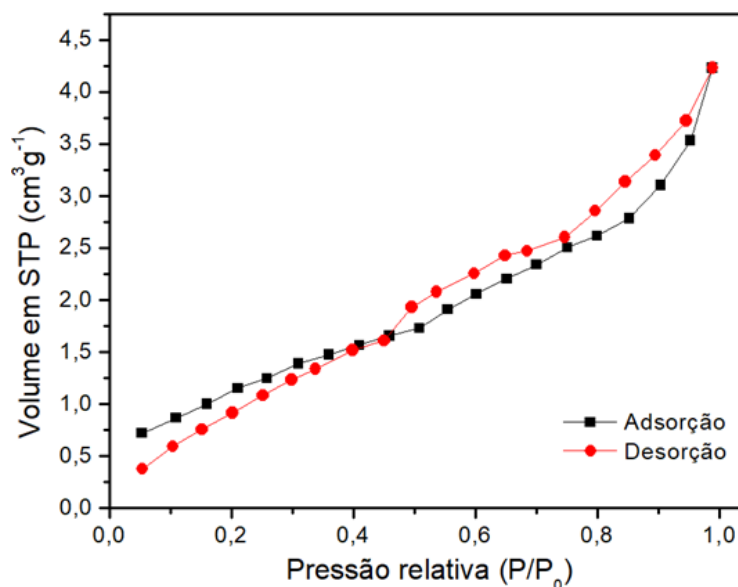
Figura 4.6 – Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de α -NaFeO₂ da síntese 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias.



Fonte: o próprio autor.

A área superficial obtida aplicando-se o método de BET aos dados da isoterma de adsorção-desorção de N₂ (Figura 4.7) para α -NaFeO₂ foi de 4,463 m² g⁻¹, que é muito superior à área superficial de amostras sintetizadas hidrotermicamente e quase o dobro da área obtida por estado sólido.[51] O tamanho de cristalito, obtido pelo refinamento de Rietveld, aumenta com o aumento da cristalinidade da fase α (Tabela 4.5), atingindo o máximo de 819,3 Å, para a amostra de elevada pureza.

Figura 4.7 – Isoterma de adsorção-desorção de N₂ em -193 °C na amostra de α -NaFeO₂ com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.5 – Tamanho de cristalito obtido por meio do refinamento de Rietveld da fase de α -NaFeO₂ nas amostras com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinadas em 600 °C por diferentes tempos.

Tempo de calcinação	Tamanho de cristalito (Å)
2 h	232,9 ± 0,3
2 d	292,9 ± 0,3
4 d	819,5 ± 0,6
5 d	556,9 ± 0,6

Fonte: o próprio autor.

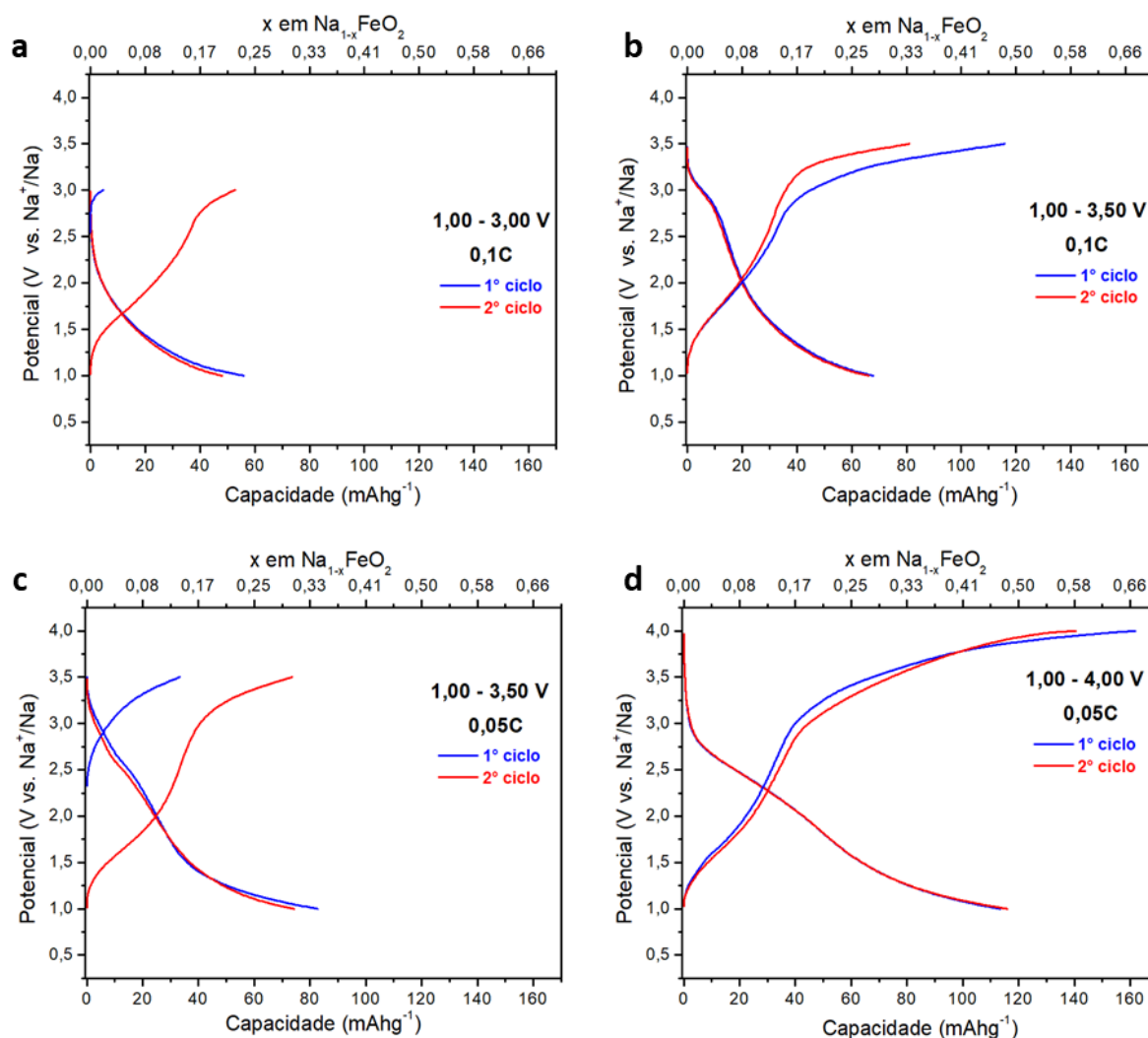
4.1.4. Análise Eletroquímica

A Figura 4.8 apresenta as curvas de carga-descarga do α -NaFeO₂ sintetizado por sol-gel em diferentes correntes e janelas de potenciais. As primeiras curvas de carga nas Figuras 4.8 a e c são menores que as demais curvas de carga devido ao potencial de nascimento do eletrodo, cerca de 2,50 V vs. Na⁺/Na, estar próximo do potencial máximo de carregamento de 3,00 e 3,50 V vs. Na⁺/Na, respectivamente. A capacidade de descarga obtida na janela de potencial de 1,00 a 3,00 V

vs. Na⁺/Na (Figura 4.8 a) foi de 55,9 mA h g⁻¹, corresponde à aproximadamente 0,25 mol de Na⁺ extraído da fórmula Na_{1-x}FeO₂. Observou-se um aumento da capacidade para 68,0 mA h g⁻¹ quando o eletrodo foi ciclado até 3,50 V vs. Na⁺/Na (Figura 4.8 b). No mesmo intervalo de potencial, mas com a diminuição da taxa de corrente de 0,1C para 0,05C (Figura 4.8 c) houve o aumento da capacidade para 82,7 mA h g⁻¹. A maior capacidade de descarga de 113,3 mA h g⁻¹, corresponde à quase metade dos íons Na⁺ deintercalados da fórmula Na_{1-x}FeO₂, foi obtida quando o potencial foi elevado até 4,00 V vs. Na⁺/Na (Figura 4.8 d). Os valores de capacidade de descarga encontrados para α-NaFeO₂ via sol-gel são ligeiramente maiores que os obtidos por síntese hidrotérmica e estado sólido reportados na literatura, de cerca de 70 mA h g⁻¹ no intervalo de 1,50 a 3,50 V vs. Na⁺/Na[51] e de aproximadamente 87 mA h g⁻¹ no intervalo de 1,50 a 4,00 V vs. Na⁺/Na [64].

Além disso, verificou-se a reprodutibilidade do perfil das curvas de carga-descarga para todos os eletrodos de α-NaFeO₂ via sol-gel, apresentando patamares associados às modificações estruturais do composto durante o processo de intercalação e deintercalação iônica. Contudo, esse perfil das curvas de carga-descarga mostrou-se diferente do relatado anteriormente,[51], [62], [64], [65], [68], [71] essa diferença foi atribuída ao tamanho menor das partículas obtidas neste trabalho. Os potenciais dos patamares, que variam ligeiramente com a corrente aplicada (Figura 4.8) durante o carregamento do eletrodo em aproximadamente 1,70 e 3,20 V vs. Na⁺/Na, correspondem aos potenciais dos picos da região de oxidação nos voltamogramas apresentados na Figura 4.9. O mesmo ocorre com os potenciais dos patamares das curvas de descarga, que estão em aproximadamente 2,70 e 1,20 V vs. Na⁺/Na, correspondendo aos potenciais dos picos da região de redução dos voltamogramas.

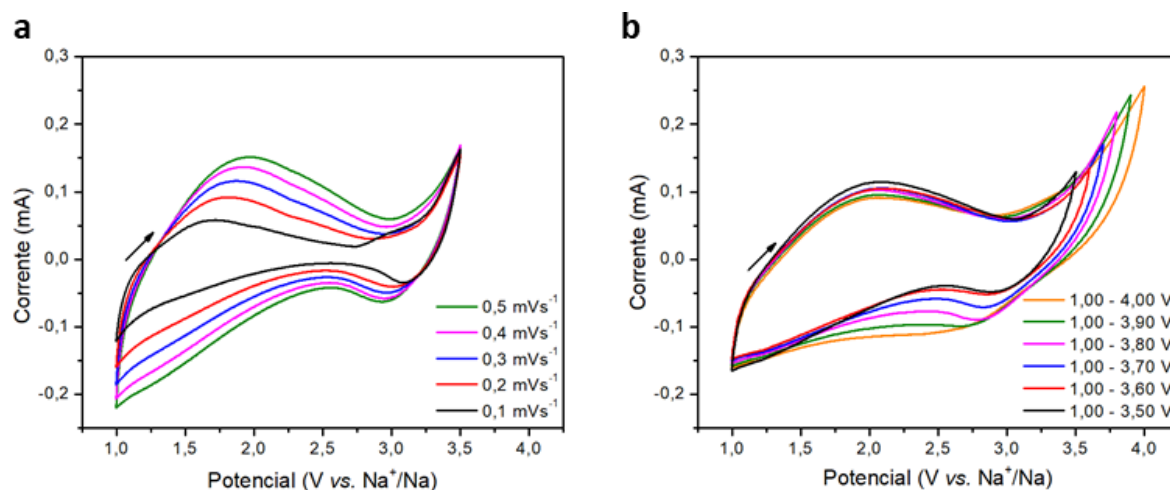
Figura 4.8 – Curvas de carga-descarga da amostra de α -NaFeO₂ com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias: a: na taxa de corrente de 0,1C na janela de potencial de 1,00 a 3,00 V vs. Na⁺/Na; b: de 1,00 a 3,50 V vs. Na⁺/Na; c: na taxa de corrente de 0,05C na janela de potencial de 1,00 a 3,50 V vs. Na⁺/Na e d: de 1,00 a 4,00 V vs. Na⁺/Na.



Fonte: o próprio autor.

Os resultados da voltametria cíclica são apresentados na Figura 4.9. O aumento da velocidade de varredura da voltametria cíclica (Figura 4.9 a) provocou um deslocamento dos picos, porém como o fenômeno de intercalação iônica que ocorre no eletrodo não é apenas superficial, a variação do potencial dos picos não foi utilizada para determinar o coeficiente de difusão, indicando apenas a variação da energia de Gibbs do processo. Um pequeno deslocamento dos potenciais dos picos também foi observado com o aumento do potencial de corte (Figura 4.9 b), esse efeito foi associado ao aumento da quantidade de Na⁺ deintercalado do α -NaFeO₂.

Figura 4.9 – Voltamogramas da amostra de α -NaFeO₂ com razão inicial de 2:1 de metais:ácido cítrico calcinada em 600 °C por 4 dias a: na janela de potencial de 1,00 a 3,50 V vs. Na⁺/Na em diferentes velocidades de varredura e b: na velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹ em diferentes janelas de potenciais.

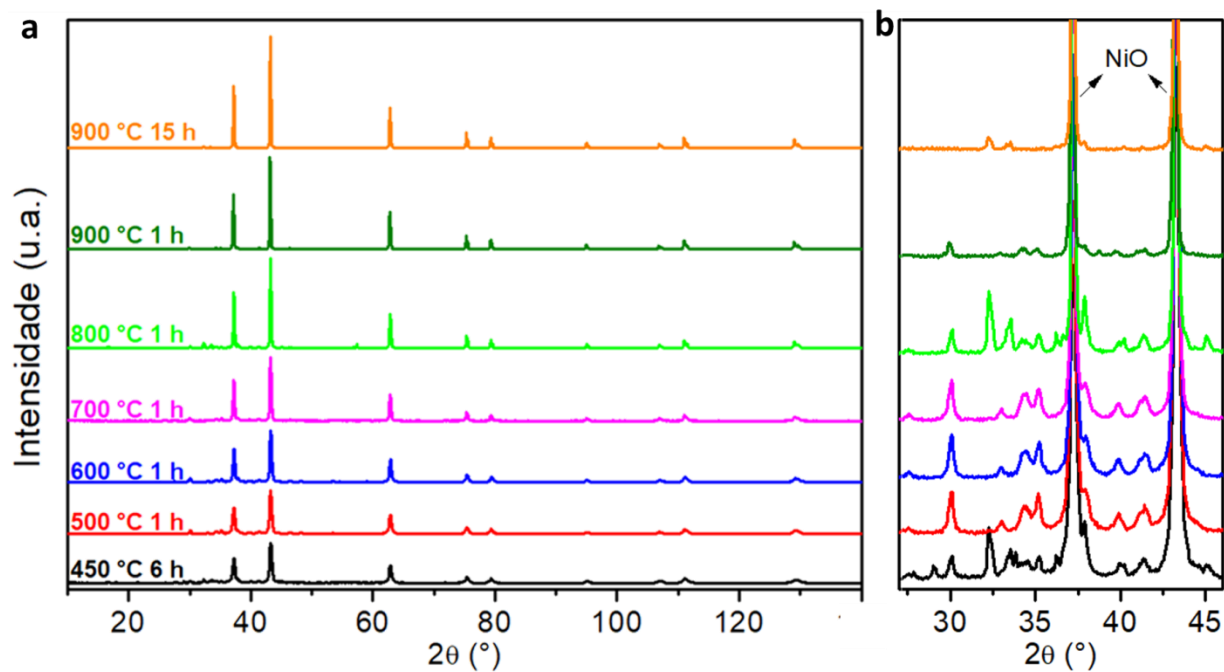


Fonte: o próprio autor.

4.2. O'3-NaNiO₂

A Figura 4.10 apresenta a evolução da estrutura cristalina ao longo do tempo de tratamento do precursor obtido do gel para a síntese do NaNiO₂. As quantificações das fases obtidas pelo refinamento de Rietveld são apresentadas na Tabela 4.6. Com o aumento da temperatura de calcinação observou-se a diminuição da quantidade de carbonato de sódio, no entanto a fase de NiO apenas tornou-se mais cristalina, verificado pelo aumento da intensidade e estreitamento dos picos correspondentes a essa fase. Inferiu-se que ocorreu somente a volatilização do sódio durante os tratamentos, sem ter acontecido a oxidação do Ni²⁺, oriundo do sal de acetato inicial, para Ni³⁺, necessário para formar o NaNiO₂. Portanto, um ambiente mais oxidante do que o ar atmosférico, como o fluxo de O₂ utilizado na síntese sol-gel desse composto realizada por Shivaramaiah e colaboradores, é necessário para oxidar o níquel divalente e possibilitar a formação do O'3-NaNiO₂. [2], [61]

Figura 4.10 – Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do $O'3\text{-NaNiO}_2$. Em a: os difratogramas completos e b: a ampliação de um intervalo de 2θ selecionado.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.6 – Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O'3-NaNiO₂.

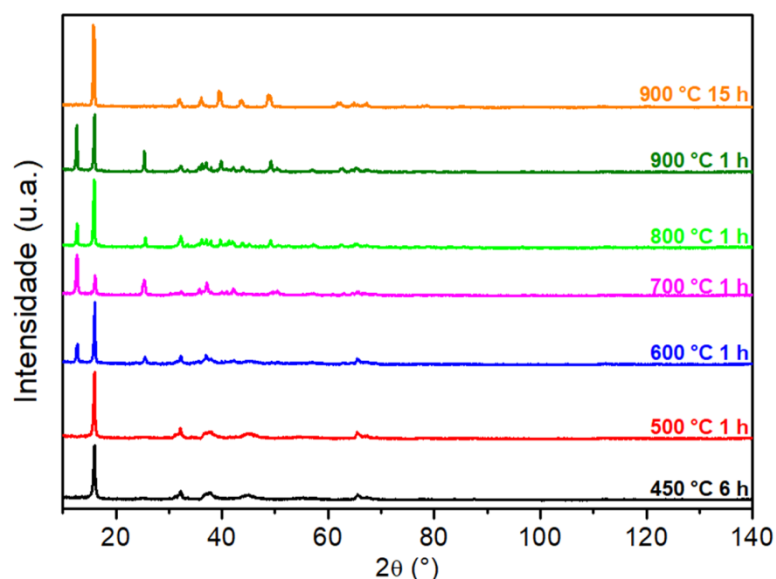
Fase (%) (grupo espacial)	Amostra						
	450 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
	6 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	15 h
Na ₂ CO ₃ •H ₂ O (<i>Pca2</i> ₁)	16,8 ± 0,3	-	-	-	22,3 ± 0,3	-	5,3 ± 0,4
Na ₂ CO ₃ (<i>C2/m</i>)	24,139 ± 0,003	45 ± 1	42,5 ± 0,4	45 ± 1	20,022 ± 0,003	15 ± 1	-
NiO (<i>Fm</i> $\bar{3}m$)	59,091 ± 0,008	54,7 ± 0,2	57,51 ± 0,01	54,60 ± 0,01	57,649 ± 0,009	84,65 ± 0,02	94,7 ± 0,4

Fonte: o próprio autor.

4.3. O'3-NaMnO₂

A Figura 4.11 mostra a evolução da estrutura cristalina ao longo do tempo de tratamento do precursor obtido do gel para a síntese do NaMnO₂. As quantificações das fases alcançadas por meio do refinamento de Rietveld estão contidas na Tabela 4.7. A fase α -NaMnO₂ foi formada ao longo do tempo de tratamento, contudo a amostra calcinada em 900 °C por 15 horas exibiu apenas a fase tipo P2, indicando que houve a volatilização do sódio durante o tratamento (Figura 1.45). A síntese sol-gel do α -NaMnO₂ tipo O'3 não foi reportada na literatura, tendo sido encontrado somente a síntese da fase β , assim como para o O3-NaFeO₂. [61]

Figura 4.11 – Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do α -NaMnO₂.



Fonte: o próprio autor.

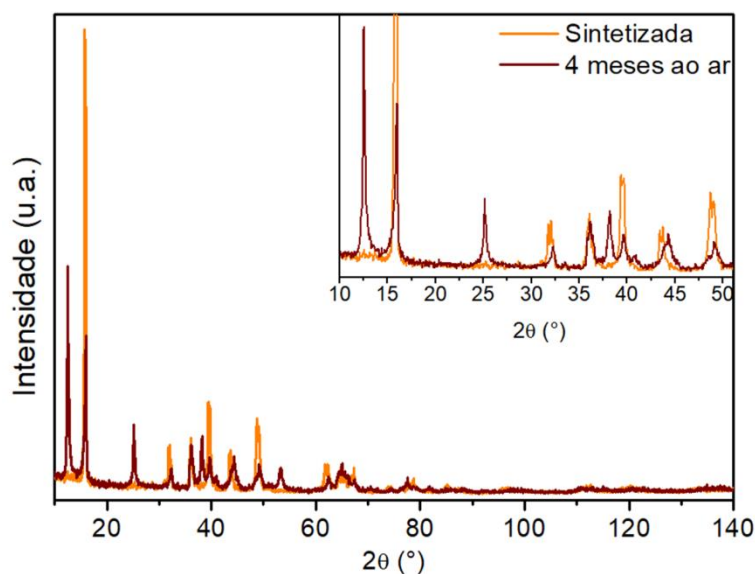
A Figura 4.12 mostra a comparação dos difratogramas da amostra calcinada em 900 °C por 15 horas, contendo a fase P2 pura, assim que sintetizada e depois de sua exposição ao ar atmosférico por 4 meses. Observou-se a degradação da fase P2 e a formação da fase hidratada de Na_{0,36}MnO₂•0,54H₂O, evidenciando a sensibilidade da fase P2 à umidade.

Tabela 4.7 – Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do α -NaMnO₂.

Fase (%) (grupo espacial)	Amostra						
	450 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
	6 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	15 h
Na ₂ CO ₃ •H ₂ O (<i>Pca2</i> ₁)	-	-	-	-	29,13 ± 0,04	17,118 ± 0,007	-
Na ₂ Mn ₃ O ₇ (<i>P</i> $\bar{1}$)	92,33 ± 0,03	85,55 ± 0,04	57,07 ± 0,08	-	-	-	-
Na _{0,39} MnO ₂ (<i>R</i> $\bar{3}m$)	-	-	-	-	19,62 ± 0,03	5,245 ± 0,002	-
Na _{0,36} MnO ₂ •0,54H ₂ O (<i>P</i> $\bar{1}$)	-	-	19,81 ± 0,03	37,41 ± 0,08	16,62 ± 0,03	26,86 ± 0,01	-
α -NaMnO ₂ (<i>C2</i> / <i>m</i>)	8 ± 1	14 ± 1	16,55 ± 0,02	29,96 ± 0,07	8,04 ± 0,01	12,876 ± 0,005	-
P2-Na _x MnO ₂ (<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>)	-	-	7 ± 2	33 ± 3	31 ± 2	38 ± 1	100

Fonte: o próprio autor.

Figura 4.12 – Comparação entre os difratogramas da amostra calcinada em 900 °C por 15 horas assim que sintetizada e depois de exposta ao ar atmosférico por 4 meses.

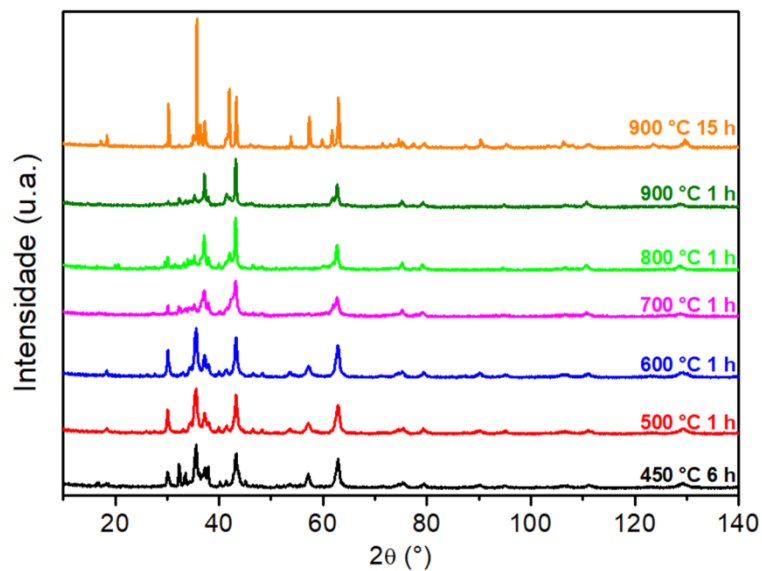


Fonte: o próprio autor.

4.4. O3- $\text{NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$

Os difratogramas de cada amostra, para a síntese do $\text{NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, calcinada em tempos e temperaturas diferentes estão contidos na Figura 4.13, enquanto as quantificações das fases obtidas por meio do refinamento de Rietveld de cada difratograma estão na Tabela 4.8. Reações redox ocorreram durante os tratamentos, pois houve a redução do Fe^{3+} , do sal de nitrato inicial, a Fe^{2+} , todavia a presença de NiO em todas as amostras indica que, assim como para NaNiO_2 , o Ni^{2+} não foi oxidado a Ni^{3+} , o estado de oxidação requerido para a formação do $\text{NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$. Para o composto O3- $\text{NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ também não foi encontrado nenhum relatório descrevendo a síntese do composto via sol-gel, sendo identificada apenas sua síntese via estado sólido.

Figura 4.13 – Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do $O3\text{-NaFe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.8 – Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O3-NaFe_{1/2}Ni_{1/2}O₂.

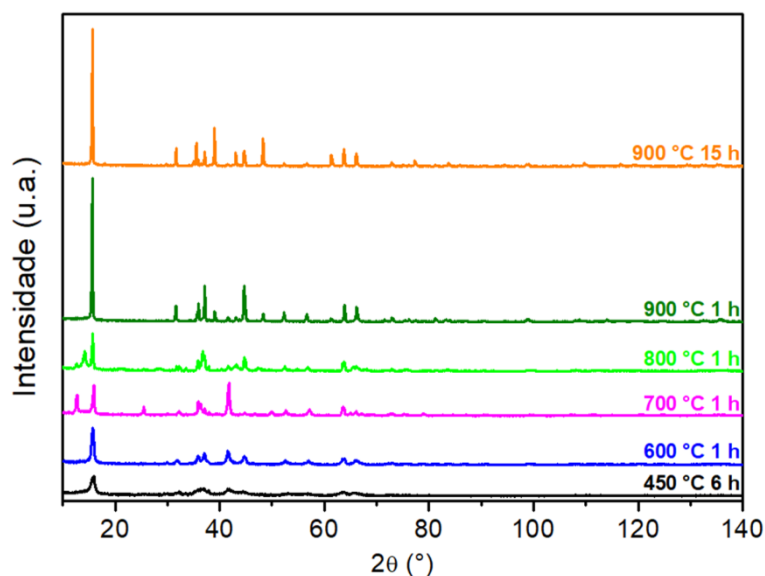
Fase (%) (grupo espacial)	Amostra						
	450 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
	6 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	15 h
Na ₂ CO ₃ •H ₂ O (<i>Pca2</i> ₁)	33,96 ± 0,01	-	-	-	-	19,43 ± 0,01	-
Na ₂ CO ₃ (<i>C2/m</i>)	13,26 ± 0,01	44 ± 1	39 ± 1	27,55 ± 0,02	49,245 ± 0,004	40,76 ± 0,001	-
NaO ₂ (<i>Pnmm</i>)	-	-	-	13 ± 1	-	-	-
β-NaFeO ₂ (<i>Pna2</i> ₁)	-	-	-	-	6,373 ± 0,001	-	-
Fe _{0,9} O (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	-	-	-	-	-	-	8 ± 1
FeO (<i>R</i> $\bar{3}$)	-	-	-	-	13,8 ± 0,3	11,9 ± 0,1	21,6 ± 0,4
Ni _{0,4} Fe _{2,6} O ₄ (<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	30,57 ± 0,01	33,19 ± 0,01	36,82 ± 0,02	17,02 ± 0,01	-	-	52 ± 1
NiO (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>)	22,21 ± 0,01	22,97 ± 0,01	23,90 ± 0,01	42,41 ± 0,03	30,613 ± 0,002	27,90 ± 0,01	18,1 ± 0,4

Fonte: o próprio autor.

4.5. O₃-NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂

A Figura 4.14 e a Tabela 4.9 apresentam a evolução da estrutura cristalina ao longo do tempo de tratamento para a síntese do O₃-NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ e as quantificações das fases dadas pelo refinamento de Rietveld de cada difratograma, respectivamente. A fase O₃-NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ (grupo espacial $R\bar{3}m$) foi formada em baixa temperatura com pouca cristalinidade, picos largos e de pouca intensidade. Porém, com a elevação da temperatura ocorreu o aparecimento da fase distorcida O'₃-NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ (grupo espacial $C2/m$) e por último a formação da fase tipo P2, explicitando a volatilização do sódio durante o tempo de tratamento. A síntese pela rota sol-gel para o composto O₃-NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ não foi identificada na literatura.

Figura 4.14 – Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O₃-NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.9 – Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O3-NaFe_{1/2}Mn_{1/2}O₂.

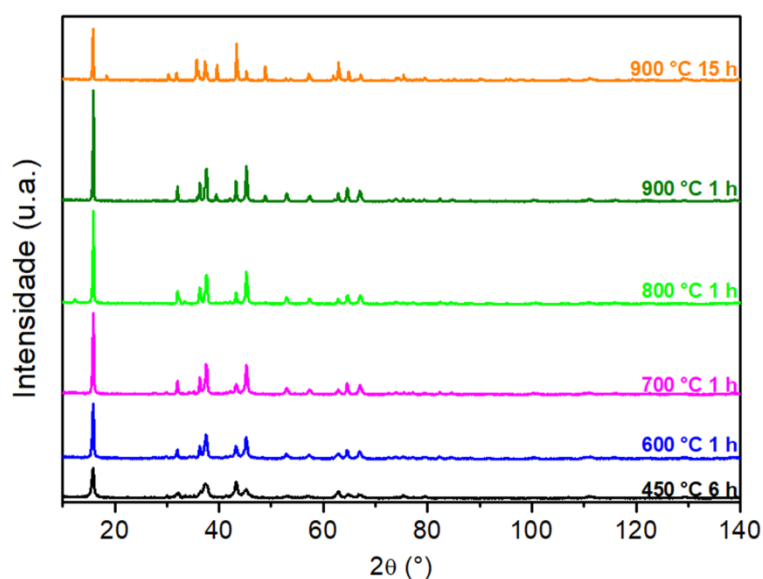
Fase (%) (grupo espacial)	Amostra					
	450 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
	6 h	1 h	1 h	1 h	1 h	15 h
Na ₂ CO ₃ •H ₂ O (<i>Pca2</i> ₁)	18,57 ± 0,01	-	-	19 ± 2	3,659 ± 0,004	-
Na ₂ CO ₃ (<i>C2/m</i>)	-	19 ± 7	8 ± 2	-	-	-
MnFe ₂ O ₄ (<i>Fd</i> ₃ <i>m</i>)	-	-	-	-	-	6 ± 1
Na _{0,36} MnO ₂ •0,54H ₂ O (<i>P</i> ₁)	-	-	26,88 ± 0,02	52 ± 1	-	-
Fe ₃ O ₄ (<i>Fd</i> ₃ <i>m</i>)	-	20,07 ± 0,07	-	-	-	-
P2-Na _x Fe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂ (<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>)	-	-	-	6 ± 1	14 ± 2	94 ± 1
O3-NaFe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂ (<i>R</i> ₃ <i>m</i>)	81 ± 1	61,0 ± 0,2	65,61 ± 0,06	12,5 ± 0,4	-	-
O'3-NaFe _{1/2} Mn _{1/2} O ₂ (<i>C2/m</i>)	-	-	-	10 ± 1	82,59 ± 0,09	-

Fonte: o próprio autor.

4.6. O₃-NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂

A evolução da estrutura cristalina ao longo dos tratamentos das amostras para síntese de O₃-NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ é exposta na Figura 4.15 e as quantificações das fases formadas são mostradas na Tabela 4.10. Verificou-se a formação da fase de O'₃-NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ (grupo espacial *C/2m*) no decorrer dos tratamentos, a distorção da fase O₃ possivelmente decorre da presença de Mn³⁺ que apresenta distorção de Jahn-Teller, conforme ilustrado na Tabela 1.8. Na amostra com maior tempo e temperatura de calcinação (900 °C por 15 horas) houve a produção da fase P2, evidenciando novamente a volatilização do metal alcalino com o aquecimento elevado e prolongado. Wang e colaboradores descreveram a síntese do O₃-NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ via sol-gel a partir de sais de nitrato com excesso de íons sódio e calcinação em 900 °C por 30 horas.[72]

Figura 4.15 – Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O₃-NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.10 – Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O3-NaNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂.

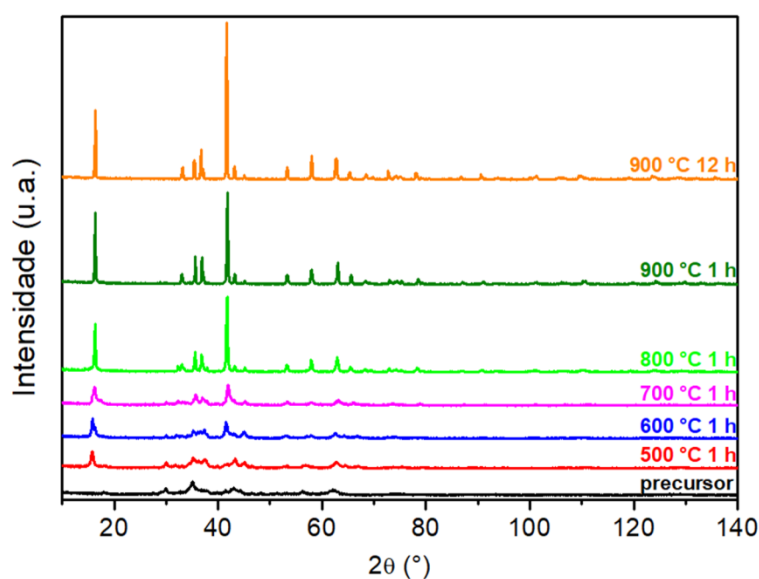
Fase (%) (grupo espacial)	Amostra					
	450 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
	6 h	1 h	1 h	1 h	1 h	15 h
Na ₂ CO ₃ •H ₂ O (<i>Pca2</i> ₁)	-	-	-	16 ± 1	4,952 ± 0,004	-
Na ₂ CO ₃ (<i>C2/m</i>)	11,423 ± 0,003	20 ± 2	15 ± 2	-	-	-
NiMn ₂ O ₄ (<i>Fd</i> ₃ <i>m</i>)	-	-	-	-	-	26 ± 1
Na _{0,36} MnO ₂ •0,54H ₂ O (<i>P</i> ₁)	-	-	-	2,833 ± 0,001	-	-
NiO (<i>Fm</i> ₃ <i>m</i>)	32,5 ± 0,5	18,5 ± 0,5	13,47 ± 0,02	9,385 ± 0,004	14,01 ± 0,01	29 ± 1
P2-Na _x Ni _{1/2} Mn _{1/2} O ₂ (<i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i>)	-	-	-	-	9 ± 1	21,9 ± 0,4
O'3-NaNi _{1/2} Mn _{1/2} O ₂ (<i>C2/m</i>)	56,12 ± 0,02	62 ± 1	71,91 ± 0,08	71,55 ± 0,03	71,89 ± 0,05	23 ± 1

Fonte: o próprio autor.

4.7. O₃-NaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂

Na Figura 4.16 são mostrados os difratogramas das amostras para a síntese do O₃-NaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ ao longo dos tratamentos. As quantificações das fases alcançadas por meio do refinamento de Rietveld de cada difratograma estão contidas na Tabela 4.11. Obteve-se a fase O₃ desse composto após a calcinação em 900 °C por 12 horas com pequena contaminação de NiO. Yuan e colaboradores obtiveram compostos de NaFe_x(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{1-x}O₂ tipo O₃ via sol-gel, com estequiometrias diferentes das estudadas neste trabalho, após a calcinação de pastilhas em 900 °C por 15 horas.[73]

Figura 4.16 – Difratogramas do precursor e das amostras calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 12 horas para a síntese do O₃-NaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.11 – Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas do precursor e das amostras tratadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 12 horas para a síntese do O3-NaFe_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂.

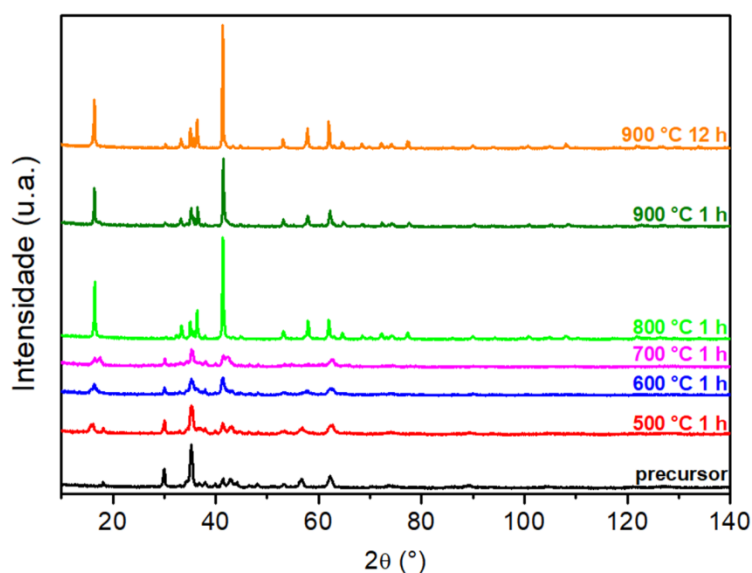
Fase (%) (grupo espacial)	Amostra						
	Precursor	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
		1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	12 h
Na ₂ CO ₃ •H ₂ O (<i>Pca2</i> ₁)	-	-	-	-	17 ± 1	-	-
Na ₂ CO ₃ (<i>C2/m</i>)	30,938 ± 0,009	16 ± 4	27 ± 3	23 ± 2	-	11 ± 2	
MnFe ₂ O ₄ (<i>Fd</i> $\bar{3}m$)	45,32 ± 0,01	23 ± 1	-	-	-	-	-
Ni _{7,6} Mn _{0,2} O ₂ (<i>Fm</i> $\bar{3}m$)	-	-	39,50 ± 0,06	18,90 ± 0,02	6,9 ± 0,4	-	-
NiO (<i>Fm</i> $\bar{3}m$)	24 ± 1	-	-	-	-	9,3 ± 0,4	9,024 ± 0,004
O3-NaFe _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ (<i>R</i> $\bar{3}m$)	-	3,7 ± 0,4	15,08 ± 0,02	41,45 ± 0,04	76 ± 1	80 ± 1	91 ± 1
O'3- NaFe _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ (<i>C2/m</i>)	-	58 ± 2	18,81 ± 0,03	16,29 ± 0,02	-	-	-

Fonte: o próprio autor.

4.8. O₃-NaFe_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O₂

Os difratogramas de cada uma das amostras para a síntese do NaFe_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O₂ calcinadas em tempos e temperaturas diferentes estão contidos na Figura 4.17, enquanto que as quantificações das fases obtidas por meio do refinamento de Rietveld de cada difratograma são apresentadas na Tabela 4.12. A fase O₃ de NaFe_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O₂ com pequena impureza Na₂CO₃ foi obtida após calcinação ao ar em 900 °C por 12 horas.

Figura 4.17 – Difratogramas do precursor e das amostras calcinadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 12 horas para a síntese do O₃-NaFe_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O₂.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.12 – Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas do precursor e das amostras tratadas em 500, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 12 horas para a síntese do O3-NaFe_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O₂.

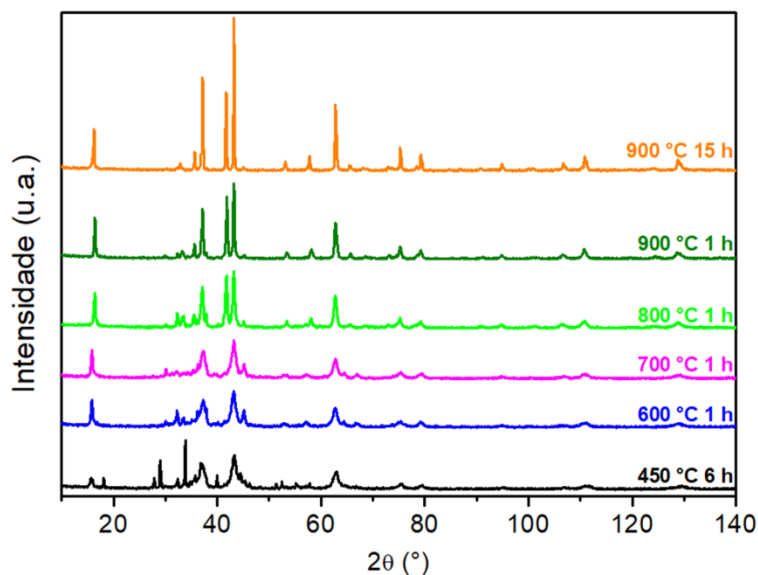
Fase (%) (grupo espacial)	Amostra						
	Precursor	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
		1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	12 h
Na ₂ CO ₃ •H ₂ O (<i>Pca2</i> ₁)	-	-	-	-	9 ± 1	-	-
Na ₂ CO ₃ (<i>C2/m</i>)	58 ± 2	41,60 ± 0,01	18,526 ± 0,002	28,63 ± 0,06	-	14,53 ± 0,01	12 ± 3
Fe ₃ O ₄ (<i>Fd</i> ₃ <i>m</i>)	42 ± 1	36,662 ± 0,009	31 ± 1	25,01 ± 0,05	4,7 ± 0,2	5,22 ± 0,01	-
O3-NaFe _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O ₂ (<i>R</i> ₃ <i>m</i>)	-	21,7 ± 0,4	-	-	-	70,90 ± 0,01	88 ± 1
O'3-NaFe _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O ₂ (<i>C2/m</i>)	-	-	50,241 ± 0,006	46 ± 3	87 ± 1	-	-

Fonte: o próprio autor.

4.9. O₃-NaFe_{1/6}Ni_{2/3}Mn_{1/6}O₂

A Figura 4.18 mostra a evolução da estrutura cristalina no decorrer dos tratamentos das amostras para síntese de O₃-NaFe_{1/6}Ni_{2/3}Mn_{1/6}O₂. As quantificações, dadas pelo refinamento de Rietveld, das fases identificadas nos difratogramas estão contidas na Tabela 4.13. Notou-se pela presença de NiO que o estado de oxidação do níquel permaneceu +2 durante a síntese, o que talvez tenha impossibilitado a formação de uma maior quantidade da fase desejada de O₃-NaFe_{1/6}Ni_{2/3}Mn_{1/6}O₂.

Figura 4.18 – Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O₃-NaFe_{1/6}Ni_{2/3}Mn_{1/6}O₂.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.13 – Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O3-NaFe_{1/6}Ni_{2/3}Mn_{1/6}O₂.

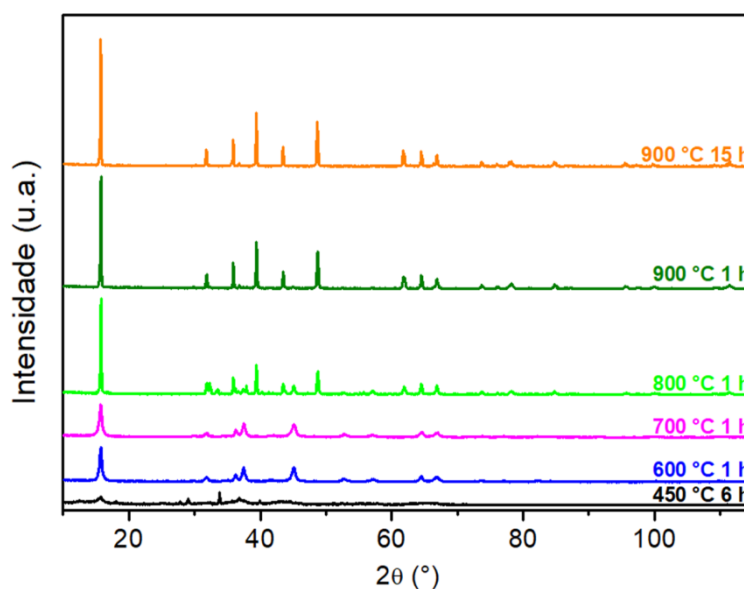
Fase (%) (grupo espacial)	Amostra					
	450 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
	6 h	1 h	1 h	1 h	1 h	15 h
Na ₂ CO ₃ •H ₂ O (<i>Pca2</i> ₁)	-	31,190 ± 0,009	27,742 ± 0,007	19 ± 1	7,51 ± 0,02	
Na ₂ CO ₃ (<i>C2/m</i>)	-	10,621 ± 0,003	19,415 ± 0,006	3 ± 1	12,94 ± 0,02	
Na ₃ H(CO ₃) ₂ •2H ₂ O (<i>C2/c</i>)	46 ± 1	-	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ (<i>Fd</i> ₃ <i>m</i>)	-	-	-	-	-	3,6 ± 0,2
NiO (<i>Fm</i> ₃ <i>m</i>)	43,39 ± 0,01	43,4 ± 0,5	45,3 ± 0,5	31,9 ± 0,3	40,89 ± 0,02	56,9 ± 0,5
O3- NaFe _{1/6} Ni _{2/3} Mn _{1/6} O ₂ (<i>R</i> ₃ <i>m</i>)	-	-	-	27 ± 1	38,66 ± 0,02	39,5 ± 0,5
O'3- NaFe _{1/6} Ni _{2/3} Mn _{1/6} O ₂ (<i>C2/m</i>)	10,751 ± 0,002	14,770 ± 0,004	10,495 ± 0,003	19 ± 1	-	-

Fonte: o próprio autor.

4.10. O₃-NaFe_{1/6}Ni_{1/6}Mn_{2/3}O₂

A Figura 4.19 e a Tabela 4.14 expõem os difratogramas das amostras ao longo dos tratamentos para a síntese do O₃-NaFe_{1/6}Ni_{1/6}Mn_{2/3}O₂ e as quantificações das fases pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas, respectivamente. A formação da fase P2 na amostra calcinada ao ar por 15 horas em 900 °C evidencia outra vez a volatilização do sódio durante o aquecimento em altas temperaturas.

Figura 4.19 – Difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O₃-NaFe_{1/6}Ni_{1/6}Mn_{2/3}O₂.



Fonte: o próprio autor.

Tabela 4.14 – Quantificações obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras pré-calcinada (450 °C 6 horas) e calcinadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 1 hora e 900 °C por 15 horas para a síntese do O3-NaFe_{1/6}Ni_{1/6}Mn_{2/3}O₂.

Fase (%) (grupo espacial)	Amostra					
	450 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
	6 h	1 h	1 h	1 h	1 h	15 h
Na ₂ CO ₃ •H ₂ O (<i>Pca2</i> ₁)	-	-	-	38 ± 1	7,36 ± 0,02	-
Na ₂ CO ₃ (<i>C2/m</i>)	-	11 ± 3	10 ± 4	-	7,91 ± 0,02	-
Na ₃ H(CO ₃) ₂ •2H ₂ O (<i>C2/c</i>)	39 ± 2	-	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ (<i>Fd</i> ₃ <i>m</i>)	-	-	-	-	-	3,738 ± 0,002
Mn _{0,91} O _{1,82} •H ₂ O (<i>I</i> ₄ <i>/m</i>)	4,330 ± 0,002	-	-	-	-	-
P2-NaFe _{1/6} Ni _{1/6} Mn _{2/3} O ₂ (<i>P6</i> ₃ <i>/mmc</i>)	-	-	-	34,8 ± 0,4	85 ± 4	-
O3-NaFe _{1/6} Ni _{1/6} Mn _{2/3} O ₂ (<i>R</i> ₃ <i>m</i>)	-	11 ± 1	17,30 ± 0,03	1,07 ± 0,08	-	-
O'3-NaFe _{1/6} Ni _{1/6} Mn _{2/3} O ₂ (<i>C2/m</i>)	56,22 ± 0,03	78 ± 3	72,3 ± 1	26 ± 2	-	96 ± 1

Fonte: o próprio autor.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho verificou-se que os parâmetros do método sol-gel influenciam nas fases formadas no final da rota sintética para os compostos de $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, bem como que o comportamento ao longo dos tratamentos depende da estequiometria do óxido lamelar.

Além disso, mostrou-se ser possível obter a fase $\alpha\text{-NaFeO}_2$ empregando a via sol-gel e realizar toda essa rota sintética e resfriamento em ar atmosférico. A razão inicial de agente quelante:metais influenciou severamente na fase final obtida pela rota sol-gel. A formação da $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ao longo do tempo de calcinação foi observada, e a fase α com elevada pureza e cristalinidade foi obtida via sol-gel pela primeira vez.

A área superficial calculada para o $\alpha\text{-NaFeO}_2$ foi bastante elevada, com partículas da ordem de 200 nm, muito menores que as relatadas na literatura. A capacidade de descarga desse material na janela de potencial de 1,00 a 4,00 V vs. Na^+/Na foi de 113,3 mA h g^{-1} , correspondendo à intercalação reversível de aproximadamente 0,5 íons Na^+ na fórmula $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2$.

O $\alpha\text{-NaFeO}_2$ sintetizado por sol-gel apresentou propriedades únicas e um bom desempenho eletroquímico, possibilitando que a via sol-gel desenvolvida neste trabalho seja empregada para obtenção da fase $\alpha\text{-NaFeO}_2$ para sua utilização como material eletroativo do catodo de baterias ambientalmente amigáveis de íon-sódio.

A otimização das sínteses dos demais compostos, com x, y e z variáveis em $\text{NaFe}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, deve ser continuada nos trabalhos futuros a fim de obter-se cada composto com a pureza e estrutura cristalográficas adequadas para um bom desempenho eletroquímico.

REFERÊNCIAS

- [1] WANG, T. et al. Electrode materials for sodium-ion batteries: considerations on crystal structures and sodium storage mechanisms. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 1, n. 2, p. 200-237, 2018.
- [2] HWANG, J.; MYUNG, S.; SUN, Y. Sodium-ion batteries: present and future. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 12, p. 3529-3614, 2017.
- [3] DLUGOKENCKY, E.; TANS, P. ESRL Global Monitoring Division. Disponível em: <www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. Acesso em: 15 janeiro 2018.
- [4] SHANMUGAM, R. **Synthesis and characterizat on of inorganic materials for sodium-ion batteries**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Michigan State University, East Lansing, 2015.
- [5] DELMAS, C. Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 17, p. 1703137, 2018.
- [6] GARCHE, J. et al. (Ed.). **Encyclopedia of electrochemical power sources**. Elsevier, 2013.
- [7] REN21. Renewables 2018 Global Status Report. Disponível em: <<http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>>. Acesso em: 18 janeiro 2018.
- [8] ZHAO, C. et al. Novel methods for sodium-ion battery materials. **Small Methods**, v. 1, n. 5, p. 1600063, 2017.
- [9] LONGONI, G. **Investigation of Sodium-ion Battery Materials**. 2017. Tese (Doutorado em Química). Università degli Studi di Milano-Bicocca, [s. l.], 2017.
- [10] NAZRI, G.; PISTOIA, G. (Ed.). **Lithium batteries: science and technology**. Springer Science & Business Media, 2015.
- [11] GLAIZE, C.; GENIES, S. **Lithium batteries and other electrochemical storage systems**. Nova Yorque, Wiley, 2013.
- [12] MASSACCESI, V. **Electrode materials for Na-ion batteries: a new route for low-cost energy storage**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2016.
- [13] TONG, Y. et al. Energy storage in Oceania. **Energy Storage Materials**, 2019.
- [14] DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. **Science**, v. 334, n. 6058, p. 928-935, 2011.
- [15] KIM, Hyungsub et al. Recent progress in electrode materials for sodium-ion batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 19, p. 1600943, 2016.
- [16] LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of batteries**. 3ª edição. Nova Iorque, McGraw-Hill, 2002.

- [17] WHITTINGHAM, M. S. Lithium batteries and cathode materials. **Chemical reviews**, Washington, v. 104, n. 10, p. 4271-4302, out. 2004.
- [18] BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. **Química Nova na escola**, v. 11, n. 3, 2000.
- [19] BESENHARD, J. O. (Ed.). **Handbook of battery materials**. John Wiley & Sons, 2008.
- [20] MANTHIRAM, A. An outlook on lithium ion battery technology. **ACS central science**, v. 3, n. 10, p. 1063-1069, 2017.
- [21] VAALMA, C. et al. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. **Nature Reviews Materials**, v. 3, n. 4, p. 1-11, 2018.
- [22] PESQUERO, N. C. et al. Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 233-244, 2008.
- [23] YABUUCHI, Naoaki et al. Research development on sodium-ion batteries. **Chemical reviews**, v. 114, n. 23, p. 11636-11682, 2014.
- [24] ZHANG, H.; HASA, I.; PASSERINI, S. Beyond Insertion for Na-Ion Batteries: Nanostructured Alloying and Conversion Anode Materials. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 17, p. 1702582, 2018.
- [25] EFTEKHARI, A.; KIM, D. Sodium-ion batteries: new opportunities beyond energy storage by lithium. **Journal of Power Sources**, v. 395, p. 336-348, 2018.
- [26] CHEN, L. et al. Readiness Level of Sodium-Ion Battery Technology: A Materials Review. **Advanced Sustainable Systems**, v. 2, n. 3, p. 1700153, 2018.
- [27] JAMESH, M. I.; PRAKASH, A. S. Advancement of technology towards developing Na-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 378, p. 268-300, 2018.
- [28] BAI, Q. et al. Computational Studies of Electrode Materials in Sodium-Ion Batteries. **Advanced energy materials**, v. 8, n. 17, p. 1702998, 2018.
- [29] NAYAK, P. K. et al. From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 1, p. 102-120, 2018.
- [30] LI, M. et al. Materials and engineering endeavors towards practical sodium-ion batteries. **Energy Storage Materials**, 2019.
- [31] DENG, J. et al. Sodium-Ion Batteries: From Academic Research to Practical Commercialization. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 4, p. 1701428, 2018.
- [32] PONROUCH, A. et al. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 1, p. 22-42, 2015.

- [33] BEKAERT, E. et al. Electrolytes for Li-and Na-ion batteries: Concepts, candidates, and the role of nanotechnology. In: **Emerging Nanotechnologies in Rechargeable Energy Storage Systems**. Elsevier, 2017. p. 1-43.
- [34] SONG, J. et al. Interphases in Sodium-Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 17, p. 1703082, 2018.
- [35] BOYD, S.; AUGUSTYN, V. Transition metal oxides for aqueous sodium-ion electrochemical energy storage. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 5, p. 999-1015, 2018.
- [36] FANG, Y. et al. Recent advances in sodium-ion battery materials. **Electrochemical Energy Reviews**, v. 1, n. 3, p. 294-323, 2018.
- [37] PU, X. et al. Recent Progress in Rechargeable Sodium-Ion Batteries: toward High-Power Applications. **Small**, v. 15, n. 32, p. 1805427, 2019.
- [38] LI, Y. et al. Recent advances of electrode materials for low-cost sodium-ion batteries towards practical application for grid energy storage. **Energy Storage Materials**, v. 7, p. 130-151, 2017.
- [39] DELMAS, C.; FOUASSIER, C.; HAGENMULLER, P. Structural classification and properties of the layered oxides. **Physica B+C**, v. 99, n. 1-4, p. 81-85, 1980.
- [40] WANG, P. et al. Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Phase Transition, Air Stability, and Performance. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 8, p. 1701912, 2018.
- [41] KUBOTA, K. et al. Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO₂ (Me= 3d Transition Metals). **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 17, p. 1703415, 2018.
- [42] BOISSE, B. M. **Structural and Electrochemical studies of Na_xMn_{1-y}FeyO₂ and NaNiO₂ materials as positive electrode for Na-ion batteries**. 2014. Tese (Doutorado.em Química). Université de Bordeaux, [s.l.], 2014.
- [43] MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653-658, 2008.
- [44] MENDIBOURE, A.; DELMAS, C.; HAGENMULLER, P. Electrochemical intercalation and deintercalation of Na_xMnO₂ bronzes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 323-331, 1985.
- [45] TAKEDA, Y. et al. A preparation and polymorphic relations of sodium iron oxide (NaFeO₂). **Materials Research Bulletin**, v. 15, n. 8, p. 1167-1172, 1980.
- [46] WEST, A. R. NaAlO₂ and NaFeO₂ polymorphism. **Nature**, v. 249, n. 5454, p. 245-246, 1974.

- [47] LIU, Q. et al. Recent Progress of Layered Transition Metal Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. **Small**, v. 15, n. 32, p. 1805381, 2019.
- [48] XU, J. et al. Layered P2-Na_{0.66}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. **ChemElectroChem**, v. 1, n. 2, p. 371-374, 2014.
- [49] VEERASUBRAMANI, G. K. et al. Enhanced sodium-ion storage capability of P2/O3 biphasic by Li-ion substitution into P2-type Na_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ layered cathode. **Electrochimica Acta**, v. 296, p. 1027-1034, 2019.
- [50] SONG, X. et al. Synthesis of Na_xMn_{0.54}Ni_{0.13}Fe_{0.13}O₂ with P2-type hexagonal phase as high-performance cathode materials for sodium-ion batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 88-94, 2018.
- [51] KATAOKA, R. et al. Influence of the preparation methods on the electrochemical properties and structural changes of alpha-sodium iron oxide as a positive electrode material for rechargeable sodium batteries. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 871-877, 2015.
- [52] SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. CRC press, 2012.
- [53] PILLAI, S. C.; HEHIR, S. (Ed.). **Sol-gel materials for energy, environment and electronic applications**. Nova York: Springer, 2017.
- [54] WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. John Wiley & Sons, 2014.
- [55] KAWATA, B. A. **Desempenho eletroquímico de eletrodos de LiCoO₂ reativados termicamente**. 2015. 60 p. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.
- [56] SILVA, P. R. C. da. **Eletrocromismo e transporte iônico em eletrodos de filmes finos de óxido de W, Mo e V e de seus óxidos binários**. 2011. 131 p. Tese (Doutorado em Física). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.
- [57] PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Springer Science & Business Media, 2008.
- [58] SKOOG, D. A. et al. **Principios de análisis instrumental**. Madrid: McGraw Hill, 1992.
- [59] PAVONI, F. H. **Discriminação de catodos de LiCoO₂ de baterias com diferentes SOH por métodos de estatística multivariada**. 2019. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.
- [60] ATKINS, P. **Físico-Química**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3.

- [61] SHIVARAMAIAH, R. et al. Synthesis and thermodynamics of transition metal oxide based sodium ion cathode materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 280, p. 121011, 2019.
- [62] LI, Y. et al. Iron migration and oxygen oxidation during sodium extraction from NaFeO₂. **Nano Energy**, v. 47, p. 519-526, 2018.
- [63] TAKEDA, Y. et al. Sodium deintercalation from sodium iron oxide. **Materials research bulletin**, v. 29, n. 6, p. 659-666, 1994.
- [64] TABUCHI, M.; KATAOKA, R. Structure and Electrochemical Properties of α -NaFeO₂ Obtained under Various Hydrothermal Conditions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 10, p. A2209, 2019.
- [65] YABUUCHI, N.; YOSHIDA, H.; KOMABA, S. Crystal structures and electrode performance of alpha-NaFeO₂ for rechargeable sodium batteries. **Electrochemistry**, v. 80, n. 10, p. 716-719, 2012.
- [66] MONYONCHO, E.; BISSESSUR, R. Unique properties of α -NaFeO₂: Deintercalation of sodium via hydrolysis and the intercalation of guest molecules into the extract solution. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 7, p. 2678-2686, 2013.
- [67] YANASE, I. et al. A novel application of α - and β -sodium ferrite as a CO₂-capturing solid in air with water vapor. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, p. 200-209, 2018.
- [68] HWANG, J.; KIM, J. A supercritical methanol route for the synthesis of sodium iron oxide submicron plates for use as a cathode material for sodium-ion batteries. **Materials Letters**, v. 206, p. 100-104, 2017.
- [69] TARTE, P.; TROMME, M.; RULMONT, A. Vibrational spectrum of AlBIIIIO₂ and AlBIIIS₂ compounds with the rhombohedral α -NaFeO₂ structure. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 28, n. 9, p. 1709-1720, 1972.
- [70] BRÜESCH, P.; SCHÜLER, C. Raman and infrared spectra of crystals with α -NaFeO₂ structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 32, n. 5, p. 1025-1038, 1971.
- [71] SILVÁN, B. et al. On the dynamics of transition metal migration and its impact on the performance of layered oxides for sodium-ion batteries: NaFeO₂ as a case study. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 31, p. 15132-15146, 2018.
- [72] WANG, P. et al. An O₃-type NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ cathode for sodium-ion batteries with improved rate performance and cycling stability. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 45, p. 17660-17664, 2016.
- [73] YUAN, D. D. et al. Improved electrochemical performance of Fe-substituted NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ cathode materials for sodium-ion batteries. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 16, p. 8585-8591, 2015.