



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

João Vaz de Souza Neto

**Síntese e difração de raios X de materiais à base de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  para baterias recarregáveis.**

São Luís  
2022

João Vaz de Souza Neto

**Síntese e difração de raios X de materiais à base de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  para baterias recarregáveis**

Monografia submetida ao Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Clenilton Costa dos Santos, Dr.

Coorientador: Prof. Rodolpho Mouta Monte Prado, Dr.

São Luís

2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

De Souza Neto, João Vaz.

Síntese e difração de raios X de materiais à base de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  para baterias recarregáveis / João Vaz De Souza Neto. - 2022.

24 f.

Coorientador(a): Rodolpho Mouta Monte Prado.

Orientador(a): Clenilton Costa Dos Santos.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Difração de raios X. 2. Eletrólito sólido. 3. Reação de estado sólido. I. Dos Santos, Clenilton Costa. II. Monte Prado, Rodolpho Mouta. III. Título.

João Vaz de Souza Neto

**Síntese e difração de raios X de materiais à base de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  para baterias recarregáveis**

Monografia submetida ao Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Clenilton Costa dos Santos, Dr.

Coorientador: Prof. Rodolpho Mouta Monte Prado, Dr.

Trabalho aprovado. Brasil, 22 de dezembro de 2022:

---

Prof. Auro Atsushi Tanaka, Dr.  
Universidade Federal do Maranhão

---

Prof. Marcio Aurelio Pinheiro Almeida, Dr.  
Universidade Federal do Maranhão

---

Prof. Rodolpho Mouta Monte Prado, Dr. (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Clenilton Costa dos Santos, Dr. (Orientador)  
Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho à minha avó Raimunda, que sempre foi a minha maior torcedora e incentivadora. Eu sei que continua torcendo de onde ela estiver.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais e em especial à minha mãe, que sempre esteve do meu lado e nunca mediu esforços para eu chegar até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Rodolpho Mouta Monte Prado, pelo suporte, dedicação e empenho dedicados a este trabalho.

À universidade, ao departamento de química e seu corpo docente, que possibilitaram as condições para o meu crescimento intelectual e pessoal.

Aos meus colegas de laboratório, Mariana, Josias, Jerdson e Jherfson, que me ajudaram e acolheram inúmeras vezes durante esses dois últimos anos de passagem pelo laboratório LEVI.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), pelo apoio ao projeto de pesquisa “Investigação de Materiais Avançados com Potencial de Aprimorar Segurança, Custo e Densidade de Energia de Baterias e Supercapacitores para Veículos Elétricos” (UNIVERSAL-01304/19), e pelo suporte financeiro por meio de uma bolsa PIBIC (BIC-01913/20).

À Universidade Federal do Maranhão, pelo apoio ao projeto de pesquisa “Síntese e caracterização de materiais para baterias recarregáveis” (PVCET2877-2021), e pela infraestrutura usada na execução deste trabalho, em especial o Laboratório de Síntese de Materiais Avançados (LSMA) – usado para os procedimentos de síntese – e a Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CeMatBio) – onde foram realizadas as medidas de difração de raios X.

Por fim, agradeço a todos aqueles que conheci e contribuíram direta e indiretamente para a minha formação.

## RESUMO

Com o passar dos anos, as baterias de íons de lítio (LIBs) se consolidaram no mercado por possuírem altas densidades de energia gravimétrica e volumétrica. Entretanto, as LIBs apresentam um sério problema quando se trata de segurança, por conterem um eletrólito líquido altamente inflamável. Estudos estão sendo realizados por diversos grupos de pesquisa – inclusive o nosso – para substituir esses eletrólitos líquidos por sólidos inorgânicos não inflamáveis, com intenção de aumentar a segurança dessas baterias. Este trabalho teve como foco o material  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  com ordenamento catiônico (o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ) e dois materiais inéditos baseados nele,  $\text{Li}_{3.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$  e  $\text{Li}_{3.05}\text{Nb}_{0.75}\text{W}_{0.20}\text{O}_4$ . Os dois últimos foram projetados para aumentar a condutividade do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  através da formação de portadores de carga intersticiais ou pela indução de desordem catiônica, respectivamente, visto que a condutividade do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ainda precisa ser aumentada para resultar em materiais comercialmente viáveis como eletrólitos sólidos para LIBs. Este trabalho consistiu nas duas primeiras etapas da investigação desses dois novos materiais – a síntese por reação de estado sólido precedida por moagem úmida, e a caracterização deles por difração de raios X – ambas bem-sucedidas para os três materiais estudados.

**Palavras-chave:** Reação de estado sólido. Difração de raios X. Eletrólito sólido.

## SUMÁRIO

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1   | INTRODUÇÃO   | 8  |
| 2   | OBJETIVOS  | 11 |
| 2.1 | Objetivo geral   | 11 |
| 2.2 | Objetivos específicos  | 11 |
| 3   | METODOLOGIA  | 12 |
| 3.1 | Síntese por reação de estado sólido precedida por moagem úmida | 12 |
| 3.2 | Medidas de XRD   | 15 |
| 4   | RESULTADOS   | 17 |
| 5   | CONCLUSÃO  | 21 |
| 6   | PERSPECTIVAS   | 22 |
|     | REFERÊNCIAS  | 23 |

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a introdução das baterias de íons de lítio (LIBs) no mercado em 1991, elas foram aplicadas a eletrônicos portáteis de diversos tipos, como telefones celulares, câmeras de vídeo, notebooks e outros. Anos de esforços e pesquisas para melhorar o desempenho da LIBs permitiram que elas desempenhassem um papel de liderança no mercado de baterias portáteis. Suas características marcantes em comparação com as demais baterias recarregáveis são: voltagem relativamente alta, alta densidade de energia (volumétrica e gravimétrica), baixa taxa de autodescarga e ampla faixa de temperatura de operação [1].

Apesar das vantagens apresentadas, as baterias de íon de lítio enfrentam sérios problemas relacionados à segurança, devido a utilização de eletrólitos líquidos orgânicos que são tóxicos e altamente inflamáveis, de modo que é fácil causar acidentes de incêndio ou explosões se forem mal manuseados. Tais problemas podem ser solucionados com a substituição dos eletrólitos líquidos orgânicos por eletrólitos sólidos (SEs) óxidos, que além de possuírem alta estabilidade térmica, costumam ser compatíveis com eletrodos positivos de maior potencial eletroquímico (o que permite aumentar a densidade de energia da bateria [2]), tendem a apresentar uma durabilidade maior (por sofrerem menos desgaste durante as operações e serem mais resistentes a choques e vibrações) e podem operar em temperaturas mais elevadas (até cerca de 200 °C ou mais), oferecendo assim possibilidades para o desenvolvimento de novas químicas de bateria [3].

Neste trabalho exploramos materiais baseados no  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  para aplicação como eletrólitos sólidos. Ele já vem sendo estudado por outros grupos de pesquisa como material-base para novos eletrodos positivos de LIBs, onde o  $\text{Nb}^{5+}$  (que é eletroquimicamente inativo nesses materiais, já que não sofre oxidação) é parcialmente substituído por metais como  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  (que são eletroquimicamente ativos) [4–9]. Tais substituições parciais têm o importante papel adicional de aumentar a condutividade eletrônica do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , visto que eletrodos positivos devem ter boa condutividade eletrônica, mas o  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  no seu estado original é um dielétrico [10]. Por outro lado, como ser dielétrico é exigência para aplicação como eletrólito sólido, nosso grupo vem investigando o  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  para essa última aplicação.

O  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  tem duas fases, ambas do tipo *rocksalt* (Figura 1). Em uma delas (fase “desordenada”,  $d\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ ), os cátions  $\text{Li}^+$  e  $\text{Nb}^{5+}$  ocupam o mesmo sítio de

Wyckoff. Na outra (fase “ordenada”, o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ), há um ordenamento entre os cátions, que ocupam sítios de Wyckoff distintos.

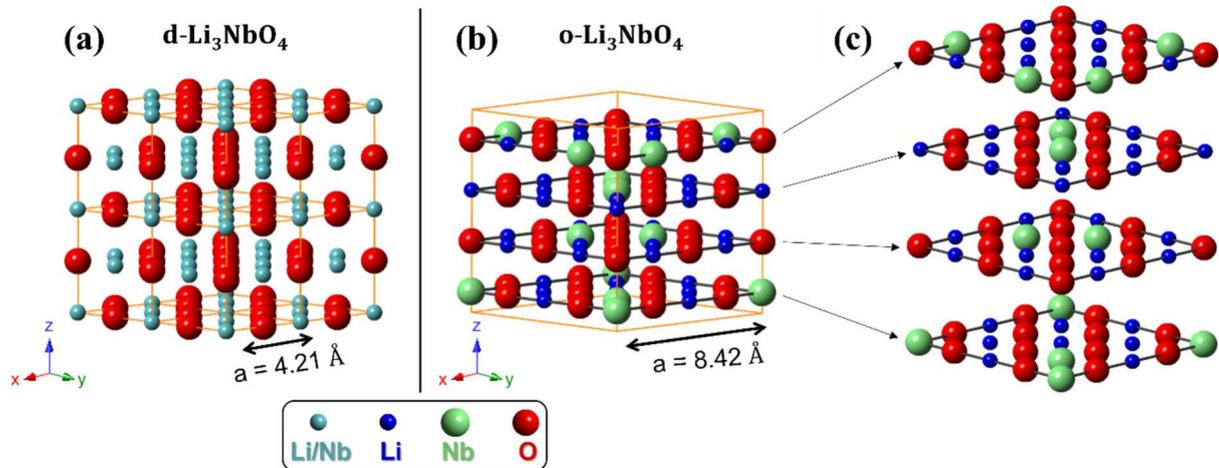


Figura 1. Comparação entre as estruturas do (a) d- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  e do (b) o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  [3].

Um requisito chave para um material ser aplicável como eletrólito sólido é possuir condutividade iônica da ordem de 0,1 mS/cm ou superior. Porém, a partir da análise de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, nosso grupo de pesquisa observou que a condutividade do o- $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  é da ordem de  $10^{-12}$  mS/cm à temperatura ambiente, um valor cerca de 11 ordens de grandeza abaixo do desejado para aplicação como eletrólito sólido, tornando inviável sua utilização comercial no estado original [3]. Para aumentar essa condutividade, foi sugerida a substituição parcial do  $\text{Nb}^{5+}$  por íons aliovalentes [3]. Desde então, nosso grupo identificou duas substituições aliovalentes particularmente promissoras.

A primeira abordagem é a dopagem com  $\text{Ti}^{4+}$  no lugar do  $\text{Nb}^{5+}$ , para induzir a formação de portadores de carga (mais especificamente, interstícios de  $\text{Li}^+$ ). Isso resulta em uma composição geral ainda não explorada na literatura:  $\text{Li}_{3+x}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ . A hipótese que embasa essa nova composição é a de que, partindo da composição inicial  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , a substituição de alguns íons de  $\text{Nb}^{5+}$  por  $\text{Ti}^{4+}$  poderia ser compensada (em relação à carga elétrica) pela formação de interstícios de lítio ( $\text{Li}^+$ ), em uma proporção de 1 interstício de  $\text{Li}^+$  para cada 1  $\text{Nb}^{5+}$  que for substituído por  $\text{Ti}^{4+}$ . Usando a notação de Kröger-Vink, a reação de defeitos pode ser esquematicamente expressa como:



O material específico sintetizado neste trabalho tem composição  $Li_{3.01}Nb_{0.99}Ti_{0.01}O_4$ , correspondendo a  $x = 0.01 = 1\%$  na composição geral.

A outra substituição promissora identificada foi a substituição parcial de  $Nb^{5+}$  por  $W^{6+}$  e  $Li^+$  simultaneamente, para induzir desordem catiônica. Isso também resulta em uma composição geral ainda não explorada na literatura:  $Li_{3+x}Nb_{1-5x}W_{4x}O_4$  (que também pode ser escrita de forma esquemática como  $Li_3[Li_xNb_{1-5x}W_{4x}]O_4$ ). A hipótese que embasa essa nova composição é a de que, partindo da composição inicial  $Li_3NbO_4$ , parte dos íons  $Nb^{5+}$  poderiam ser parcialmente substituídos por uma mistura de  $W^{6+}$  e  $Li^+$ , em uma proporção de 4  $W^{6+}$  e 1  $Li^+$  para cada 5  $Nb^{5+}$  substituídos. Podemos expressar essa reação de defeitos usando a notação de Kröger-Vink:



Essa proporção mantém tanto a quantidade de íons (de forma que os íons  $W^{6+}$  e  $Li^+$  possam ocupar apenas as posições tipicamente ocupadas pelos íons  $Nb^{5+}$ , sem a necessidade de ocupar posições intersticiais) quanto a neutralidade de carga elétrica do material. A expectativa dessa estratégia é que, com a presença de íons de  $Li^+$  em sítios que antes eram ocupados exclusivamente por íons de  $Nb^{5+}$ , haja redução do ordenamento catiônico, resultando no aumento da condutividade iônica. O material específico sintetizado neste trabalho tem composição  $Li_{3.05}Nb_{0.75}W_{0.20}O_4$ , correspondendo a  $x = 0.05 = 5\%$  na composição geral.

Ambas as estratégias têm o potencial de aumentar a condutividade iônica: no primeiro caso, pelo aumento da concentração de portadores de carga; no segundo caso, pelo aumento da mobilidade iônica através da modificação das barreiras de energia associadas à migração dos íons de lítio. Vale ressaltar aqui que a condutividade iônica  $\sigma$  é diretamente proporcional tanto à concentração  $\eta$  de portadores de carga quanto à mobilidade  $\mu$  deles:

$$\sigma = \eta q \mu, \quad (3)$$

onde  $q$  é a carga dos portadores. Portanto, as duas estratégias acima são complementares e poderão, posteriormente, ser combinadas.

Este trabalho representa o primeiro passo para a investigação dessas duas propostas de modificação do  $Li_3NbO_4$ , por meio da síntese desses materiais com a estrutura cristalina desejada e com mínima presença de outras fases, o que verificamos por meio da técnica de difração de raios X (XRD).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização estrutural do  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  e dois materiais correlatos -  $\text{Li}_{3,01}\text{Nb}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_4$  e  $\text{Li}_{3,05}\text{Nb}_{0,75}\text{W}_{0,20}\text{O}_4$ . Os dois últimos são modificações inéditas do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  projetadas para aumentar a sua condutividade iônica, visando à aplicação desses materiais como possíveis eletrólitos sólidos para baterias de íon de lítio.

### **2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos foram sintetizar os três materiais na forma de pó, caracterizá-los por difração de raios X (XRD), e determinar qualitativamente o ordenamento catiônico e a pureza de fase dos materiais.

### 3 METODOLOGIA

Neste trabalho foram realizadas as sínteses dos seguintes materiais:  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{Li}_{3.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$  e  $\text{Li}_{3.05}\text{Nb}_{0.75}\text{W}_{0.20}\text{O}_4$ . As sínteses foram realizadas por reação de estado sólido precedida por moagem úmida. Ela inicia com a realização do cálculo estequiométrico com o intuito de determinar as massas necessárias de cada um dos reagentes, que em seguida são pesados e levados para o processo de moagem, secagem e, finalmente, calcinação. Após cada material ter sido obtido na forma de pó, ele foi caracterizado por difração de raios X, e o difratograma obtido passou por uma análise de fases para determinar as fases presentes na amostra, seguido de refinamento para determinar parâmetros estruturais e microestruturais (quando viável). A seguir apresentamos um detalhamento de cada uma dessas etapas.

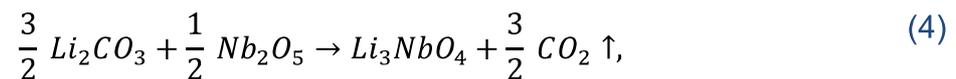
#### 3.1 Síntese por reação de estado sólido precedida por moagem úmida

Para um dado material alvo ( $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{Li}_{3.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$  ou  $\text{Li}_{3.05}\text{Nb}_{0.75}\text{W}_{0.20}\text{O}_4$ ), cada um dos reagentes de partida foi pesado em uma balança de precisão (SHYMAZU, modelo AY220) como mostra a Figura 2. Antes de cada pesagem, um papel de pesagem novo (Whatman, com dimensões 4" x 4", modelo WHA10347672) foi colocado centralizado sobre o prato da balança e a balança foi tarada. Então uma fração do pó do reagente foi transferido do recipiente onde estava armazenado para o papel de pesagem usando um utensílio de aço inoxidável (colher para reagentes ou espátula). Após cada pesagem, o papel com reagente foi retirado da balança e o reagente pesado foi despejado no jarro de moagem, já com as esferas dentro. Resquícios de pó no papel de pesagem foram transferidos para o jarro usando jatos de isopropanol em uma pisseta.



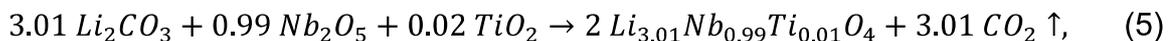
Figura 2. Balança SHYMAZU AY220 usada na pesagem dos reagentes.

Para a síntese de 5 g do  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  segundo a reação



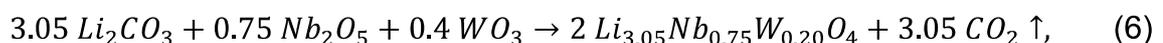
os reagentes usados foram  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (carbonato de lítio, 98%, Isifar) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (óxido de nióbio, 98,5%, CBMM). As massas visadas (pesadas) dos reagentes foram: 3,1182 g (3,1181 g) e 3,7390 g (3,7390 g), respectivamente.

Já para a síntese de 2 g do  $\text{Li}_{3.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$  segundo a reação



os reagentes foram  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (carbonato de lítio, 98%, Isifar),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (óxido de nióbio, 98,5%, CBMM) e  $\text{TiO}_2$  (titanium oxide, 99%, Sigma-Aldrich), com massas visadas (pesadas) sendo 1,4838 g (1,4837 g), 1,2541 g (1,2542 g) e 0,0090 g (0,0091 g), respectivamente.

Por fim, para a síntese de 2 g do  $\text{Li}_{3.05}\text{Nb}_{0.75}\text{W}_{0.20}\text{O}_4$  segundo a reação



os reagentes foram  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (carbonato de lítio, 98%, Isifar),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (óxido de nióbio, 98,5%, CBMM) e  $\text{WO}_3$  (óxido de tungstênio VI, 99%, Aldrich). As massas visadas (pesadas) dos reagentes foram: 1,0404 g (1,0405 g), 1,1761 g (1,1760 g) e 0,4840 g (0,4842 g), respectivamente.

As moagens foram feitas em um moinho de bolas planetário (confeccionado sob encomenda) como mostra a Figura 3, usando um jarro de aço inoxidável de 40 mL (Ceraltec, confeccionado sob encomenda) revestido internamente com zircônia. Em todas as moagens, o jarro continha 11 esferas de zircônia de 10 mm de diâmetro

(Ceraltec). Após todos os reagentes terem sido despejados no interior do jarro, já contendo as esferas, adicionava-se isopropanol até que o conjunto esferas + pó ficasse totalmente imerso nesse álcool. Em seguida, a tampa do jarro (Ceraltec, confeccionada sob encomenda) – também de aço inoxidável revestido internamente com zircônia – era rosqueada no jarro, que era levado ao moinho. As moagens ocorreram sob uma rotação de 400 rpm por 12 h.



Figura 3. À esquerda, o moinho utilizado. À direita, visão superior do jarro de moagem (com 11 esferas de zircônia), ao lado da sua tampa.

Após a moagem, o jarro tipicamente estava ligeiramente aquecido (mas ainda em condições de ser manuseado manualmente sem risco) e era deixado esfriar para diminuir a pressão interna e assim facilitar sua abertura. Se a pressão interna ainda estivesse muito alta, dificultando que a tampa fosse desrosqueada, o jarro era primeiro levado ao compartimento congelador de um refrigerador convencional. Após a abertura do jarro, o conjunto reagentes + isopropanol encontra-se na forma de uma pasta, que precisa ser separada das esferas. Isso é feito fazendo o conteúdo do jarro passar por uma peneira sobre um béquer, de forma que as esferas se acumulem na peneira, mas a pasta escorra para o béquer. Para máximo aproveitamento, a pasta residual no interior do jarro e na peneira eram removidos para o béquer com jatos de isopropanol usando uma pisseta.

O béquer contendo a pasta (agora mais diluída) era então levada ao forno elétrico (EDG F-3000) para secar a 100 °C – 120 °C por algumas horas. Após esse

processo, já com o béquer à temperatura ambiente, o pó no fundo do béquer era transferido para um almofariz de ágata com auxílio de papel de pesagem (Whatman, com dimensões 4"×4", modelo WHA10347672) e era desaglomerado e homogeneizado usando um pistilo de ágata.

O pó desaglomerado e homogeneizado então era transferido para um cadinho de alumina de alta pureza (Jomon, modelo JLA002-D) usando papel de pesagem e colocado no forno (EDG F-1800) para ser submetido a um processo térmico. O pó moído e seco foi calcinado a 850 °C por 12 h, com taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min e 20 °C/min, respectivamente. A taxa de resfriamento relatada aqui é a nominal; para temperaturas mais próximas à ambiente o valor real é menor que esse, visto que o forno não dispõe de sistema de resfriamento. Após o processo térmico, com o pó já à temperatura ambiente, ele era transferido para um almofariz de ágata e era desaglomerado e homogeneizado usando um pistilo de ágata. Por fim, era transferido usando papel de pesagem para um tubo de ensaio ou eppendorf (a depender do volume do produto final), tampado e armazenado.

Todas as etapas do processo de síntese foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Avançados (LSMA), coordenado pelo Prof. Clenilton Costa dos Santos, do Departamento de Física da UFMA.

### **3.2 Medidas de XRD**

Todas as medidas de XRD de pó foram realizadas em ar, à temperatura ambiente, usando o difratômetro D8 Advance (Bruker; Figura 4) localizado na Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CeMatBio) da UFMA, em uma configuração Bragg-Brentano. Em cada caso, a amostra foi desaglomerada e homogeneizada em um almofariz de ágata por alguns minutos usando pistilo de ágata. Em seguida, usou-se papel manteiga (Wyda) para transferir o pó para o porta-amostra de acrílico do difratômetro, de forma que o porta-amostra ficasse completamente preenchido. Um slide de microscópio foi usado para nivelar o pó à borda do porta-amostra. Para todas as medidas, o intervalo angular de  $2\theta$  foi de 5° a 80°, o tempo de aquisição foi de 0,2 s por passo, o passo angular do  $2\theta$  foi 0,02° e a rotação do porta-amostra em torno do eixo vertical foi de 20 rpm. Em todas as medidas foi usado um filtro de Ni de 0,6 mm (para filtrar a maior parte da radiação Cu  $K\beta$ ), e não foram

usadas máscaras para restringir a área do feixe incidente sobre a amostra. A tensão e corrente do tubo foram 40 kV e 40 mA em todos os casos.



Figura 4. Difratorômetro D8 Advance (Bruker) da CeMatBio da UFMA.

#### 4 RESULTADOS

A identificação de uma amostra de  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$  bem ordenada é bem direta e pode ser feita pela simples inspeção visual do padrão de difração. Com o ordenamento dos cátions, a simetria do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  diminui (do grupo espacial  $F\text{-}3m3$  no  $d\text{-Li}_3\text{NbO}_4$  para o  $I\text{-}43m$  no  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ ) e o parâmetro de rede cúbico dobra (de  $\sim 4.2 \text{ \AA}$  para  $\sim 8.4 \text{ \AA}$ ) [11–15]. Como resultado, reflexões de superestrutura surgem no padrão de difração do  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$  [16], cujos picos tornam-se mais intensos e finos quanto maior for o grau de ordenamento catiônico. Portanto, esses picos adicionais – especialmente os dois mais intensos, em  $2\theta = 14.86^\circ$  e  $25.88^\circ$  (reflexões 110 e 211, respectivamente) – podem ser usados como identificadores simples da ordem de longo alcance.

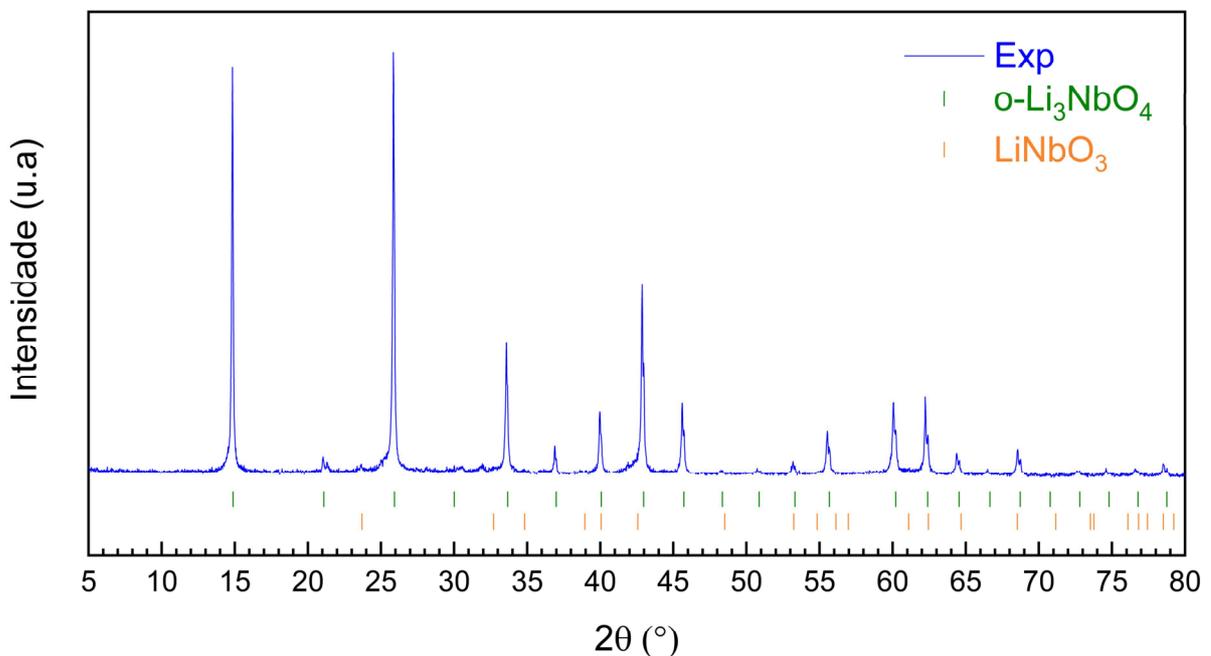


Figura 5. Difratograma do  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$  sintetizado nesse trabalho, apresentando uma pequena quantidade da subfase  $\text{LiNbO}_3$ . As fichas cristalográficas usadas como referência para o  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$  e para o  $\text{LiNbO}_3$  foram, respectivamente, PDF 01-082-1198 e PDF 01-082-0459 [15,17].

O ortonioabato de lítio ordenado ( $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ ) foi sintetizado com sucesso, como mostra a Figura 5, onde as posições dos picos mais intensos coincidem com as reportadas no padrão de referência para o  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ . A amostra aparenta ter alto grau de ordem catiônica, uma vez que os seus picos de superestrutura são bem intensos e finos (por exemplo, em  $2\theta = 14.86^\circ$  e  $25.88^\circ$ ). Observou-se, contudo, a formação adicional da subfase  $\text{LiNbO}_3$  (em pequena quantidade, como indicado pela baixa

intensidade dos picos correspondentes a essa fase). A presença desta subfase se dá devido ao deslocamento da composição da proporção ideal de 3:1  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5$  na direção do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , resultado da perda de um pouco de  $\text{Li}_2\text{O}$  durante a síntese (algo comum com amostras contendo lítio calcinadas a altas temperaturas). Uma vez que  $\text{LiNbO}_3$  é a próxima fase estável no diagrama de fases pseudo-binário  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 6), essa perda de  $\text{Li}_2\text{O}$  resulta na mistura  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4 + \text{LiNbO}_3$ .

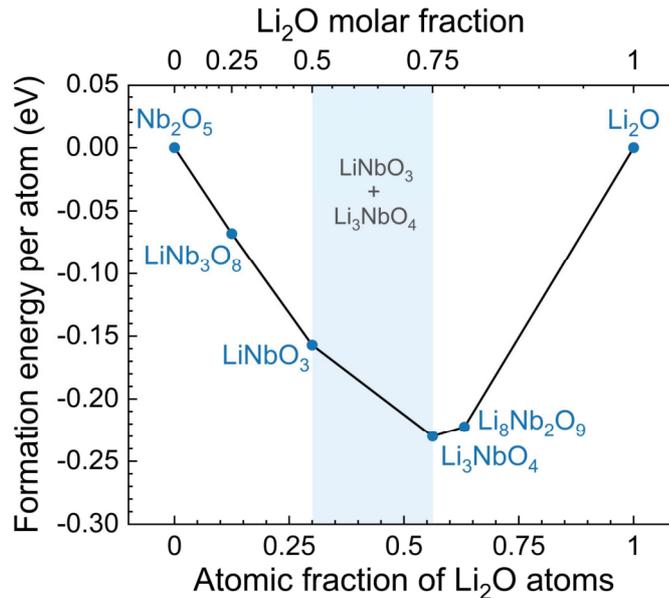


Figura 6. Diagrama de fase para pseudo-binário  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Uma vez que resultados preliminares do nosso grupo mostraram que a fase desordenada ( $d\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ ) possui maior condutividade iônica que a ordenada ( $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ ), buscamos estratégias alternativas para obter a fase desordenada. Após a certificação de que a síntese do  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$  foi bem-sucedida (como relatado no parágrafo anterior), o pó moído e calcinado foi colocado novamente para moer, desta vez por 24 h a 400 rpm, para verificar se a moagem era capaz de desordenar o  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ . Ao realizar as análises, notou-se que a tentativa de desordenamento foi malsucedida, não havendo conversão da estrutura cristalina de  $o\text{-Li}_3\text{NbO}_4$  para  $d\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ . A moagem apenas diminuiu o tamanho das partículas, como inferido pelo alargamento dos picos no difratograma (não mostrado aqui). Outra tentativa de desordenamento do  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  foi pelo uso de uma temperatura de síntese mais baixa que a necessária para formar a amostra no estado ordenado. Calcinando o pó moído a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h, notou-se que o  $d\text{-Li}_3\text{NbO}_4$  de fato formou, mas ainda permanecia a subfase de  $\text{LiNbO}_3$  em quantidade razoável (também não mostrado aqui). Essa

subfase pode estar aparecendo porque a temperaturas mais baixas ela é a mais estável nessa região do diagrama de fases, então forma antes do d-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>. Para o d-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> ficar puro, todo o LiNbO<sub>3</sub> que formou deveria reagir com o Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o que requereria permanência por mais tempo no patamar de aquecimento. Contudo, não poderíamos fazer isso, porque quanto maior o tempo de patamar, mais o Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> se ordena. Outros meios para obtermos o ortoniobato de lítio desordenado sem subfases estão sendo investigados pelo nosso grupo de pesquisa.

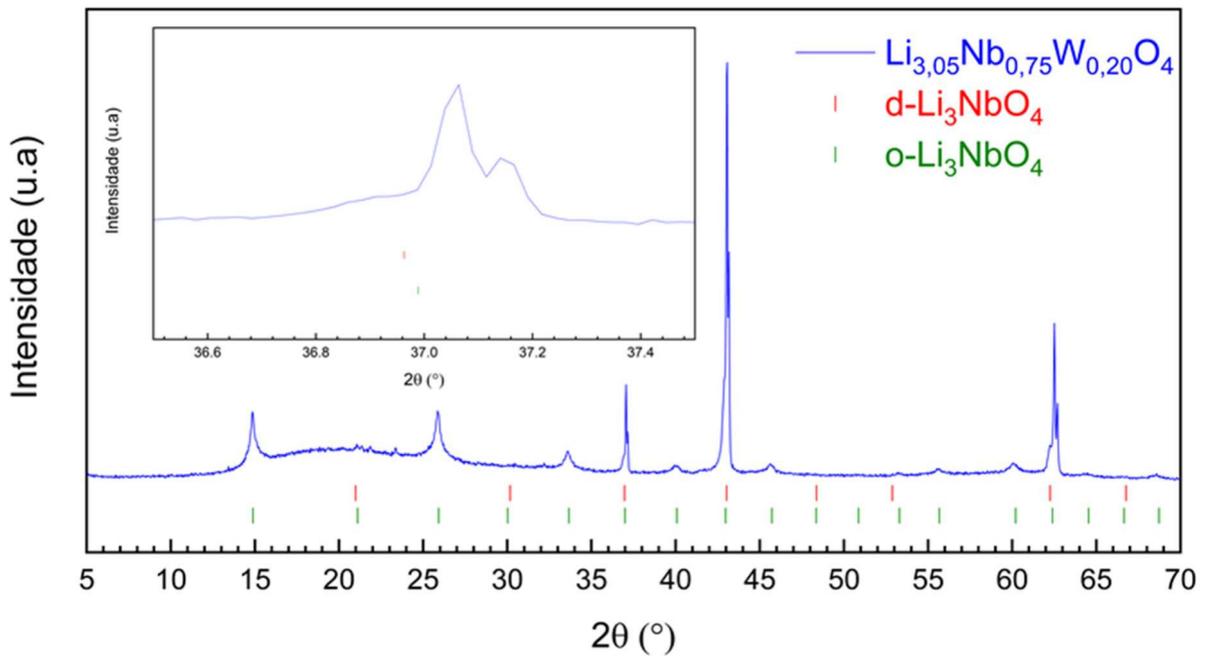


Figura 7. Difratoograma do Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> com substituição parcial do Nb<sup>5+</sup> por W<sup>6+</sup> e Li<sup>+</sup> simultaneamente.

O Li<sub>3.05</sub>Nb<sub>0.75</sub>W<sub>0.20</sub>O<sub>4</sub>, em particular, corresponde a um valor de  $x = 0,05$  na composição geral Li<sub>3+x</sub>Nb<sub>1-5x</sub>W<sub>4x</sub>O<sub>4</sub>, o que equivale a uma substituição de 25 mol% de Nb<sup>5+</sup> por 20 mol% de W<sup>6+</sup> e 5 mol% de Li<sup>+</sup>. Era esperado que a substituição parcial usada, caso bem-sucedida, causasse uma pequena redução no parâmetro de rede, visto o que raio iônico médio no sítio do Nb<sup>5+</sup> reduziria de 0,64 Å (raio iônico do Nb<sup>5+</sup> com coordenação seis) para 0,638 Å:

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= x_{Li}r_{Li} + x_{Nb}r_{Nb} + x_{W}r_{W} \\ &= 0,05 \cdot 0,76 \text{ \AA} + 0,75 \cdot 0,64 \text{ \AA} + 0,20 \cdot 0,60 \text{ \AA} \\ &= 0,638 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (7)$$

De fato, o difratograma do Li<sub>3.05</sub>Nb<sub>0.75</sub>W<sub>0.20</sub>O<sub>4</sub> (Figura 7) mostra um deslocamento dos picos para ângulos maiores, consistente com a diminuição do

parâmetro de rede. Além disso, todos os picos característicos do ordenamento catiônico (i.e., aqueles presentes no *o*-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>, mas não no *d*-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>) sofreram drástica redução e alargamento, mostrando diminuição significativa no ordenamento.

A nossa amostra de Li<sub>3,01</sub>Nb<sub>0,99</sub>Ti<sub>0,01</sub>O<sub>4</sub>, em particular, corresponde a um valor de  $x = 0,01$  na composição geral Li<sub>3+x</sub>Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, o que equivale a uma dopagem com 1 mol% de Ti<sup>4+</sup>, com conseqüente formação de 1 mol% de interstícios de Li<sup>+</sup>. Como interstícios de Li<sup>+</sup> são um tipo de portador de carga iônica [18] e a condutividade iônica é diretamente proporcional à concentração de portadores de carga, essa estratégia, caso bem-sucedida, deve aumentar a condutividade iônica do material.

Para uma coordenação 6 (número de íons O<sup>2-</sup> nos vértices do octaedro NbO<sub>6</sub>), o raio iônico do Ti<sup>4+</sup> é menor que o do Nb<sup>5+</sup>, então era esperada uma diminuição no parâmetro de rede em relação ao do *o*-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>. O difratograma da amostra sintetizada (Figura 8) mostrou que de fato houve um deslocamento dos picos para ângulos maiores, o que é consistente com a diminuição do parâmetro de rede. Isso indica que a amostra foi sintetizada com sucesso. Verificamos também que a amostra obtida é isoestrutural ao *o*-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>, exibindo ordenamento catiônico.

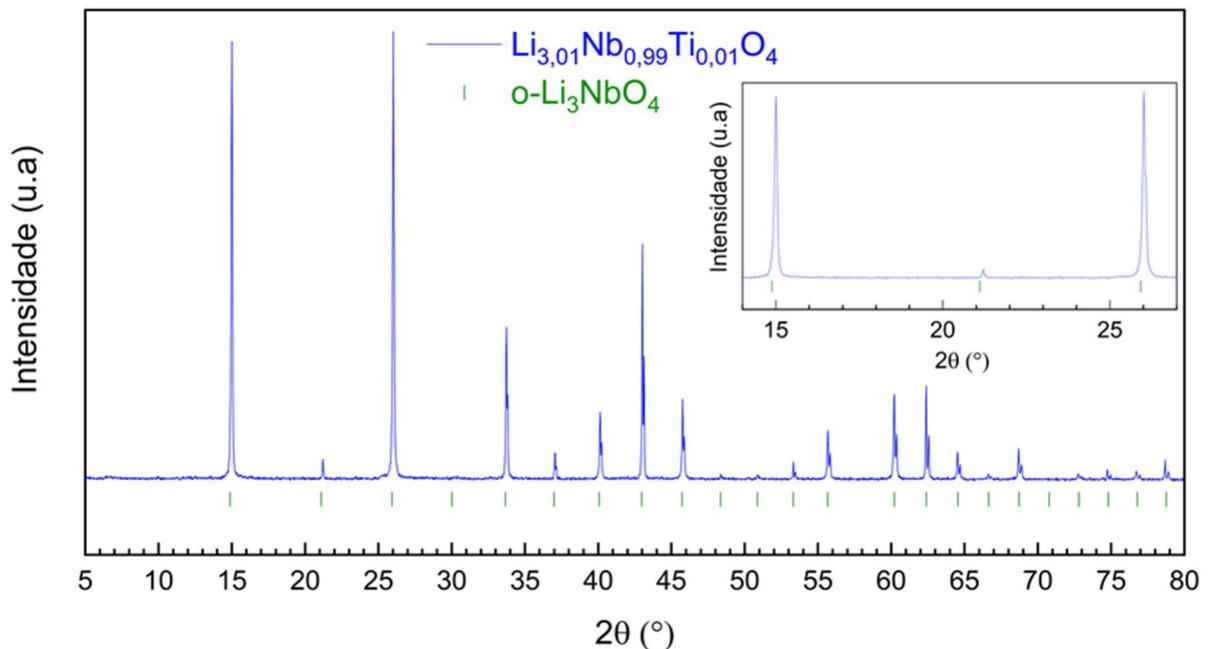


Figura 8. Difratograma da dopagem do *o*-Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> com 1 mol% de Ti<sup>4+</sup> no lugar do Nb<sup>5+</sup>. O *inset* destaca o deslocamento dos picos para ângulos maiores em relação ao padrão da referência. A ficha cristalográfica usada como referência foi a PDF 01-082-1198 [15].

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram realizadas de forma bem-sucedida as sínteses de 3 materiais por reação de estado sólido:  $\text{o-Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{Li}_{3.01}\text{Nb}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4$  e  $\text{Li}_{3.05}\text{Nb}_{0.75}\text{W}_{0.20}\text{O}_4$ . Os dois últimos materiais são inéditos e espera-se que eles apresentem maior condutividade de íons de  $\text{Li}^+$  que o primeiro, devido à maior concentração de portadores de carga ou ao desordenamento catiônico, respectivamente. Como a condutividade iônica é o principal parâmetro necessário para a aplicação de um material como eletrólito sólido em LIBs, os resultados obtidos aqui são promissores.

## 6 PERSPECTIVAS

Para confirmar a entrada do  $Ti^{4+}$  na estrutura (no caso do  $Li_{3.01}Nb_{0.99}Ti_{0.01}O_4$ ), em breve realizaremos refinamento Rietveld e medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Para confirmar o aumento da condutividade, realizaremos também medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Em seguida, outras dopagens com o aumento da concentração de  $Ti^{4+}$  também serão feitas, para aumentar a concentração de interstícios, visando ao aumento da condutividade de  $Li^+$ .

Também realizaremos refinamento Rietveld do  $Li_{3.05}Nb_{0.75}W_{0.20}O_4$  para quantificar a desordem catiônica, e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para verificar o aumento da condutividade. Em seguida, outras amostras com maior quantidade de concentração de  $W^{6+}$  serão sintetizadas, com o intuito de aumentar a desordem catiônica.

## REFERÊNCIAS

- [1] Y. Nishi, Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *J. Power Sources*. 100 (2001) 101–106. doi:10.1016/S0378-7753(01)00887-4.
- [2] B. Key, D.J. Schroeder, B.J. Ingram, J.T. Vaughey, Solution-Based Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Conducting Phosphate Ceramics for Lithium Metal Batteries, *Chem. Mater.* 24 (2012) 287–293. doi:10.1021/cm202773d.
- [3] M. Rocha de Azevêdo, *Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> - síntese, caracterização e aplicabilidade como eletrólito sólido para baterias recarregáveis*, Universidade Federal do Maranhão, 2022.
- [4] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, S. Komaba, High-capacity electrode materials for rechargeable lithium batteries: Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-based system with cation-disordered rocksalt structure, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112 (2015) 7650–7655. doi:10.1073/pnas.1504901112.
- [5] H. Ji, D.A. Kitchaev, Z. Lun, H. Kim, E. Foley, D.-H. Kwon, Y. Tian, M. Balasubramanian, M. Bianchini, Z. Cai, R.J. Clément, J.C. Kim, G. Ceder, Computational Investigation and Experimental Realization of Disordered High-Capacity Li-Ion Cathodes Based on Ni Redox, *Chem. Mater.* 31 (2019) 2431–2442. doi:10.1021/acs.chemmater.8b05096.
- [6] X. Fan, Q. Qin, D. Liu, A. Dou, M. Su, Y. Liu, J. Pan, Synthesis and electrochemical performance of Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-based cation-disordered rock-salt cathode materials for Li-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 797 (2019) 961–969. doi:10.1016/j.jallcom.2019.05.163.
- [7] H. Chung, Z. Lebens-Higgins, B. Sayahpour, C. Mejia, A. Grenier, G.E. Kamm, Y. Li, R. Huang, L.F.J. Piper, K.W. Chapman, J.-M. Doux, Y.S. Meng, Experimental considerations to study Li-excess disordered rock salt cathode materials, *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 1720–1732. doi:10.1039/D0TA07836K.
- [8] N. Kitamura, Y. Araki, N. Ishida, Y. Idemoto, Local Structures in Disordered Rocksalt-Type Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-Based Positive Electrode Materials for a Lithium-Ion Battery, *Phys. Status Solidi*. 257 (2020) 2000112. doi:10.1002/pssb.202000112.
- [9] Z. Yu, X. Qu, A. Dou, M. Su, Y. Liu, F. Wu, Synthesis and Redox Mechanism of Cation-Disordered, Rock-Salt Cathode-Material Li–Ni–Ti–Nb–O Compounds for a Li-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 35777–35787. doi:10.1021/acsami.9b12822.
- [10] K. Persson, Materials Data on Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> (SG:217) by Materials Project, (2014). doi:10.17188/1205701.
- [11] J.-C. Grenier, C. Martin, A. Durif-Varambon, Étude cristallographique des orthoniobates et orthotantalates de lithium, *Bull. La Société Française Minéralogie Cristallogr.* 87 (1964) 316–320. doi:10.3406/bulmi.1964.5747.
- [12] J.-C. Grenier, G. Bassi, Affinement de la structure de NbLi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Bull. La Société Française Minéralogie Cristallogr.* 88 (1965) 345–346.

doi:10.3406/bulmi.1965.5855.

- [13] C.D. Whiston, A.J. Smith, Double oxides containing niobium or tantalum. I. Systems including alkali metals, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 169–173. doi:10.1107/S0365110X6500302X.
- [14] F. Abbattista, M. Vallino, D. Mazza, Remarks on the binary systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_5$  (Me=Nb, Ta), *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 1019–1027. doi:10.1016/0025-5408(87)90230-3.
- [15] K. Ukei, H. Suzuki, T. Shishido, T. Fukuda,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 50 (1994) 655–656. doi:10.1107/S010827019300890X.
- [16] Y.-J. Hsiao, T.-H. Fang, S.-J. Lin, J.-M. Shieh, L.-W. Ji, Preparation and luminescent characteristic of  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  nanophosphor, *J. Lumin.* 130 (2010) 1863–1865. doi:10.1016/j.jlumin.2010.04.023.
- [17] M. OHGAKI, K. TANAKA, F. MARUMO, Structure refinement of lithium (I) niobium (V) trioxide,  $\text{LiNbO}_3$ , with anharmonic thermal vibration model., *Mineral. J.* 16 (1992) 150–160. doi:10.2465/minerj.16.150.
- [18] R. Mouta, E.M. Diniz, C.W.A. Paschoal,  $\text{Li}^+$  interstitials as the charge carriers in superionic lithium-rich anti-perovskites, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 1586–1590. doi:10.1039/C5TA07450A.