



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa
Núcleo de Pós-Graduação em Física - DFI - CCET
Campus Universitário "Prof. José Aloisio de Campos"

TESE DE DOUTORADO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE
 $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ E $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ VISANDO SUA APLICAÇÃO EM
BATERIA DE ESTADO SÓLIDO**

Por

José Henrique Lopes da Silva

São Cristóvão/SE – BRASIL

2022

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DE $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ E $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
VISANDO SUA APLICAÇÃO EM BATERIA DE ESTADO SÓLIDO**

José Henrique Lopes da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe para
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Ronaldo Santos da Silva

São Cristóvão/SE – BRASIL

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

**“Produção e caracterização de cerâmicas de
 $Li_{0,5}La_{0,5}TiO_3$ e $Na_2Ti_3O_7$ visando sua aplicação em
bateria de estado sólido”**

por

José Henrique Lopes da Silva

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia dezenove de setembro do ano dois mil e vinte e dois perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Documento assinado digitalmente
 RONALDO SANTOS DA SILVA
Data: 21/09/2022 16:01:31-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 NILSON DOS SANTOS FERREIRA
Data: 21/09/2022 16:25:18-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 NELSON ORLANDO MORENO SALAZAR
Data: 30/09/2022 14:56:14-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 YURIMILER LEYET RUIZ
Data: 21/09/2022 16:05:19-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz
(PPGFIS-UFAM)

Documento assinado digitalmente
 LILIAN MENEZES DE JESUS
Data: 22/09/2022 13:09:49-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Lílían Menezes de Jesus
(DF-UFSCar)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa-POSGRAP
Programa de Pós-Graduação em Física - PPGFI

Ata da sessão pública de defesa da tese de doutorado do aluno **José Henrique Lopes da Silva**, candidato ao título de doutor em Física na área de concentração em Física da Matéria Condensada.

Ao décimo nono dia do mês de setembro do ano de dois mil e vinte e dois, às nove horas, reuniram-se na sala 27 do DFI/UFS, os membros da banca constituída para examinar o candidato **José Henrique Lopes da Silva**. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores, Ronaldo Santos da Silva, presidente da banca, Nilson dos Santos Ferreira, Nelson Orlando Moreno Salazar, Yurimiler Leyet Ruiz e Lílían Menezes de Jesus. Dando início aos trabalhos, o professor Ronaldo Santos da Silva comunicou aos presentes a finalidade da reunião, passando em seguida a palavra ao candidato. Este, então, expôs oralmente o trabalho da tese intitulado "**Produção e caracterização de cerâmicas de $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ visando sua aplicação em bateria de estado sólido**". Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela banca examinadora, que considerou a tese APROVADA. Assim sendo, deve a Universidade Federal de Sergipe expedir o respectivo diploma de doutor em Física, na forma da lei. Para constar foi lavrada a presente ata, que foi assinada pelos membros da Banca Examinadora. Cidade Universitária "Professor José Aloísio de Campos", 19 de setembro de 2022.

Documento assinado digitalmente
 RONALDO SANTOS DA SILVA
Data: 21/09/2022 11:18:23-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva (DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 NILSON DOS SANTOS FERREIRA
Data: 21/09/2022 14:20:32-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira (DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 NELSON ORLANDO MORENO SALAZAR
Data: 30/09/2022 14:54:07-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar (DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 YURIMILER LEYET RUIZ
Data: 21/09/2022 15:53:08-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz (PPGFIS-UFAM)

Documento assinado digitalmente
 LÍLIAN MENEZES DE JESUS
Data: 22/09/2022 13:11:51-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Lílían Menezes de Jesus (DF-UFSCar)

Dedico esse trabalho aos meus pais, Adelmo e Márcia, e aos meus irmãos Priscila, Paulo e Daniel. Eterna gratidão por todo apoio ao longo da vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter se encarregado das coisas que não estavam ao meu alcance.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva, por toda contribuição na minha formação profissional e pessoal. Por toda orientação, ensinamento, conversa, conselho, viagem a trabalho e cerveja; enfim, por toda confiança e amizade. Ronaldo é aquele tipo de pessoa iluminada que, com sua generosidade, confiança nas pessoas e disposição para ajudar, torna o mundo um lugar melhor.

Ao meu grupo de pesquisa GNF, em especial ao amigo Deyvid por toda contribuição, ajuda, ensinamento e amizade.

Aos professores e eternos integrantes do grupo de pesquisa LÍlian, David e Jerry por todo suporte;

Aos amigos e colegas da pós-graduação, por toda troca de conhecimentos e toda conversa jogada fora durante o cafezinho, em especial aos amigos Clédson, Japa, Diego, Romualdo e Ari.

Agradeço especialmente a minha família, base de tudo, motivo e razão de todas as minhas conquistas. Minha mãe, Márcia; meu pai, Adelmo; meus irmãos, Priscila, Paulo e Daniel; a todos, avós, tios, tias, primos e primas. Só cheguei até aqui por causa de vocês que sempre confiaram, apoiaram e me incentivaram.

Agradecimento mais que especial a minha companheira, Emylly Eduarda, por todo amor, paciência e companheirismo nessa jornada.

Aos professores e demais funcionários do DFI.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho e com a minha formação, meus mais sinceros agradecimentos.

EPÍGRAFE

Siga tranquilamente entre a inquietude e a pressa, lembrando-se que há sempre paz no silêncio.

Tanto quanto possível, sem se humilhar, viva em harmonia com todos que o cercam.

Fale a sua verdade mansa e claramente, e ouça a dos outros, mesmo a dos insensatos e ignorantes, pois eles também têm sua própria história.

Evite as pessoas agressivas e transtornadas, elas afligem o nosso espírito. Se você se comparar com os outros, tornar-se-á presunçoso e magoado, pois haverá sempre alguém inferior e alguém superior a você.

Viva intensamente o que já pode realizar. Mantenha-se interessado em seu trabalho. Ainda que humilde, ele é o que de real existe ao longo de todo o tempo. Seja cauteloso nos negócios, pois o mundo está cheio de astúcias; mas não caia na descrença, a virtude existirá sempre.

Muita gente luta por altos ideais e em toda a parte a vida está cheia de heroísmo. Seja você mesmo. Principalmente não simule afeição, nem seja descrente do amor, porque mesmo diante de tanta aridez e desencanto, ele é tão perene quanto a relva.

Aceite com carinho o conselho dos mais velhos, mas também seja compreensivo com os impulsos inovadores da juventude.

Alimente a força do espírito que o protegerá no infortúnio inesperado, mas não se desespere com perigos imaginários. Muitos temores nascem do cansaço e da solidão. E a despeito de uma disciplina rigorosa, seja gentil para consigo mesmo.

Portanto, esteja em paz com Deus, como quer que você O conceba. E quaisquer que sejam seus trabalhos e aspirações na fatigante jornada pela vida, mantenha-se em paz com sua própria alma. Acima da falsidade, dos desencantos e agruras, o mundo ainda é bonito.

Seja prudente e faça tudo para ser feliz!

Desiderata – Max Ehrmann

RESUMO

O rápido desenvolvimento da indústria eletrônica e o crescente mercado de veículos elétricos exigem o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia cada vez mais seguros, eficientes, leves, sustentáveis e de baixo custo. Neste sentido, muita ênfase tem sido dada às chamadas baterias de estado sólido, que prometem revolucionar o conceito de baterias pela substituição do eletrólito líquido por eletrólito sólido. Os condutores iônicos $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ têm grande potencial para substituir os eletrólitos que compõem as baterias de lítio atualmente e comporem a próxima geração de baterias. Portanto, nesta tese objetivou-se a síntese, sinterização e a caracterização elétrica de cerâmicas de $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com o intuito de analisar a condução iônica nesses materiais. Os pós cerâmicos foram produzidos pelo método dos precursores poliméricos e sinterizados pelo método convencional em forno elétrico e a laser. Os pós de $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ apresentaram fase cristalina única após sinterizados a 1150 °C/2 h e 900 °C/2 h, respectivamente. As cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram densidade relativa de 98% para o $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ e 88% para o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, com fase cristalina única e com tempo de processamento inferior a 10 min. Para o $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ foi obtida condutividade iônica na região de grão de 0,5 mS.cm^{-1} à temperatura ambiente, por ambos os métodos de sinterização. Por outro lado, o contorno de grão sofreu uma redução da condutividade de duas ordens de grandeza, além de uma variação por um fator de cinco com o método de sinterização, que foi atribuída às mudanças nas características microestruturais (tamanho médio de grão e espessura). A cerâmica de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizada a laser apresentou uma redução de cerca de 50% no tamanho médio de grão e uma condutividade iônica do grão à temperatura ambiente 58% ($0,27 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) superior à cerâmica sinterizada convencionalmente. Finalmente, a resposta elétrica da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ revelou um salto de 4 ordens de grandeza na resistividade com o aumento da temperatura identificado como efeito PTCR (coeficiente de resistividade positivo), relatado pela primeira vez.

ABSTRACT

The rapid development of the electronics industry and the growing market for electric vehicles require the development of energy storage devices that are increasingly safe, efficient, lightweight, sustainable and cost-effective. In this sense, much emphasis has been given to the so-called solid-state batteries, which promise to revolutionize the concept of batteries by replacing the liquid electrolyte with a solid electrolyte. The ionic conductors $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ have great potential to replace the electrolytes that make up lithium batteries today and to compose the next generation of batteries. Therefore, this thesis aimed at the synthesis, sintering and electrical characterization of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ceramics in order to analyze the ionic conduction in these materials. The ceramic powders were produced by the polymeric precursor method and sintered by the conventional method in an electric oven and laser. $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ powders showed a single crystalline phase after being sintered at 1150 °C/2 h and 900 °C/2 h, respectively. The laser-sintered ceramics had a relative density of 98% for $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ and 88% for $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, with a single crystalline phase and processing time of less than 10 min. For $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, ionic conductivity in the grain region of 0.5 mS.cm⁻¹ at room temperature was obtained by both sintering methods. On the other hand, the grain boundary suffered a conductivity reduction of two orders of magnitude, in addition to a variation by a factor of five with the sintering method, which was attributed to changes in the microstructural characteristics (average grain size and thickness). The laser-sintered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ceramic showed a reduction of about 50% in the average grain size and an ionic conductivity of the grain at room temperature 58% (0.27×10^{-4} S.cm⁻¹) higher than the conventionally sintered ceramic. Finally, the electrical response of the $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ceramic revealed 4 orders of magnitude jump in resistivity with increasing temperature identified as the PTCR effect (positive resistivity coefficient), reported for the first time.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Demanda global por baterias segundo aplicação e região (maiores consumidores).	17
Figura 1.2: Representação esquemática de um tipo de bateria de estado sólido com o ânodo de lítio ou sódio metálicos.....	19
Figura 2.1: (a) Defeito <i>Schottky</i> na estrutura do NaCl e (b) defeito <i>Frenkel</i> na estrutura do AgCl.	25
Figura 2.2: Ilustração das estruturas (a) cúbica e (b) tetragonal do LLTO.	27
Figura 2.3: Ilustração gráfica dos sítios A e 3c (gargalo) na perovskita LLTO.	28
Figura 2.4: Representação dos gargalos para migração dos Li^+	28
Figura 2.5: Estrutura do titanato de sódio: a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Esferas vermelhas representam O; esferas douradas representam Na e esferas azuis dentro dos octaedros representam Ti.	31
Figura 2.6: Polarização P em função do tempo em um dielétrico após a aplicação de um potencial elétrico constante a partir do instante $t = 0$	37
Figura 2.7: (a) Plano complexo da permissividade dielétrica; (b) partes real e imaginária da permissividade em função da frequência.....	38
Figura 2.8: Representação do modelo <i>brick-layer</i>	41
Figura 2.9: Diagrama Cole-Cole simulando o espectro de impedância de dois elementos RC-paralelo conectados em série.	42
Figura 3.1: Fluxograma do método de síntese para obtenção dos pós $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$	46
Figura 3.2: Fluxograma do método de síntese para obtenção dos pós $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	47
Figura 3.3: Ilustração do aparato experimental para sinterização a laser.	49
Figura 3.4: Curva exemplificando uma rampa de densidade de potência em função do tempo do processo de sinterização a laser.	50
Figura 3.5: Diagrama ilustrativo da geração de raios X.	51
Figura 3.6: Representação ilustrativa da lei de Bragg.	52
Figura 3.7: Diagrama mostrando a troca de energia durante o processo de espalhamento Raman.	57
Figura 4.1: Difratoograma de raios X dos pós $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ tratados termicamente a 550 °C por 4 h e do pó calcinado a 800 °C por 2 h.	61

Figura 4.2: Padrão de difração de raios X e refinamento Rietveld das cerâmicas LLTO sinterizadas (a) convencionalmente a 1050 °C/2 h, e (b) a laser a 1,2 W/mm ² por 30 segundos.	62
Figura 4.3: Espectro Raman das cerâmicas LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser.	63
Figura 4.4: MEV da (a, c) superfície e (b, d) fratura das cerâmicas LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser.	64
Figura 4.5: Permissividade dielétrica, partes real (ϵ') e imaginária (ϵ''), das cerâmicas LLTO sinterizadas (a) convencionalmente e (b) a laser.	65
Figura 4.6: Espectros de impedância no formalismo de resistividade das cerâmicas LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser em (a) -103 °C e -73 °C (detalhe), (b) -23 °C e (c) 27 °C.	67
Figura 4.7: Gráfico do tipo Arrhenius para condutividade do grão e CG das cerâmicas de LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser.	68
Figura 4.8: DTA/TG dos pós NTO pré-calcinados a 500 °C/5 h.	71
Figura 4.9: Difratomogramas de raios X dos pós NTO tratados termicamente a 500 °C/5 h e 600 °C por 2 h, e das cerâmicas sinterizadas em forno convencional a 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 2 h. Os picos foram indexados de acordo com o padrão ICSD 15463 – Na ₂ Ti ₃ O ₇ (T3). ..	72
Figura 4.10: Refinamento Rietveld dos difratogramas das cerâmicas T3 sinterizadas convencionalmente a (a) 900 °C, (b) 1000 °C e (c) 1050 °C por 2 h. Os círculos vermelhos são os dados experimentais; a linha preta representa o difratograma refinado; a linha azul é a diferença entre os dados experimentais e refinados e os traços verdes representam as posições das reflexões das fases T3 (acima) e T6 (abaixo).	74
Figura 4.11: Imagens de MEV da (a) superfície e (b) fratura (seção transversal), (c) espectro de EDS e mapeamento elementar do (d) Na e (e) Ti da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente a 1050 °C/2 h.	76
Figura 4.12: (a) Constante dielétrica ϵ' e (b) perda dielétrica $\tan\delta$ da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.	77
Figura 4.13: Espectro de resistividade complexa da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente a 1050 °C/2 h medido em várias temperaturas. Em detalhe são apresentados os espectros de menor resistividade.	78
Figura 4.14: Resistividade complexa da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente a 1050 °C/2 h medida em (a) 40 °C, (b) 100 °C, (c) 140 °C e (d) 240 °C. Os círculos vazados são os pontos experimentais, os círculos cheios representam o logaritmo de base dez da frequência (cujos valores são representados pelos números), as linhas pontilhadas e a linha azul	

representam os ajustes teóricos baseados no modelo do circuito equivalente para as regiões de grão, contorno de grão e da curva experimental completa.	79
Figura 4.15: (a) Dependência da resistividade do grão e contorno de grão, e (b) da resistividade total com a temperatura da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente a 1050 °C/2 h.	81
Figura 4.16: Condutividade do grão e contorno de grão para a cerâmica de T3 sinterizada em 1050 °C/2 h. A Energia de ativação (E_a) foi determinada pelo coeficiente linear da reta, de acordo com a Equação 2.10.	82
Figura 4.17: Padrão de difração de raio X para as cerâmicas T3 sinterizadas convencionalmente e a laser.	85
Figura 4.18: Refinamento Rietveld da cerâmica T3-Laser.	86
Figura 4.19: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da cerâmica T3-Laser. Regiões de (a) e (b) centro, (c) borda e (d) fratura; (e) espectro EDS e mapeamento elementar do (f) Na e (g) Ti.	88
Figura 4.20: (a) Constante dielétrica ϵ' e (b) perda dielétrica $\tan\delta$ da cerâmica T3-Laser. As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.	89
Figura 4.21: Resistividade complexa em várias temperaturas para a cerâmica T3-Laser.	90
Figura 4.22: Resistividade complexa da cerâmica T3-Laser medida em (a) 40 °C, (b) 100 °C, (c) 140 °C e (d) 240 °C. Os círculos vazados são os pontos experimentais, os círculos cheios representam o logaritmo da frequência (cujos valores são representados pelos números), as linhas pontilhadas e a linha azul representam os ajustes teóricos baseados no modelo do circuito equivalente para as regiões de grão, contorno de grão e da curva experimental completa.	91
Figura 4.23: (a) Dependência da resistividade do grão e contorno de grão, e (b) da resistividade total com a temperatura da cerâmica T3-Laser.	93
Figura 4.24: Condutividade do grão e contorno de grão para a cerâmica T3-Laser. A Energia de ativação (E_a) foi determinada pelo coeficiente linear da reta, de acordo com a Equação 2.10.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Relação entre os formalismos derivados da impedância.	40
Tabela 2.2 - Valores típicos de capacitância e fenômenos correspondentes.	42
Tabela 3.1: Reagentes e dados do fabricante (marca e grau de pureza) utilizados na síntese dos pós cerâmicos $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$	46
Tabela 3.2: Reagentes e dados do fabricante (marca e grau de pureza) utilizados na síntese dos pós cerâmicos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	47
Tabela 3.3: Origem físico-química dos picos das curvas DTA.	55
Tabela 4.1: Parâmetro de rede ($a = 3.869 \text{ \AA}$) e parâmetros de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld das cerâmicas LLTO.	62
Tabela 4.2: Tamanho médio de grãos, condutividade do grão e condutividade do CG em temperatura ambiente para as cerâmicas LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser.	69
Tabela 4.3: Parâmetros de rede e fatores de qualidade obtidos do refinamento Rietveld das cerâmicas T3 sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas.	74
Tabela 4.4: Densidade relativa das cerâmicas T3 sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas.	75
Tabela 4.5: Densidade medida das cerâmicas T3 sinterizadas a laser por diferentes tempos de patamar.	85
Tabela 4.6: Parâmetros de rede e fatores de qualidade obtidos do refinamento Rietveld para a cerâmica T3-Laser.	87

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
1 Introdução e objetivos.....	15
1.1 Considerações iniciais.....	16
1.2 Objetivos	20
2 Revisão bibliográfica.....	22
2.1 Condutores iônicos.....	23
2.2 O titanato de lítio e lantânio.....	26
2.3 O titanato de sódio	30
2.4 Sinterização a laser	35
2.5 Dispersão e modelo de Debye.....	36
2.6 Espectroscopia de impedância	39
3 Materiais e métodos	44
3.1 Síntese	45
3.1.1 Síntese dos pós $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$	45
3.1.2 Síntese dos pós $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	47
3.2 Sinterização	48
3.2.1 Sinterização convencional.....	48
3.2.2 Sinterização a laser	48
3.3 Técnicas de caracterização.....	51
3.3.1 Difractometria de Raios X e refinamento Rietveld	51
3.3.2 Análises térmicas	54
3.3.3 Medida de densidade	55
3.3.4 Espectroscopia Raman	56

3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	57
3.3.6	Espectroscopia de impedância.....	58
4	Resultados e discussões	59
4.1	Estudo da condutividade iônica da cerâmica $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ sinterizada a laser	60
4.1.1	Caracterização (micro)estrutural do titanato de lítio e lantânio	60
4.1.2	Caracterização elétrica do $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$	64
4.1.3	Conclusões da seção	70
4.2	Síntese, sinterização convencional e caracterização elétrica da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	71
4.2.1	Caracterização micro(estrutural) do titanato de sódio	71
4.2.2	Caracterização elétrica do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizado convencionalmente	76
4.2.3	Conclusões da seção	82
4.3	Estudo do efeito PTCR na cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizada a laser	84
4.3.1	Sinterização a laser da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	84
4.3.2	Caracterização (micro)estrutural da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizada a laser	85
4.3.3	Caracterização elétrica do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizada a laser	88
4.3.4	Conclusões da seção	94
5	Conclusões.....	96
6	Sugestões de trabalhos futuros.....	98
7	Referências bibliográficas.....	100
	APÊNDICE	111

Capítulo 1

1 Introdução e objetivos

1.1 Considerações iniciais

O consumo excessivo de combustíveis fósseis tem gerado uma série de problemas naturais, sociais e políticos. O principal problema da utilização desses combustíveis está associado à emissão de gás carbônico durante a queima, o que gera o efeito estufa, causando mudanças climáticas cada vez mais acentuadas, como derretimento das calotas polares e consequente aumento do nível da água dos oceanos, invernos e verões cada vez mais intensos, desertificação de regiões e a poluição do meio ambiente de modo geral, ocasionando graves problemas de saúde [1,2]. Além disso, a queima de combustíveis fósseis tem intensificado fenômenos como as chuvas ácidas e as ilhas de calor. De acordo com a comunidade científica, uma possível solução para esses problemas passa pelo desenvolvimento e utilização de fontes de energia renováveis e limpas como, por exemplo, energia solar, eólica e das marés [1–4]. Embora essas fontes de energia sejam há bastante conhecidas, elas são intermitentes e necessitam de sistemas de armazenamento eficientes para sua efetivação.

Os riscos relacionados ao esgotamento de recursos, a preocupação com o consumo de combustíveis fósseis, com a poluição ambiental e mudanças climáticas, em paralelo ao rápido desenvolvimento da indústria eletrônica e o crescente mercado de veículos híbridos e elétricos, exigem o desenvolvimento de dispositivos portáteis de energia cada vez mais eficientes, leves, seguros, sustentáveis e de baixo custo [2,5]. Elementos eletroquímicos de conversão e armazenamento de energia são um dos tópicos mais apontados para afetar a economia global nos próximos anos e têm gerado uma corrida das grandes empresas e governos [6]. Por exemplo, o governo dos Estados Unidos estabeleceu uma agenda para enfrentar a crise climática e construir uma economia de energia limpa que alcance eletricidade livre de poluição por carbono até 2035 [7].

No início de 2021, a gigante automobilística norte-americana *General Motors* anunciou que pretendia parar de vender modelos movidos a gasolina e diesel até 2035, enquanto a *Audi*, com sede na Alemanha, planeja parar de produzir esses veículos até 2033 [8]. Muitas outras multinacionais automotivas emitiram roteiros semelhantes. A *Tesla* tem investido massivamente tanto no mercado de veículos elétricos como em suas fábricas de baterias (*Gigafactory*) com a promessa de acelerar a transição mundial para a energia sustentável por meio de veículos elétricos e dispositivos de armazenamento de energia cada vez mais acessíveis [9].

Há uma corrida das grandes montadoras pela eletrificação de suas frotas, e a eletrificação da mobilidade pessoal (veículos elétricos) ganhou uma velocidade inimaginável

até poucos anos. Em muitos países os governos irão acelerar essa mudança. Mas mesmo sem novas políticas ou regulamentos, a previsão é a de que metade das vendas globais de veículos de passageiros em 2035 seja de veículos elétricos, de acordo com a consultoria *BloombergNEF* (BNEF) [8]. A demanda por baterias de íon de lítio para alimentar veículos elétricos e armazenamento de energia teve um crescimento exponencial, aumentando de apenas 0,5 gigawatt-hora em 2010 para cerca de 526 gigawatt-hora uma década depois [8], e deve aumentar 14 vezes até 2030, segundo o Fórum Econômico Mundial [4]. A Figura 1.1 apresenta um diagrama da previsão de demanda global por baterias segundo aplicação (mobilidade elétrica, armazenamento de energia e indústria eletrônica) e região (maiores consumidores).

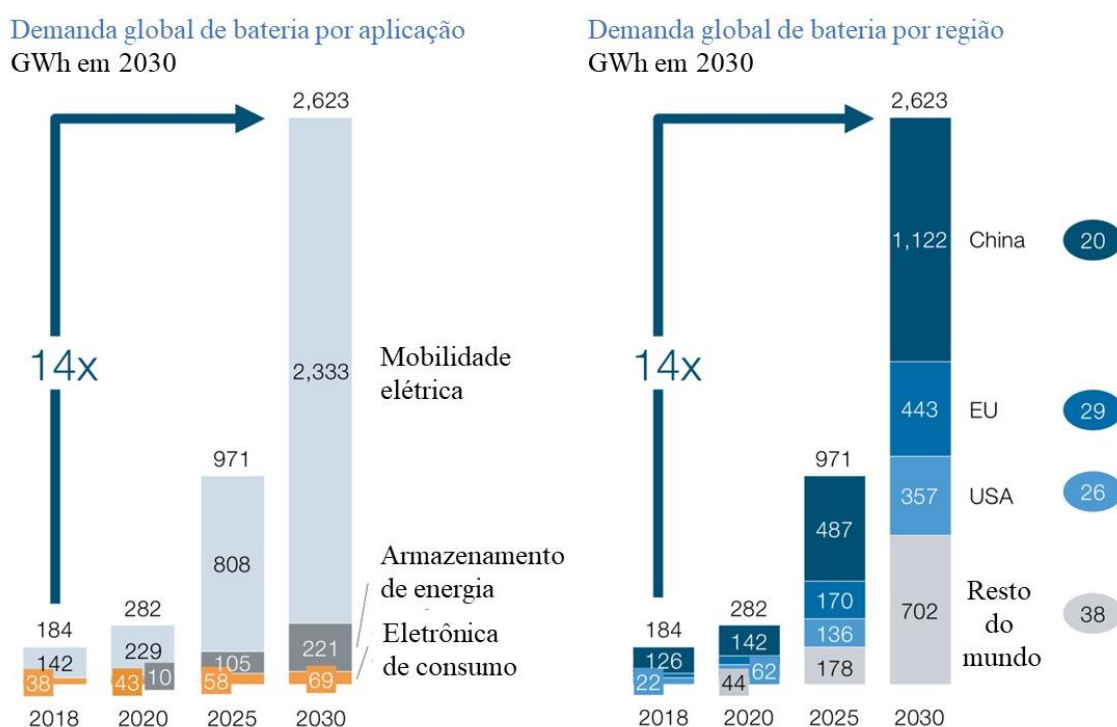


Figura 1.1: Demanda global por baterias segundo aplicação e região (maiores consumidores).
Fonte: Adaptado de WORLD ECONOMIC FORUM [4].

Para atender a essa demanda, muitos esforços vêm sendo despendidos na busca por novos materiais e na otimização dos componentes integrantes das baterias. Bateria é um dispositivo que armazena e converte energia química, contida em seus materiais ativos, em energia elétrica por meio de uma reação eletroquímica de oxidação-redução (redox) [10]. Pode-se classificar as baterias em baterias primárias, que encerram seu ciclo de vida uma vez descarregadas, e baterias secundárias, que podem ser recarregadas inúmeras vezes e reutilizadas. Convencionalmente, uma bateria consiste de uma ou mais células eletroquímicas conectadas em um arranjo apropriado, em série ou paralelo, para fornecer os níveis de corrente

e tensão apropriados. Cada célula contém eletrodos, separador e eletrólito. O eletrólito é uma solução líquida na qual o íon trafega de um eletrodo ao outro durante a carga ou descarga [5].

Nos últimos 10 anos, eletrólitos sólidos têm emergido como materiais de notável interesse científico e comercial para armazenamento de energia elétrica em baterias [11]. Em baterias de íon lítio com eletrólito líquido, o separador é comumente uma folha de polímero permeável ao íon. No caso de baterias do estado sólido, o eletrólito líquido e o separador são substituídos por um condutor iônico que fornece um caminho para os íons, e ao mesmo tempo isola eletronicamente os eletrodos. Baterias de estado sólido (BES) são apontadas como promessa para revolucionar o setor de dispositivos de armazenamento de energia, isso porque elas permitem, em princípio, superar questões de segurança das baterias de lítio convencionais através da substituição de líquidos e componentes orgânicos inflamáveis por eletrólitos sólidos, além de melhorar a estabilidade eletroquímica, alcançar maiores densidades de energia e potência, elevar o tempo de vida, possibilitar a miniaturização e modelagem, e eliminar os problemas associados ao superaquecimento e choques mecânicos que geram explosões [12,13].

Um dos componentes chave para implementar as BES é o eletrólito sólido, que deve atender aos requisitos de alta condutividade iônica ($> 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) em paralelo à negligenciável condutividade eletrônica ($< 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$), ampla janela de voltagem, compatibilidade química com os materiais do cátodo e ânodo, bem como relativamente simples fabricação em larga escala com baixo custo [11,12]. Condutores iônicos de lítio e sódio têm sido apontados como os materiais mais promissores em eletrólitos sólidos e são divididos em três classes que podem se complementar para satisfazer esses requisitos: i) compostos cerâmicos; ii) polímeros orgânicos, e iii) compósitos ou eletrólitos híbridos [11,13]. A Figura 1.2 mostra uma representação esquemática de uma bateria de estado sólido com o ânodo de lítio ou sódio metálicos.

Cerâmicas podem desempenhar um papel importante tanto na melhoria do eletrólito das baterias de íons Li^+ atuais como na viabilização das BES do futuro. A busca por sólidos condutores iônicos que possam competir ou até mesmo superar seus análogos líquidos usados nas baterias atuais tem impulsionado a pesquisa nos últimos anos. Como resultado, uma variedade de materiais condutores de Li^+ e Na^+ são apontados para substituir os atuais eletrólitos líquidos e possibilitar a fabricação de BES com melhor desempenho [11,13,14].

Dentre esses materiais, o óxido de titanato de lítio e lantânio com estrutura perovskita e fórmula química $\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (LLTO) passou a despertar grande interesse por sua elevada condutividade iônica em temperatura ambiente ($\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), comparável àquela de bons eletrólitos líquidos, e tem sido extensivamente estudado visando sua aplicação em BES de lítio

[15–17]. Contudo, os estudos não são conclusivos e uma maior compreensão ainda é necessária. As características estruturais em compostos LLTO dependem principalmente do tratamento térmico e estequiometria [16–18]. Adicionalmente, a estrutura cristalina desempenha um papel fundamental na boa condutividade iônica, mas a simetria atribuída ao LLTO parece ainda ser controversa, sofrendo variação em decorrência da técnica de medida empregada como difração de raios X, difração de nêutrons ou espectroscopia Raman [19–21]. Outro problema relatado quanto a esse material diz respeito à baixa condutividade iônica associada ao contorno de grão, que reduz drasticamente a condutividade total da cerâmica.

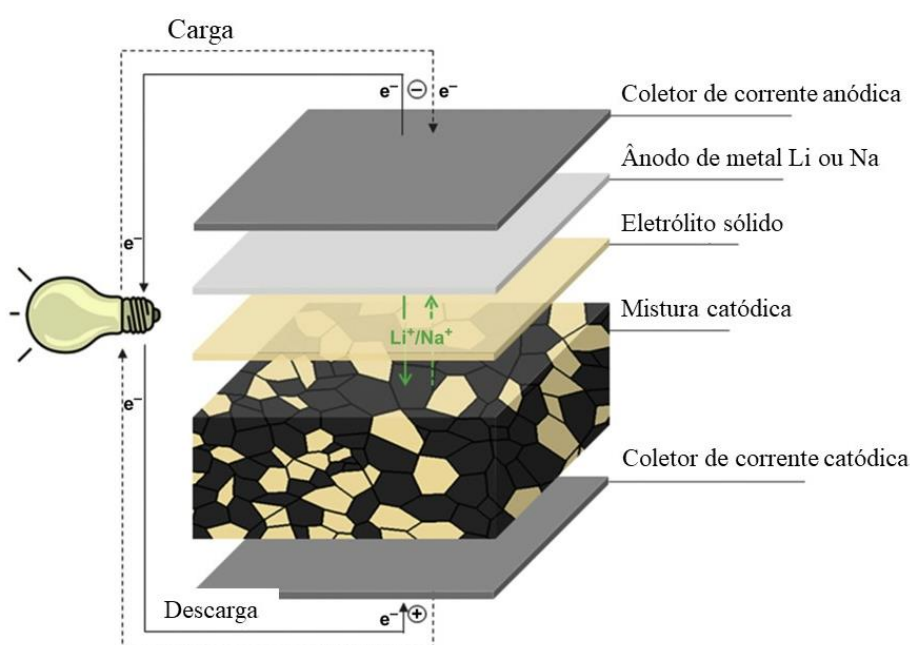


Figura 1.2: Representação esquemática de um tipo de bateria de estado sólido com o ânodo de lítio ou sódio metálicos. Fonte: Adaptado de ARINICHEVA et al. [13].

Atualmente, baterias recarregáveis de lítio têm a mais alta densidade de armazenamento de energia elétrica dentre todos os dispositivos comercializados. No entanto, as fontes de lítio são limitadas e novos elementos têm sido investigados. O sódio é um dos elementos mais abundantes da Terra, possibilitando reduzir os custos das tecnologias que o empregarem, e tem sido apontado como o elemento mais promissor para substituir o lítio como condutor iônico em aplicações de baterias [1].

Nesse sentido, materiais da família $Na_2Ti_nO_{2n+1}$ (NTO), em especial $Na_2Ti_3O_7$ (T3) como elemento constituinte de baterias tem atraído interesse devido à sua boa condutividade, eficiente atividade de armazenamento, elevada ciclabilidade, baixo platô de tensão, baixo custo e não toxicidade [11,22–24]. O titanato de sódio também tem mostrado importantes aplicações na fotocatalise [25,26], bioatividade [27] e sensores de gás [28]. O T3 tem sido produzido por

diferentes rotas, normalmente envolvendo elevadas temperaturas e longos tempos de sinterização [29–31]. Além disso, notam-se dificuldades na produção de cerâmicas densas, frequentemente obtidas densidades relativas abaixo de 80%, e na obtenção de fase única desse material, sendo normalmente relatado a coexistência das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e TiO_2 [24,28,32–34].

De modo geral, a produção dessas cerâmicas, tanto LLTO como NTO, tem sido feita pela rota de reação do estado sólido, que requer várias horas e elevadas temperaturas. Altas temperaturas por longos tempos de processamento podem causar perda de Li e Na, variação na estequiometria e prejudicar a condutividade iônica. Uma rota de síntese química é uma alternativa para reduzir a temperatura e tempo de processamento, possibilitando a produção de pós de tamanho nano/submicrométrico altamente reativos. Em especial, a rota dos precursores poliméricos modificada tem sido empregada com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos, com alto controle da estequiometria e homogeneidade cristalina [35–39]. Esse método de síntese apresenta uma série de vantagens em comparação a outros métodos, como redução das temperaturas e tempos de produção, reagentes de baixo custo, não necessidade de atmosferas especiais, vácuo ou aparelhagem sofisticada, tornando sua implantação de baixo custo.

Outra forma de reduzir os parâmetros de processamento e melhorar as propriedades elétricas é pela utilização de um novo método de processamento que emprega um laser de CO_2 como principal fonte de aquecimento durante a sinterização. O uso do laser como ferramenta no processamento de materiais cresceu substancialmente nas últimas décadas, possibilitando procedimentos mais rápidos, precisos e com menor risco de contaminação por cadinhos ou fornos. Nos últimos anos, uma importante aplicação da tecnologia laser tem sido no tratamento térmico de superfícies e sinterização de corpos cerâmicos [35,36,40–49]. Resultados recentes apresentados na literatura mostraram a viabilidade deste método na sinterização de cerâmicas possibilitando elevada densidade, boa homogeneidade microestrutural, ausência de danos microestruturas e elevada rapidez no processamento [35,42,44–46,49].

1.2 Objetivos

Nesta tese, objetivou-se a síntese, sinterização e a caracterização elétrica de cerâmicas dos condutores iônicos $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, visando sua aplicação em baterias de estado sólido.

Especificamente, visou-se:

1. Definir condições ideais para a síntese pelo método dos precursores poliméricos modificados do $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ e do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$;
2. Sinterizar cerâmicas dos dois compostos estudados pelo método convencional e a laser;
3. Realizar caracterizações físicas das cerâmicas;
4. Realizar um estudo comparativo das propriedades elétricas das cerâmicas sinterizadas convencionalmente e a laser, tanto para o $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ como para o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$;
5. Contribuir para a otimização das propriedades desses materiais visando a seu potencial de aplicação em baterias.

Capítulo 2

2 Revisão bibliográfica

2.1 Condutores iônicos

A condutividade iônica pode ser entendida como a migração de íons na estrutura cristalina, sendo esses íons os portadores de carga elétrica. A condutividade iônica passa a ganhar destaque principalmente em materiais isolantes ou dielétricos que, por apresentarem uma banda de energia proibida larga [50], não apresentam uma quantidade de elétrons livres apreciável.

Em sólidos iônicos perfeitos, os íons estão presos em seus sítios na rede. Eles vibram continuamente em frequências do infravermelho, mas raramente possui energia térmica suficiente para escapar de seus sítios. Se eles forem capazes de escapar e mover-se em sítios adjacente, tem-se o requisito de condução iônica, também referido como migração iônica ou difusão. Condução iônica é comum em altas temperaturas, principalmente se defeitos cristalinos estão envolvidos. Para condução iônica ocorrer, um requisito mínimo é que ou alguns sítios estejam vagos ou que alguns íons estejam em sítios intersticiais [51].

Em contraste a muitos sólidos iônicos, há um pequeno grupo de sólidos chamados eletrólitos sólidos, rápidos condutores iônicos e condutores superiônicos, em que um conjunto de íons pode se mover facilmente. Tais materiais frequentemente têm estruturas cristalinas especiais com túneis abertos ou camadas através das quais íons podem se mover [50,51].

Os principais fatores que contribuem para a mobilidade iônica são [50,52]:

- Tamanho: íons pequenos se movem com mais facilidade que íons grandes;
- Carga: um íon altamente carregado polariza e é polarizado por íons de carga oposta à medida que passa por eles. Isso aumenta a energia de ativação para migração, reduzindo a sua mobilidade;
- Geometria da rede cristalina: algumas estruturas contêm canais que facilitam o movimento dos íons;
- Quantidade de defeitos presentes: um número considerável de vacâncias e íons intersticiais pode contribuir com a condutividade iônica.

Para compreender a condutividade iônica, é importante analisar o conceito mais geral de difusão em sólidos, de modo que se passa a descrever esse conceito conforme apresentado por Richard Tilley [53].

Difusão é uma descrição da forma em que átomos, íons ou moléculas fluem através de um meio. A difusão é quantificada medindo a concentração das espécies difusoras em diferentes distâncias a partir do ponto de liberação após um determinado tempo decorrido a uma

temperatura precisa. O grau de difusão é representado por um coeficiente de difusão, que é extraído do resultado concentração-distância pela solução de uma das duas equações de difusão.

A primeira lei de Fick para difusão em uma dimensão, ao longo de x , é:

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (2.1)$$

e a segunda lei de Fick da difusão, conhecida mais comumente como equação da difusão, é:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (2.2)$$

nessas equações, J é o fluxo das espécies difusoras, com unidade de quantidade de substância por unidade de área e por unidade de tempo, c é a concentração das espécies difusoras, com unidade de quantidade de substância por unidade de volume, e D é o coeficiente de difusão ou difusividade, com unidades de metros quadrados por segundo.

Há duas considerações primordiais quando se discute difusão em sólidos: a estrutura da matriz em que ocorre a difusão e os defeitos presentes. Em um sólido cristalino, a difusão é mediada pelo defeito presente, e a velocidade de difusão irá variar significativamente se o tipo de defeito presente variar. Isso ocorre porque a difusão envolve o movimento de uma espécie de uma posição estável através de algum tipo de posição menos estável para outra posição estável. O modelo mais simples e básico para difusão de átomos através do grão de um sólido considera que eles se movem por uma série de saltos aleatórios, devido ao fato de que todos os átomos estão sendo continuamente empurrados por energia térmica. O caminho seguido é chamado de caminhada aleatória.

A difusão em cristais reais depende da população de defeitos pontuais, como vacâncias e interstícios. No primeiro caso (defeito *Schottky*), átomos podem saltar de um sítio normal para uma vacância vizinha e assim mover-se gradualmente através do cristal. O movimento de um átomo em difusão em um sítio vago corresponde ao movimento de uma vacância na outra direção. Na prática, em problemas em que a difusão de vacância ocorre, é conveniente ignorar o movimento dos átomos e focar na difusão das vacâncias como se elas fossem partículas reais. Esse processo é referido como difusão de vacância ou difusão por vacância. O caminho que o átomo em difusão toma irá depender da estrutura do cristal. No segundo caso (defeito *Frenkel*), átomos podem migrar dos seus sítios para sítios intersticiais que são normalmente vazios. Esse processo é chamado de difusão intersticial. Exemplos comuns de cristais que apresentam defeitos do tipo *Schottky* e *Frenkel* são o NaCl e o AgCl, respectivamente, esquematizados na Figura 2.1.

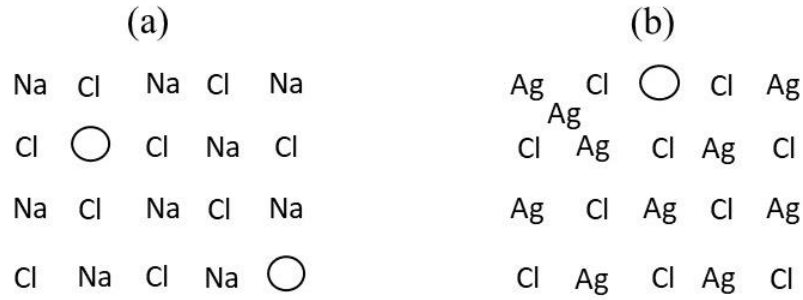


Figura 2.1: (a) Defeito *Schottky* na estrutura do NaCl e (b) defeito *Frenkel* na estrutura do AgCl.
Fonte: Adaptada de WEST [51].

O coeficiente de difusão varia com a temperatura, geralmente expresso em termos da equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.3)$$

em que R é a constante dos gases, T é a temperatura (K), e D_0 é uma constante referida como fator pré-exponencial que depende da concentração de defeitos presente, E_a é a energia de ativação da difusão e D é a medida do coeficiente de difusão.

A mobilidade μ do íon é definida como a velocidade quando o valor do campo elétrico aplicado é unitário, de modo que:

$$\mu = \left(\frac{\nu Zea^2}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{kT}\right), \quad (2.4)$$

em que a é a distância do salto, Ze a carga dos íons, ν é a frequência de tentativas para um salto e Δg_m é a altura da barreira a ser superada durante a migração de uma posição estável a outra.

A condutividade iônica trata especificamente da difusão de íons e pode ser descrita como:

$$\sigma = cZe\mu. \quad (2.5)$$

Substituindo a equação 2.4 em 2.5, temos:

$$\sigma = \left(\frac{\gamma c \nu a^2 (Ze)^2}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{kT}\right), \quad (2.6)$$

em que γ é o fator geométrico inserido para levar em conta diferentes geometrias de difusão.

A altura da barreira em termos de energia é frequentemente dividida da seguinte forma:

$$\Delta g_m = \Delta h_m - T\Delta s_m, \quad (2.7)$$

e o termo de entropia $\left(\exp\left(\frac{T\Delta s_m}{kT}\right)\right)$ é incluído no fator geométrico para dar

$$\sigma = \left(\frac{\gamma c \nu a^2 (Ze)^2}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{kT}\right), \quad (2.8)$$

em que Δh_m é a entalpia de migração. Essa equação apresenta um comportamento do tipo Arrhenius:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{\Delta h_m}{kT}\right), \quad (2.9)$$

em que A é uma constante. Essa equação é frequentemente escrita em termos mais gerais como:

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.10)$$

em que σ_o é um fator pré-exponencial e E_a é a energia de ativação determinada pelo coeficiente angular da reta no gráfico $\ln \sigma$ versus $1/T$.

2.2 O titanato de lítio e lantânio

O titanato de lítio e lantânio, $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO), na forma cerâmica tem atraído bastante atenção devido a sua alta condutividade iônica de cerca de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ em temperatura ambiente [54]. Esse composto tem sido estudado por anos quanto a sua estrutura cristalina, mecanismos de condução e potenciais aplicações. A estrutura cristalina do LLTO ainda é bastante controversa na literatura e sua dependência com a composição (razão Li/La), substituições nos sítios A, B ou ambos, com as condições de síntese, sinterização e pressão externa têm sido extensivamente estudadas por diversas técnicas teóricas e experimentais [55]. De fato, dependendo da quantidade de vacâncias na rede e do método de síntese é possível haver cristalização nas fases cúbica [54,56–60], tetragonal [55,56], hexagonal [60] e ortorrômbica [61] do tipo perovskita distorcidas.

O primeiro estudo mostrando a alta condutividade do LLTO foi reportado por Inaguma et al. [54], em 1993. Desde então, o LLTO tem atraído muito interesse de grupos de pesquisa em todo o mundo devido ao seu potencial de aplicação em vários dispositivos eletroquímicos como, por exemplo, baterias de lítio de estado sólido, supercapacitores e sensores eletroquímicos [62].

O $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ com $0,04 < x < 0,16$ tem estrutura do tipo perovskita (ABO_3), como ilustrado na Figura 2.2. A rede cristalina é formada por camadas com sítios La1, B, e La2 em repetição. A camada de sítio La1 é referida como rica em La, enquanto a camada de sítio La2 apresenta maior quantidade de vacâncias e Li^+ , sendo referida como camada pobre em La (ou rica em Li) [17,55]. Diferentes razões Li/La (valores de x) correspondem a diferentes parâmetros de rede e tipos de estrutura cristalina. O intervalo de $0,04 < x < 0,16$ indica a formação de estruturas cristalinas do tipo perovskita estáveis com o La^{3+} desempenhando o papel de estabilizador da estrutura e os íons Li^+ sendo os portadores de carga para condução [17].

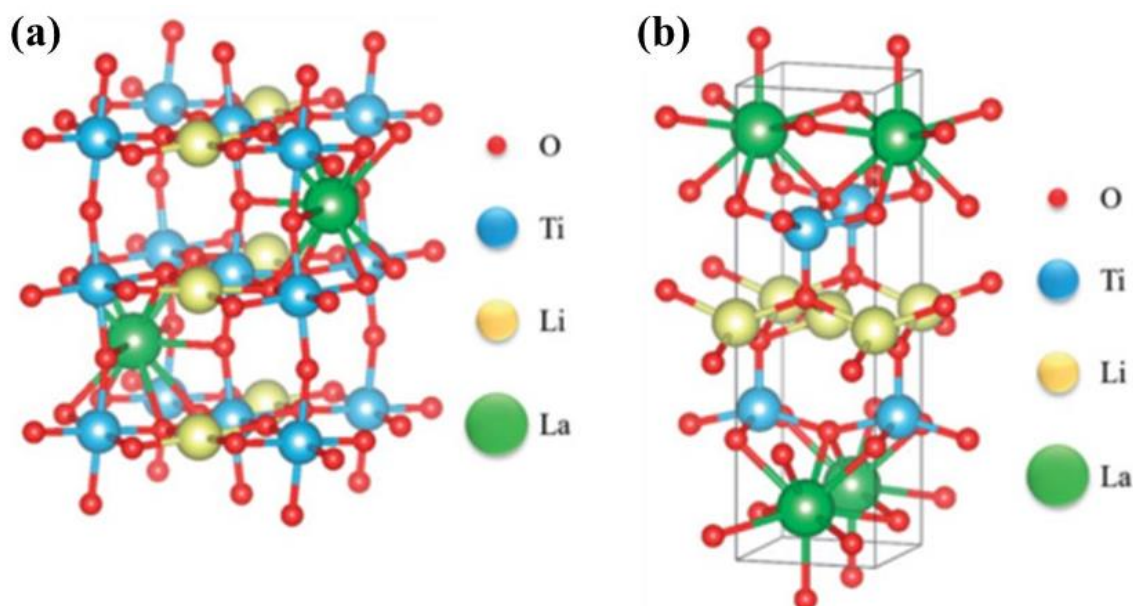


Figura 2.2: Ilustração das estruturas (a) cúbica e (b) tetragonal do LLTO.
Fonte: SUN et al. [17].

A Figura 2.3 representa no plano a estrutura cristalina do LLTO, da qual o mecanismo de transporte iônico pode ser explicado considerando os canais existentes na estrutura. Muitos trabalhos relatam a estrutura perovskita do LLTO composta por íons de Li^+ e La^{3+} ocupando o sítio A, o qual é cercado por 12 íons de oxigênio, enquanto os íons de Ti^{4+} ocupam o sítio B no centro do octaedro formado por 6 íons de oxigênio [56,58,63]. A alta condutividade iônica do LLTO é muitas vezes atribuída à vacância no sítio A causada pela substituição de La por Li. Nessa estrutura, os íons de Li^+ difundem na estrutura através do mecanismo de vacância, cruzando estreitamentos formados por quatro íons de oxigênio até a outra vacância adjacente (Figura 2.4). Os octaedros TiO_6 possuem diferentes distorções resultando em uma distribuição não uniforme das dimensões dos gargalos na estrutura cristalina e consequentemente uma distribuição de barreiras de potencial para difusão [17,63].

No entanto, análise de difração de nêutrons possibilitou a determinação do Li^+ na posição 18d [60]. A estrutura simplificada corresponde à estrutura de perovskita cúbica ABO_3 , em que os átomos de Ti ocupam os cantos de um cubo, os átomos de oxigênio estão no meio das bordas e os íons La^{3+} (ou vacâncias La^{3+}) estão no centro geométrico do cubo. A posição ocupada por Li corresponde ao centro de cada face. Como existem 0,5 átomos de Li por unidade de fórmula (ou seja, por célula unitária pseudo-cúbica), o fator de ocupação de Li é de apenas 1/6. Para essa estrutura, é sugerido um mecanismo de difusão de Li^+ através do sólido no qual os cinco sextos desocupados das posições 18d e metade das posições 6a (a metade restante sendo ocupada por átomos de La) constituem o caminho para o salto de Li. Os cátions Li

residem em posições 18d, mas o mecanismo de condução parece envolver vacâncias A, nas quais os íons Li podem saltar, evitando as subcélulas perovskita que contêm cátions La [60].

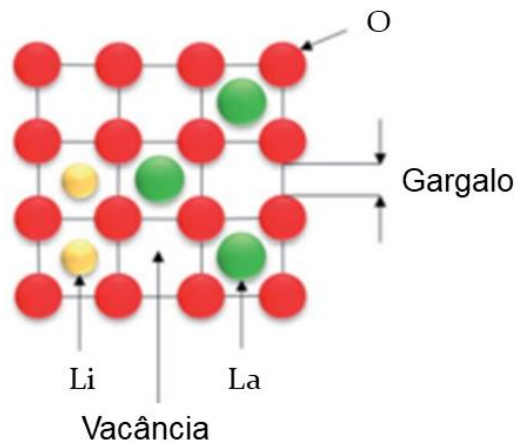


Figura 2.3: Ilustração gráfica dos sítios A e 3c (gargalo) na perovskita LLTO.
Fonte: SUN et al. [17].

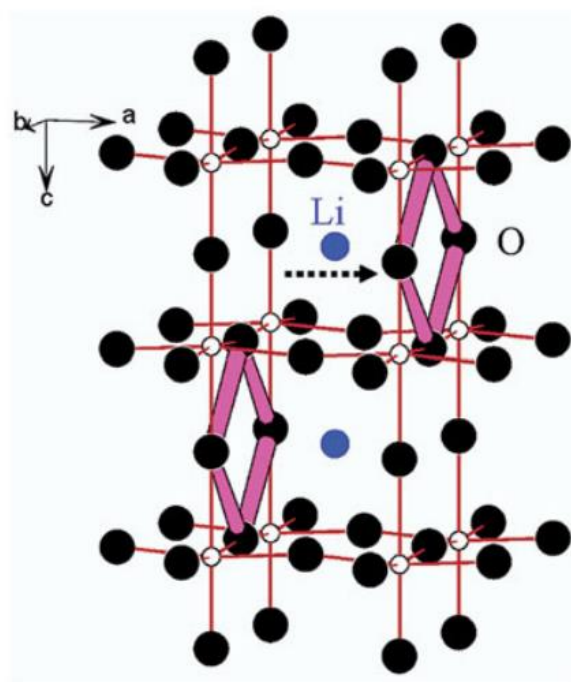


Figura 2.4: Representação dos gargalos para migração dos Li^+ .
Fonte: SUN et al. [17].

Harada et al. [58] realizaram estudos experimentais relatando a importância da configuração atômica ordenada de íons e vacâncias do sítio A para a energia de ativação do Li^+ e da condutividade iônica. Segundo os autores, o arranjo atômico ordenado aumenta a energia de ativação para migração de Li^+ , dificultando a difusão. Os autores propuseram uma equação para descrever a relação entre o parâmetro de ordem e a configuração atômica da fase cristalina:

$$S = \frac{R(La_{rich}) - R(dis)}{1 - R(dis)}, \quad (2.11)$$

em que $R(dis)$ representa a estrutura desordenada e $R(La_{rich})$ descreve íons La ocupando os sítios A em uma estrutura com camada rica em La^{3+} . O valor do parâmetro de ordem S varia de 0 a 1, com 0 definindo uma estrutura completamente desordenada e com difusão iônica isotrópica; e 1 representando camadas completamente ocupadas por La^{3+} e com migração de Li^+ altamente anisotrópica. A mais alta condutividade encontra-se para o valor de S entre 0,0 - 0,2 em 25 °C [17].

De acordo com Sun et al. [17], três fatores estruturais controlam a condutividade do LLTO. Esses fatores dizem respeito ao ordenamento do sítio A, à concentração de vacâncias no sítio A, e aos parâmetros de rede. Grande concentração de vacâncias no sítio A devido à falta de La resulta em mais espaço livre para migração de Li^+ . Além disso, largos parâmetros de rede fornecem largos tamanhos de gargalos, favorecendo a passagem do Li^+ , diminuindo a energia de ativação da migração.

Ban e Choi [64] analisaram o efeito da temperatura de sinterização na condutividade do contorno de grão para $Li_{0,57}La_xTiO_3$ com $x = 0,30$ e $0,35$ e constataram que à medida que a temperatura aumenta, o conteúdo de Li diminui devido à evaporação durante a sinterização. Para evitar perda de estequiometria, os autores envolveram as cerâmicas a verde com o pó calcinado e as colocaram em bandejas de alumina cobertos com tampa também de alumina durante a sinterização. Apesar do esforço, os autores relataram que a perda de lítio por evaporação é notável. Para ambas cerâmicas os autores obtiveram densidade relativa de 99% acima de 1200 °C para $x = 0,30$ e acima de 1250 °C para $x = 0,35$.

Geng et al. [16] empregaram o método sol-gel para sintetizar o LLTO e realizaram um estudo comparativo da cerâmica sinterizada por micro-ondas e convencionalmente em forno elétrico. A cerâmica sinterizada convencionalmente apresentou estrutura tetragonal, grupo espacial P4/mmm. Por outro lado, a cerâmica sinterizada por micro-ondas apresentou uma simetria cúbica, grupo espacial Pm3m. Essa diferença na estrutura foi explicada pela diferença na quantidade de Li. Medidas de espectroscopia de impedância revelaram um comportamento do tipo Arrhenius com mesma energia de ativação para ambas as cerâmicas, sinterizada por micro-ondas ($0,35 \pm 0,01$ eV) e convencionalmente ($0,36 \pm 0,02$ eV). Contudo, a condutividade da cerâmica sinterizada por micro-ondas foi duas ordens de grandeza abaixo da cerâmica convencional. Segundo os autores, a condução é fortemente influenciada pelo contorno de grão, que por sua vez depende fortemente da técnica de processamento e da microestrutura resultante. Desse modo, a maior condutividade do contorno de grão da cerâmica convencional foi atribuída

ao maior tamanho de grãos, o que reduz a densidade de contornos e, conseqüentemente, a resistência oferecida por eles à passagem do Li^+ .

Muitos trabalhos experimentais têm relatado a baixa condutividade do contorno de grão, o que reduz a condutividade total do LLTO, constituindo um desafio a ser superado para se conseguir empregar esse material como eletrólito sólido [16,54,64]. Desse modo, é pertinente um estudo da condutividade do LLTO produzido por novo método de sinterização como a sinterização a laser.

2.3 O titanato de sódio

Os titanatos constituem um vasto grupo de compostos inorgânicos de diferentes composições e simetrias. Os titanatos monoclinicos com composição $\text{M}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, em que M é um metal alcalino e n varia entre 2 e 8, têm se mostrado materiais promissores em diversas aplicações tecnológicas, como baterias recarregáveis [1,24,65], fotocatalise [25,26,66] e sensores de gás [28]. Esses titanatos são formados por octaedros TiO_6 distorcidos, agrupados em paralelo pelas arestas, dando origem a tiras que se conectam pelos vértices [67]. Para os titanatos com $n \leq 5$, o número de octaedros em cada tira é igual a n . Para $n > 5$, esse número é igual a $n/2$ quando n é par. Para n igual a sete, existem tiras com três e quatro octaedros na célula unitária [68]. As tiras são interligadas umas às outras pelo oxigênio no vértice dos octaedros localizados em uma das extremidades, dando origem a uma estrutura na forma de degraus, como ilustrado na Figura 2.5. Essa estrutura se repete em zigue-zague dando origem às camadas. No hexatitanato de sódio todos os átomos de oxigênio são coordenados por pelo menos dois átomos de titânio, de modo que as lamelas adjacentes dão origem a uma estrutura do tipo túnel [67].

Os titanatos $\text{N}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ são compostos por estruturas em camadas construídas a partir de três octaedros TiO_6 que compartilham duas arestas ao longo de uma linha acima e abaixo, resultando em camadas $(\text{Ti}_3\text{O}_7)^{2-}$. Dentro dessas camadas, há dois sítios diferentes para Na^+ . O Na^+ forma ligações iônicas com o octaedro, enquanto as camadas internas de octaedro TiO_6 têm fortes ligações covalentes [23].

Exemplos desses titanatos lamelares são o trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (T3) e o hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (T6), representados na Figura 2.5. Suas camadas são empilhadas ao longo da direção [100] ou [001], com os íons metálicos ocupando a região interlamelar. O T3 apresenta estrutura aberta com os dois oxigênios localizados nos vértices opostos da tira, possuindo apenas um átomo de titânio como primeiro vizinho. Esse composto

crystaliza em uma estrutura monoclnica, grupo espacial $P2_1/m$. Os átomos de titânio e oxigênio formam blocos em zigue-zague de seis octaedros TiO_6 fortemente distorcidos que compartilham arestas em comum e com distâncias médias Ti-O de 1,98 Å [69]. Os parâmetros de rede da célula unitária apresentam as seguintes dimensões: $a = 8,5719$, $b = 3,8040$, $c = 9,1359$ Å, $\beta = 101,57^\circ$, conforme descrito por Andersson [70].

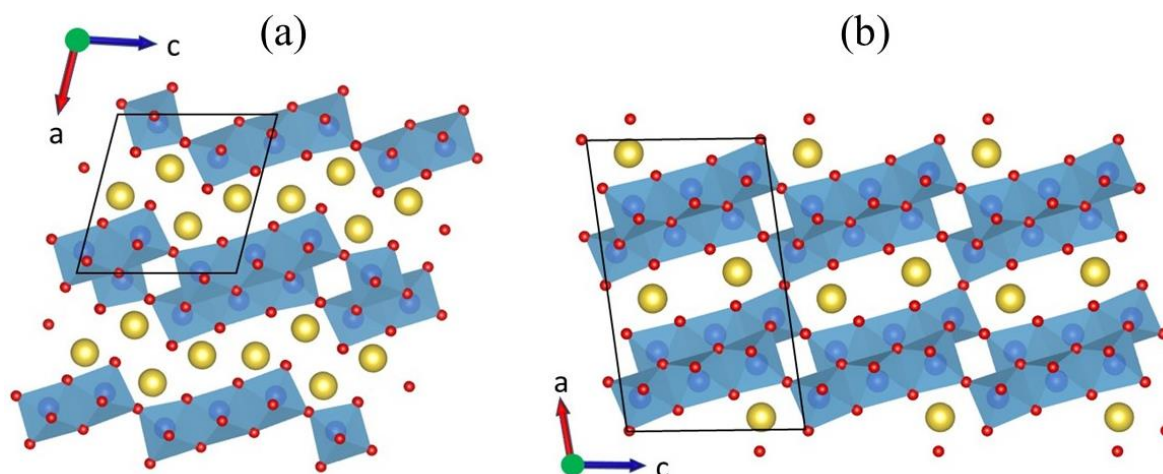


Figura 2.5: Estrutura do titanato de sódio: a) $Na_2Ti_3O_7$ e b) $Na_2Ti_6O_{13}$. Esferas vermelhas representam O; esferas douradas representam Na e esferas azuis dentro dos octaedros representam Ti.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Já o T6 cristaliza na fase monoclnica, grupo espacial $C2/m$, com parâmetros de rede $a = 15,131$, $b = 3,745$, $c = 9,159$ Å, $\beta = 99,30^\circ$. Sua estrutura é composta por átomos de titânio e oxigênio que cercam o íon metálico. Cada titânio tem seis oxigênios vizinhos nos cantos de um octaedro distorcido (Figura 2.5b). Os octaedros, em grupos lineares de três, compartilham arestas em um mesmo nível. Cada um é unido acima e abaixo a grupos semelhantes por compartilhamento de bordas e forma uma tira em zigue-zague que se estende na direção y . A estrutura do T6 consiste dessas tiras compartilhando os cantos terminais com idênticas tiras, resultando em uma estrutura de túneis fechados, ou linhas contínuas de posições intersticiais, em que os íons sódio estão situados [71].

Os compostos T3 e T6 têm sido produzidos por diferentes rotas de síntese e caracterizados de diferentes formas visando aplicações diversas. Nesta tese foi estudado o trititanato de sódio (T3), de modo que a sequência desta seção tratará especificamente dessa composição.

Sauvet et al. [29] sintetizaram o T3 pelo método sol-gel, calcinando os pós no intervalo de 500 °C a 1100 °C variando o tempo de patamar de 4 h a 16 h, com uma taxa de aquecimento de 4 °C/min e sinterizando as pastilhas até 1100 °C por diferentes tempos, visando a obtenção

de fase única dessas cerâmicas. Segundo os autores, o T3 é amorfo quando sintetizado abaixo de 600 °C, ocorrendo a cristalização em temperaturas acima de 800 °C. A partir de 1100 °C estabiliza uma segunda fase, a T6, que aumenta de quantidade com o aumento do tempo de sinterização, sendo: T3/T6 = 80/20% para 4 h de patamar e 70/30% para 6 h). Os autores realizaram análises de dilatometria das cerâmicas calcinadas a 700 °C e relataram a necessidade de sinterizar em 1100 °C por 1 h para obter uma densidade relativa entre 85% e 90%. Ramires et al. [28] sintetizaram ambas as fases T3 e T6 também pelo método sol-gel, sinterizando o pó amorfo em 1000 °C por 16 h. Nesse estudo, os autores não conseguiram fase única e ambas as amostras apresentaram uma mistura de duas fases, T3/T6 e T6/TiO₂.

Dynarowska et al. [30] sintetizaram o T3 por reação do estado sólido, misturando Na₂CO₃ e TiO₂ num sistema de moinho de bolas planetário, aquecendo a mistura em 110 °C por 24 h para eliminação da água e finalmente calcinando a 800 °C por 40 h. Os autores destacaram que a propriedade elétrica em baixa temperatura depende da história térmica da amostra sob a qual a medida é realizada. Pelo refinamento das medidas de difração de raios X, realizadas no intervalo de temperaturas de 30 °C a 600 °C, foi observado fase majoritária T3 (P21/m) e fase secundária T6 (C2/m), sem que houvesse variação significativa na proporção dessas fases com o aquecimento/resfriamento e atmosfera (ar ou nitrogênio). Após o aquecimento, observou-se um aumento linear no parâmetro de rede *c*, e no volume da célula. No resfriamento, as mudanças em ambos os parâmetros seguiram aquelas obtidas no aquecimento. Também não houve mudança visível no parâmetro de rede e no volume da célula unitária em resposta a mudanças na atmosfera de processamento. Estas observações levaram os autores a concluir que tais mudanças não estão associadas com absorção de água, mas sim com a expansão térmica.

Mohamed et al. [72] analisaram as contribuições da velocidade e tempo de moagem na formação das fases, cristalinidade, pureza e morfologia do T3 produzido pelo método “mecanoquímico” (reação do estado sólido) após calcinação a 800 °C. Foi observado a formação de fase majoritária T6 quando a amostra foi preparada a uma velocidade de moagem de 200 rpm, e a formação de fase majoritária T3 quando a amostra foi preparada a uma velocidade de moagem > 300 rpm. Em ambos os casos, as duas fases T3 e T6 estavam presentes. O pó preparado com baixa velocidade apresentou predominantemente uma morfologia paralelepípedica e à medida que a velocidade aumentou, a morfologia passou para a de bastões. Portanto, foi concluído que elevadas velocidades de moagem favoreceram o crescimento longitudinal dos grãos, com pouca modificação da largura. Quanto ao tempo de moagem, a amostra produzida com velocidade de 200 rpm apresentou predominantemente a fase T6 para

tempos de moagem entre 3 – 20 h; uma fase intermediária não identificada para moagem a 24 h; e a fase T3 após moagem por 48 h. O efeito do tempo de moagem para amostras preparadas com uma velocidade de 800 rpm traduz-se pela observação da mistura da fase majoritária T3 e a fase T6 para o tempo de 1 h, e identificação da fase T3 no espectro Raman entre 3 – 20 h.

Rudola et al. [23] também analisaram a síntese do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ por reação do estado sólido em 650 °C, não identificando a fase cristalina obtida com qualquer padrão de DRX do banco de dados JCPDS. Quando calcinado em 750 °C por 20 h e 40 h, os autores identificaram o padrão da fase T3 (P121), bem como a fase secundária T6 e TiO_2 rutilo. Já Cao et al. [65] identificaram uma estrutura triclinica (P-1), diferentemente da estrutura monoclinica amplamente relatada.

Muitos desses trabalhos explorando T3 visam sua aplicação em eletrodos para dispositivos eletroquímicos, como as baterias de íon sódio. Neste sentido, a morfologia das cerâmicas produzidas, como tamanho de grão, formas, compactação, etc., torna-se bastante importante. Sauvet et al. [29] realizaram análises de MEV dos pós calcinados a 800 °C e 1000 °C por 4 h, identificando agregação de estruturas poligonais interpenetrantes com vários micrômetros de comprimento e cerca de 500 nm de espessura. Partindo dos pós calcinados a 1000 °C por 4 h, as cerâmicas sinterizadas a 1050 °C por 1 h e 10 h revelaram um comportamento típico de sinterização com uma estrutura semelhante à fusão do T3 para o tempo de 1 h, e uma estrutura não homogênea resultante da coalescência de polígonos T3 em largas estruturas para o tempo de 10 h. Ramirez et al. [28] identificou diferentes morfologias, como pequenas esferas de 1 μm de diâmetro, partículas cúbicas de 6 μm de aresta e formas paralelepípedicas de 0,7 a 2 μm de largura e de 2 a 7 μm de comprimento. Dynarowska et al. [30], por meio de imagens de MEV dos pós calcinados, identificaram uma microestrutura bastante porosa, com grãos em formato de bastões de comprimento médio de 3 μm .

Com relação às propriedades elétricas, Sauvet et al. [29] realizaram medidas de espectroscopia de impedância nas cerâmicas T3 e T6/ TiO_2 analisando a dependência da condutividade com diferentes atmosferas. As contribuições de grão e contornos de grão não foram suficientemente separadas para identificar individualmente suas condutividades, de modo que somente a condutividade total foi determinada. As medidas foram realizadas em diferentes atmosferas: oxigênio, ar e argônio. A energia de ativação determinada pelo método de Arrhenius foi de 0,79 eV para o T3 e 0,9 eV para T6/ TiO_2 . Não foi observada variação da condutividade com a pressão parcial de oxigênio no composto T3. Já o composto bifásico T6/ TiO_2 apresentou diferentes inclinações no gráfico de condutividade (tipo Arrhenius) quando submetido à pressão parcial do argônio. Os autores atribuíram essa resposta à presença do TiO_2

cuja condutividade eletrônica contribui em baixas pressões de oxigênio. Em todas as análises realizadas pelos autores, a condutividade do T3 foi superior à do T6/TiO₂ por um fator de 10. Adicionalmente, foi observado pelos autores que a condutividade diminui com o aumento do tempo de patamar durante a sinterização do T3.

Ramirez et al. [28] também realizaram medidas de impedância em diferentes atmosferas. Para a amostra T3/T6, as contribuições de grão e contorno de grão não puderam ser separadas, segundo os autores, devido às frequências características dessas duas regiões serem próximas. A condutividade total em função da temperatura seguiu um comportamento do tipo Arrhenius e a energia de ativação obtida foi de 0,62 eV, menor que a relatada por Sauvet et al. [29]. Nesse diagrama também foi possível observar uma leve influência da pressão parcial no valor da condutividade sob atmosfera de argônio. Tal influência foi apontada como sendo devida à presença de condutividade eletrônica ou iônica de O²⁻ que é dependente da pressão de oxigênio.

Dynarowska et al. [30] realizaram medidas de impedância no intervalo de -40 °C a 650 °C em diferentes atmosferas. A análise pôde ser dividida em dois comportamentos observados em função da temperatura, um de 120 °C – 400 °C e outro de 400 °C – 650 °C, que revelaram energias de ativação levemente diferentes, 0,6 eV e 0,7 eV, respectivamente. Os autores afirmaram que as propriedades elétricas do T3 possuem forte dependência com a história térmica da amostra, bem como da atmosfera usada durante a medida. Em altas temperaturas, a dependência da condutividade com a temperatura segue um comportamento do tipo Arrhenius. No resfriamento abaixo de 100 °C em atmosfera aberta, um significativo desvio desse comportamento é observado e a condutividade aumenta gradativamente em três ordens de grandeza. Nas medidas realizadas sob fluxo de nitrogênio, o aumento da condutividade é menor, mas ainda evidente. Nas medidas realizadas com argônio, os valores de condutividade obtidos durante o primeiro e segundo aquecimentos diferem fortemente.

Embora haja muitos trabalhos explorando o titanato de sódio na estequiometria Na₂Ti₃O₇, ainda são relativamente poucos os que exploram o material cerâmico e sua aplicação como eletrólito sólido para baterias. Pelos trabalhos relatados na literatura, percebe-se uma dificuldade na produção do material com fase única, com boa densidade (> 90%) e com condutividade iônica equiparada aos materiais condutores de lítio. Além disso, ainda há lacunas e algumas controvérsias nos estudos desse sistema, de modo que é pertinente explorá-lo.

2.4 Sinterização a laser

O uso do laser como ferramenta no processamento de materiais cresceu substancialmente nos últimos anos, possibilitando procedimentos mais rápidos, precisos e com menor risco de contaminação por cadinhos ou fornos. Nos últimos anos, algumas das importantes aplicações da tecnologia laser tem sido no tratamento térmico de superfícies e sinterização de corpos cerâmicos [35,36,40–49]. No processo de sinterização a laser de corpos cerâmicos, um laser de CO₂, operando em modo contínuo, é empregado como a principal fonte de aquecimento, uma vez que seu comprimento de onda se situa na faixa de absorção da maioria dos óxidos cerâmicos [39]. Esse método possibilita importantes vantagens, como a rapidez no processamento, a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000 °C/min), a não utilização de cadinhos (diminuindo assim o risco de contaminação) e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão.

Resultados recentes apresentados na literatura mostraram a viabilidade deste método na sinterização de cerâmicas, possibilitando elevada densidade, boa homogeneidade microestrutural, ausência de danos e elevada rapidez no processamento. Além disso, a produção do sistema Bi₄Ge₃O₁₂ por sinterização a laser [42] possibilitou um aumento de 50% na transmissão da luz e uma melhoria nas propriedades de cintilação em comparação à cerâmica sinterizada convencionalmente. Silva e Hernandez [35] empregaram a sinterização a laser para produzir cerâmicas de BaTiO₃, alcançando cerâmicas translúcidas nanoestruturadas com tamanho médio de grão de 400 nm. No sistema Y₂O₃ simples e dopado com Ca, Mn e Zn, conseguiu-se, com exceção da amostra dopada com Mn, emissão radioluminescente em 495 nm [36]. Essa emissão foi atribuída à criação de vacância de oxigênio devido à alta taxa de aquecimento e ultrarrápida taxa de resfriamento (~2000 °C/min) do processo de sinterização a laser. Para cerâmicas SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, Sampaio et al. [46] reportaram transmitância de 40% entre 600 e 800 nm, com emissão em 614 nm típico de Eu³⁺, bem como com emissão em 514 nm, característica de Eu²⁺, mostrando a exitosa redução do Eu mesmo em atmosfera aberta. Essas cerâmicas apresentaram luminescência persistente de alta intensidade visível a olho humano por mais de 45 min. Sinterização a laser também foi eficiente na produção de cerâmicas Y₃Al₅O₁₂ dopadas com diferentes concentrações de Ce³⁺ para aplicações em LEDs brancos [49].

A sinterização a laser também tem sido aplicada na produção de eletrocerâmicas, tais como na produção das cerâmicas ferroelétricas de Ba_{1-x}Ca_xTiO₃, que apresentaram transmitância de 42% em 950 nm e tamanho médio de grão variando de 420 a 600 nm a

dependem da razão Ba/Ca, com densidade relativa superior a 98% [48]. Já as cerâmicas de BaTiO₃:La apresentaram comportamento PTCR (coeficiente positivo de resistividade com a temperatura) com salto de três ordens de grandeza [44]. As cerâmicas de CaCu₃Ti₄O₁₂ [45] e Bi_{2/3}Cu₃Ti₄O₁₂ [73] sinterizadas a laser apresentaram elevada constante dielétrica e com perda dielétrica inferior as amostras sinterizadas convencionalmente.

2.5 Dispersão e modelo de Debye

Um campo elétrico pode interagir com um sólido de duas formas principais: reorientação de defeitos contendo momentos de dipolos elétricos (polarização) e translação de portadores de cargas, como vacâncias, íons intersticiais e elétrons. Consideremos primeiramente a relaxação dielétrica em materiais com uma única constante de tempo e ausência de condutividade. Quando um campo elétrico E é aplicado a um material isolante, a polarização resultante P pode ser dividida em duas partes de acordo com a resposta da constante de tempo [74,75]:

1. Uma polarização quase instantânea devido ao deslocamento de elétrons com relação ao núcleo, que define a constante dielétrica de altas frequências ϵ_∞ relacionada ao índice de refração e dada por:

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{P_\infty}{E\epsilon_0}, \quad (2.12)$$

em que ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m). A constante de tempo desse processo é da ordem de 10^{-16} s e ocorre na região do UV. Vibrações iônicas têm uma constante de tempo que ocorre no infravermelho e também são incluídas como instantâneas.

2. Uma polarização dependente do tempo $P(t)$ devido à orientação de dipolos no campo elétrico. Se o campo permanece ligado por um tempo consideravelmente longo, a polarização total resultante P_s define a constante dielétrica estática dada por:

$$\epsilon_s - 1 = \frac{P_s}{E\epsilon_0}, \quad (2.13)$$

A Figura 2.6 ilustra o comportamento da polarização após a aplicação de um potencial constante $V_o(t)$, aplicado a partir do instante $t = 0$.

Assumindo que $P(t)$ é governado por cinética de primeira ordem, isto é, que haja um único tempo de relaxação τ , a taxa com que P se aproxima de P_s é dado por:

$$\tau \frac{dP(t)}{dt} = P_s - P. \quad (2.14)$$

A solução da equação (2.14) para um campo elétrico periódico $E^*(\omega, t) = E_o e^{i\omega t}$ tem o seguinte aspecto:

$$P^*(\omega, t) = \varepsilon_o \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} E_o e^{i\omega t}, \quad (2.15)$$

em que o asterisco indica que a função é uma grandeza complexa. A partir da equação 2.15 podemos obter a constate dielétrica complexa:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.16)$$

cujas componentes real e imaginária assumem a forma:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.17)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau. \quad (2.18)$$

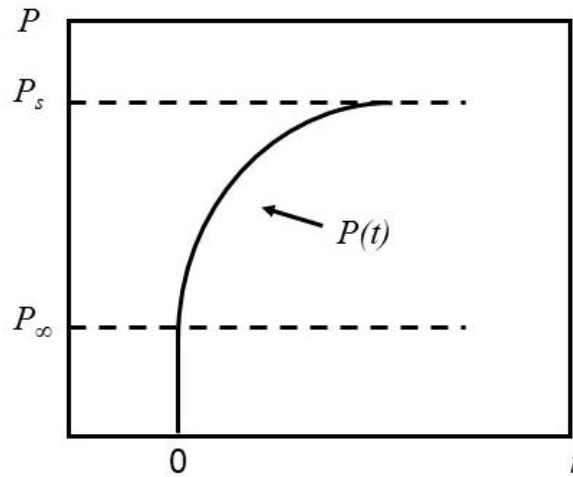


Figura 2.6: Polarização P em função do tempo em um dielétrico após a aplicação de um potencial elétrico constante a partir do instante $t = 0$.

Fonte: Adaptada de BARSOUKOV e MACDONALD [75].

As equações 2.17 e 2.18 são conhecidas como relações de dispersão (ou relaxação) de Debye e têm sido o modelo básico de relaxação dielétrica adotado desde que foi proposto. Nesse modelo, considera-se a reorientação de dipolos não interagentes em um meio puramente viscoso sem força elástica de restauração [38]. A representação gráfica no plano complexo (Figura 2.7) resulta em um semicírculo centrado no ponto $(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2$ no eixo das abscissas e raio $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$.

Contudo, na prática, poucos sistemas obedecem exatamente ao modelo de Debye. Depressão no arco da Figura 2.7a e alargamento do pico de relaxação apresentado na Figura 2.7b são frequentemente observados por não haver apenas um tempo de relaxação no

sistema, mas uma distribuição deles. Tendo em vista esse fato, adaptações do modelo de Debye são propostos, dentre os quais o mais comum foi proposto por Cole e Cole, que apresenta a seguinte descrição [75]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau(1-\alpha)}, \quad (2.19)$$

em que o fator α ($0 \leq \alpha \leq 1$) está relacionado à descentralização do semicírculo e à largura da distribuição dos tempos de relaxação. Para $\alpha = 0$, a relaxação proposta por Debye é obtida.

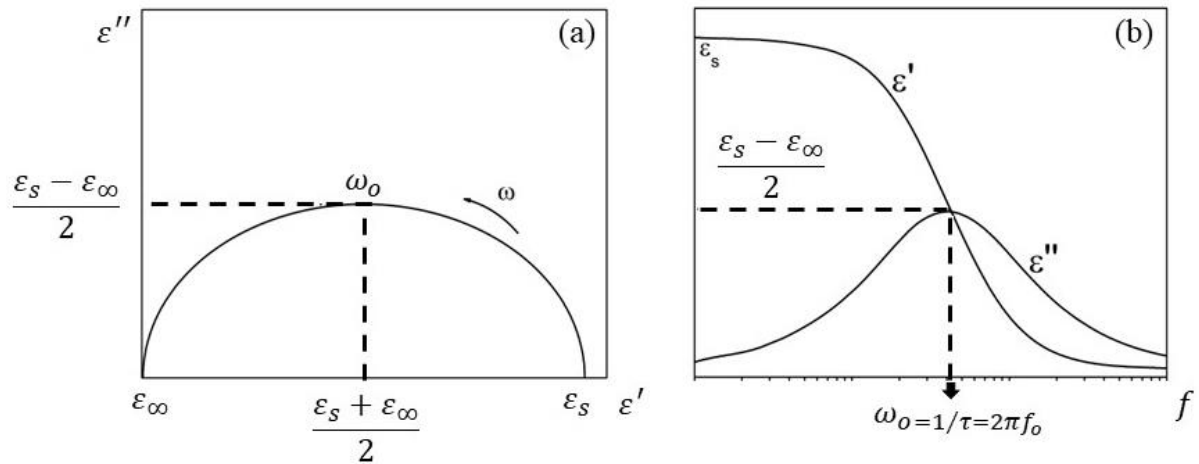


Figura 2.7: (a) Plano complexo da permissividade dielétrica; (b) partes real e imaginária da permissividade em função da frequência.

Fonte: Adaptada de SILVA [38].

Como mencionado anteriormente, em dielétricos reais, a aplicação de um campo também resulta na condução de portadores de carga, que também representa um desvio do modelo de Debye. A condutividade, representada por $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$, contribui na equação 2.19 com um termo adicional [74], sendo então reescrita como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau(1-\alpha)} - i\frac{\sigma^*}{\omega}. \quad (2.20)$$

Nessa situação, o campo elétrico age no material tanto pela orientação dipolar como pelo deslocamento de portadores de carga, ganhando importância o grau de localização destes portadores. Uma consequência da condução elétrica que pode existir é o acúmulo de cargas em interfaces resistivas, contribuindo com a polarização de cargas espaciais ou polarização interfacial, também conhecida como polarização de Maxwell-Wagner [75]. Esse processo de polarização costuma ser comum em eletrocerâmicas.

Em materiais que apresentam tanto mecanismos de orientação dipolar quanto de condutividade, como ocorre em materiais cerâmicos, as relaxações do material são melhores caracterizadas analisando sua impedância Z^* , que se relaciona com a permissividade através da

expressão $Z^* = \frac{1}{i\omega C_o \epsilon^*}$, em que C_o é a capacitância da célula de medida vazia. O formalismo de impedância é particularmente conveniente para materiais cerâmicos, uma vez que permite separar as contribuições de grão, contorno de grão e eletrodo. Desse modo, convém fazer uma breve descrição dessa técnica.

2.6 Espectroscopia de impedância

Quando é aplicada uma tensão alternada a um circuito elétrico constituído de elementos capacitivos e/ou indutivos, tais elementos também irão apresentar resistência à passagem da corrente alternada e a noção de resistência deve ser ampliada para levar em conta a contribuição desses elementos. Tais resistências são denominadas reatâncias, e a ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância. Desse modo, a impedância é um conceito mais geral que resistência elétrica, mas obedece às mesmas regras de associação de resistores na presença de mais de um elemento.

A espectroscopia de impedância (IS – do inglês, *Impedance Spectroscopy*) é uma técnica de caracterização elétrica de materiais e teve sua origem com o trabalho clássico de K. S. Cole e R. H. Cole, publicado há mais de 60 anos [52]. Inicialmente, esta técnica foi amplamente aplicada em sistemas eletroquímicos em solução. Entretanto, a partir do trabalho pioneiro de Bauerle em 1969 tornou-se possível sua aplicação em sólidos [75].

Espectroscopia de impedância é uma técnica bastante útil para análise das propriedades elétricas de uma variedade de materiais. Em muitos casos, materiais apresentam contribuições de impedância de regiões de grãos e contornos de grãos, e IS pode ser utilizada para separar essas regiões e extrair valores de resistência e capacitância de cada uma delas. Resposta de grãos se desenvolve em altas frequências, enquanto resposta de contornos de grãos se desenvolve em frequências mais baixas. Em alguns casos, contribuição de impedância associada à interface amostra-eletrodo pode surgir em frequências ainda menores como consequência de um fenômeno de bloqueio parcial de íons [76].

Quando uma tensão alternada do tipo $V^*(t) = V_o e^{i\omega t}$ é aplicada ao material, uma corrente também alternada do tipo $I^*(t) = I_o e^{i(\omega t + \varphi)}$ surge como resposta, em que φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente. A impedância é então definida como:

$$Z^* = \frac{V^*}{I^*} = Z' + iZ'', \quad (2.21)$$

em que $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, $i = \sqrt{-1}$, Z' e Z'' são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente. A relação entre estímulo elétrico e resposta do material é bastante

complexa no domínio do tempo e transformada de Fourier é empregada para realizar a conversão para o domínio da frequência.

Tabela 2.1: Relação entre os formalismos derivados da impedância.

	M^*	Z^*	Y^*	ϵ^*
M^*	M^*	μZ^*	μY^{*-1}	ϵ^{*-1}
Z^*	$\mu^{-1} M^*$	Z^*	Y^{*-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{*-1}$
Y^*	μM^{*-1}	Z^{*-1}	Y^*	$\mu \epsilon^*$
ϵ^*	M^{*-1}	$\mu^{-1} Z^{*-1}$	$\mu^{-1} Y^*$	ϵ^*

com $\mu = i\omega C_0$, em que C_0 é a capacitância da célula de medida vazia.

Fonte: Adaptada de BARSOUKOV e MACDONALD [75].

Os dados experimentais de IS podem ser analisados em termos de quatro formalismos complexos: 1) impedância Z^* ; 2) módulo elétrico M^* ; 3) admitância Y^* ; e 4) permissividade ϵ^* , que estão inter-relacionados através das expressões indicadas na Tabela 2.1.

A análise dos dados de IS é realizada pelo emprego de circuitos equivalentes para ajustar os dados experimentais de modo a identificar os efeitos de impedância observados na amostra em estudo. O modelo *brick-layer* é bastante empregado para representar o comportamento elétrico de cerâmicas [77,78]. Esse modelo considera a microestrutura de um corpo cerâmico como um conjunto de grãos cúbicos de lado D separados por contornos de grãos planos de espessura d , em que $D \gg d$, como representado na Figura 2.8. Há dois caminhos possíveis para um fluxo de corrente que dependem da magnitude das condutividades dos grãos (σ_g) e contornos de grãos (σ_{cg}). Em eletrocerâmicas, geralmente $\sigma_g \gg \sigma_{cg}$, de modo que predomina o transporte pelo caminho em série, e os dados experimentais podem então ser simulados pela associação em série de dois elementos RC-paralelos, um para os grãos e outro para os contornos, como indicado na Figura 2.8c.

Para um modelo simples constituído por um resistor de resistência R e um capacitor de capacitância C associados em paralelo, considerando uma tensão aplicada da forma $V = V_0 e^{i\omega t}$, a impedância complexa total (Z_{RC}^*) é dada por:

$$\frac{1}{Z_{RC}^*} = \frac{1}{Z_R^*} + \frac{1}{Z_C^*}, \quad (2.22)$$

em que $Z_R^* = R$ é a impedância associada à resistência e $Z_C^* = (i\omega C)^{-1}$ é a impedância associada ao capacitor (reatância). Substituindo essas igualdades na equação 2.22, obtém-se para a impedância total do circuito:

$$Z_{RC}^* = \frac{R}{1+i\omega\tau}, \quad (2.23)$$

que pode ser decomposta em:

$$Z_{RC}^* = \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - i \frac{R\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}. \quad (2.24)$$

O parâmetro $\tau = RC$ é o tempo de relaxação do circuito. Manipulando a equação 2.24 para expressar Z_{RC}^* em termos de suas componentes real e imaginária, obtém-se:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2. \quad (2.25)$$

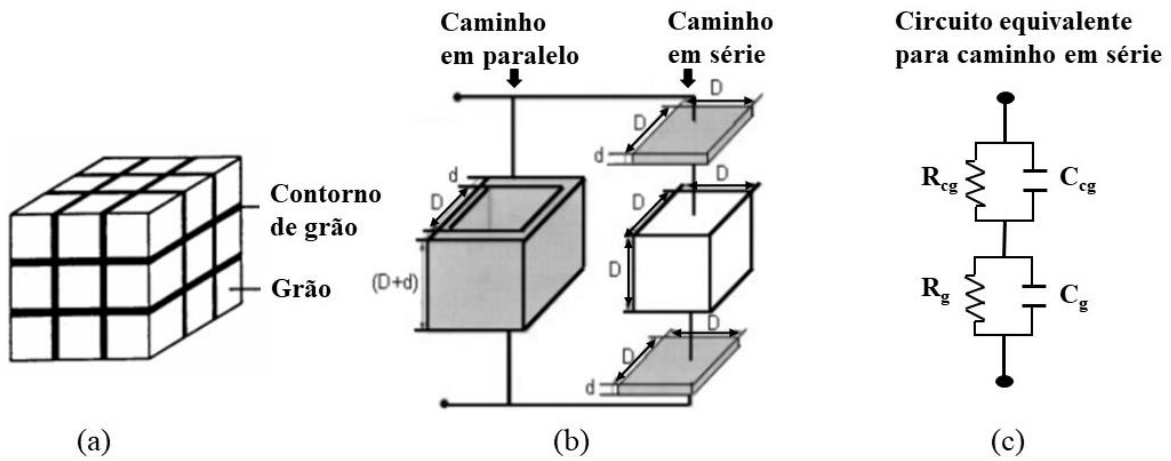


Figura 2.8: Representação do modelo *brick-layer*.
Fonte: adaptada de HWANG [78].

Portanto, para um circuito com um único tempo de relaxação, a representação das partes real e imaginária de Z^* no plano complexo (conhecido como diagrama Cole-Cole), cuja representação matemática é dada pela equação 2.25, descreve um arco semicircular centrado em $(R/2, 0)$, que passa pela origem e tem raio $R/2$.

Materiais cerâmicos apresentam tanto contribuição de grão como de contorno de grão, de modo que cada microrregião possui um tempo de relaxação específico. Quando a diferença entre esses dois tempos de relaxação é superior a duas ordens de grandeza, o diagrama Cole-Cole (gráfico Z'' x Z') deve apresentar dois semicírculos bem resolvidos, um para cada microrregião, como representado na Figura 2.9. Cada ponto do arco semicircular corresponde a um valor de frequência, e no ponto de máximo de cada semicírculo corresponde à frequência de relaxação ω_o , tal que $\omega_o\tau = 1$.

Desse modo, o espectro de impedância de uma eletrocerâmica típica costuma corresponder a dois semicírculos: um em altas frequências, associado à resposta de grão; e outro em baixas frequências, associado à resposta de contorno de grão. A identificação da origem microestrutural por trás de cada uma das respostas elétricas pode ser guiada utilizando o critério de ordem de magnitude da capacitância, de acordo com a Tabela 2.2 [79].

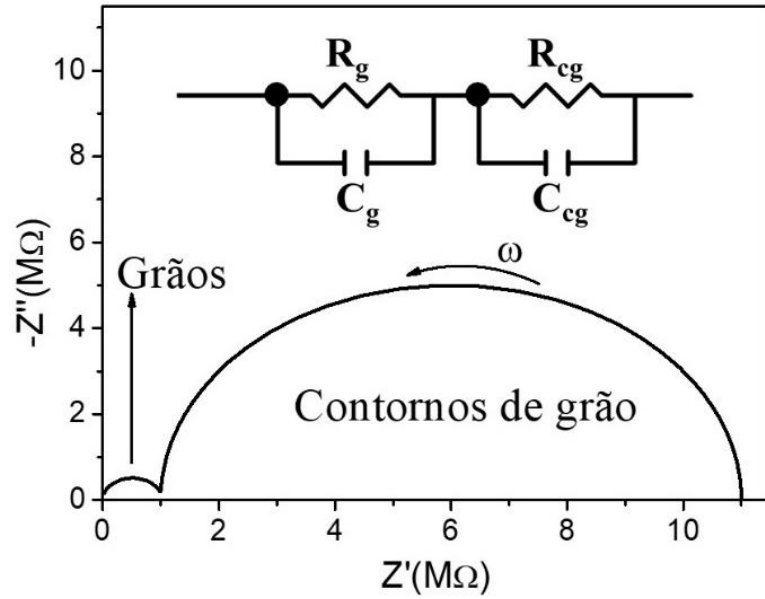


Figura 2.9: Diagrama Cole-Cole simulando o espectro de impedância de dois elementos RC-paralelo conectados em série.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2.2 - Valores típicos de capacitância e fenômenos correspondentes.

Capacitância (F)	Fenômeno associado
10^{-12}	Grãos
10^{-11}	Fase secundária
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno de grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grãos ferroelétricos
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camada superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface amostra-eletrodo

Fonte: IRVINE; SINCLAIR; WEST [80].

Contudo, na prática, como já discutido no modelo de Debye, os dados experimentais raramente fornecem semicírculos perfeitos. Com frequência, o centro do arco é deslocado abaixo do eixo das abscissas e se encontra descentralizado. Comumente tais situações estão associadas ao fato de o tempo de relaxação de cada microrregião não possuir um valor único, mas estar distribuído em torno de valores médios. O uso de elementos de impedância distribuídos, como elementos de fase constante (CPEs), no circuito equivalente ajuda bastante o processo de ajuste de dados de impedância observada para uma célula com propriedades distribuídas [75,76]. A impedância de um elemento CPE é dada por $Z_{CPE}^* = [A(i\omega)^\Psi]^{-1}$, em que A e Ψ são parâmetros independentes da frequência. $\Psi \equiv 1 - \alpha$ para o modelo Cole-Cole, assumindo valores entre 0 e 1. Para $\Psi = 1$, o CPE descreve um capacitor ideal com $A \equiv C$.

A partir dos valores de resistência (R) extraídos dos ajustes dos dados experimentais, é possível obter os valores de resistividade, $\rho = RA/d$, em que A é a área do eletrodo e d a espessura da amostra, que independe dos parâmetros geométricos da cerâmica, sendo

interessante para comparação entre diferentes materiais. Além disso, uma grandeza de fundamental importância quando se analisa materiais condutores iônicos é a condutividade, $\sigma = 1/\rho$.

Capítulo 3

3 Materiais e métodos

3.1 Síntese

Ambos os materiais foram produzidos utilizando uma rota de síntese química derivada do método dos precursores poliméricos (ou método Pechini). Nesse método, um ácido carboxílico, comumente o ácido cítrico, é usado para formar complexos metálicos. Na sequência é adicionado um poliálcool, que nesse caso específico foi o etilenoglicol, para gerar ligação entre os quelatos através de reações de poliesterificação, resultando em uma resina polimérica. Após este processo, a resina é aquecida para decompor os constituintes orgânicos e na sequência executa-se o procedimento de calcinação para produção do pó do material desejado [38].

O método Pechini foi proposto em 1967 por Maggio Pechini como alternativa para produção de titanatos e niobatos, bem como um método que favorece ao recobrimento para confecção de capacitor [81]. Tal método se utiliza da habilidade que certos ácidos possuem para formar quelatos polibásicos com titânio, zircônia e nióbio, e surge como uma alternativa a métodos convencionais para produção de cerâmicas com alto controle de pureza.

A adoção do método Pechini neste trabalho justifica-se pela possibilidade de obtenção de materiais em temperaturas inferiores e tempo reduzido em relação a métodos convencionais. Além disso, a preferência por esse método se deve ao fato dele ter se mostrado bastante exitoso na obtenção de pós nano/submicrométricos de diversos óxidos policatiônicos, com bom controle da estequiometria, homogeneidade cristalina e livre de contaminação [45,46,48,82]. Ressalta-se ainda a vantagem de não ser necessário o uso de atmosfera especial, vácuo ou aparelhagem sofisticada, tornando sua implementação de baixo custo.

3.1.1 Síntese dos pós $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$

Os reagentes empregados na síntese do LLTO estão indicados na Tabela 3.1, seguidos de dados dos fabricantes, como marca e grau de pureza. Tais reagentes foram pesados em uma balança analítica na proporção estequiométrica para obtenção do sistema $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ e o processo de obtenção dos pós é ilustrado no fluxograma da Figura 3.1.

Inicialmente foi preparado o poliéster de titânio dissolvendo o ácido cítrico (AC) em água destilada (0,1 g/ml) e adicionando, lentamente, o isopropóxido de titânio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ na razão molar 1:6 (Ti:AC) para garantir a completa quelação dos metais na solução. Em seguida, o etilenoglicol (EG), na proporção em massa 2:3 (EG:AC), foi adicionado, e após sua homogeneização, a solução foi aquecida a 100 °C para promover as reações de poliesterificação. A determinação da concentração de TiO_2 na solução de citrato de titânio foi

feita por gravimetria. Para isso, quatro alíquotas do poliéster foram pesadas em cadinhos de quartzo e aquecidas a 800 °C por 30 min de modo a eliminar toda a matéria orgânica. A concentração final foi determinada fazendo a média das quatro gravimetrias.

Tabela 3.1: Reagentes e dados do fabricante (marca e grau de pureza) utilizados na síntese dos pós cerâmicos $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Nome	Fórmula química	Fabricante	Pureza %
Carbonato de lítio	Li_2CO_3	Neon	99
Nitrato de lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	99
Isopropóxido de titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Sigma Aldrich	97
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,9
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Synth	99,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

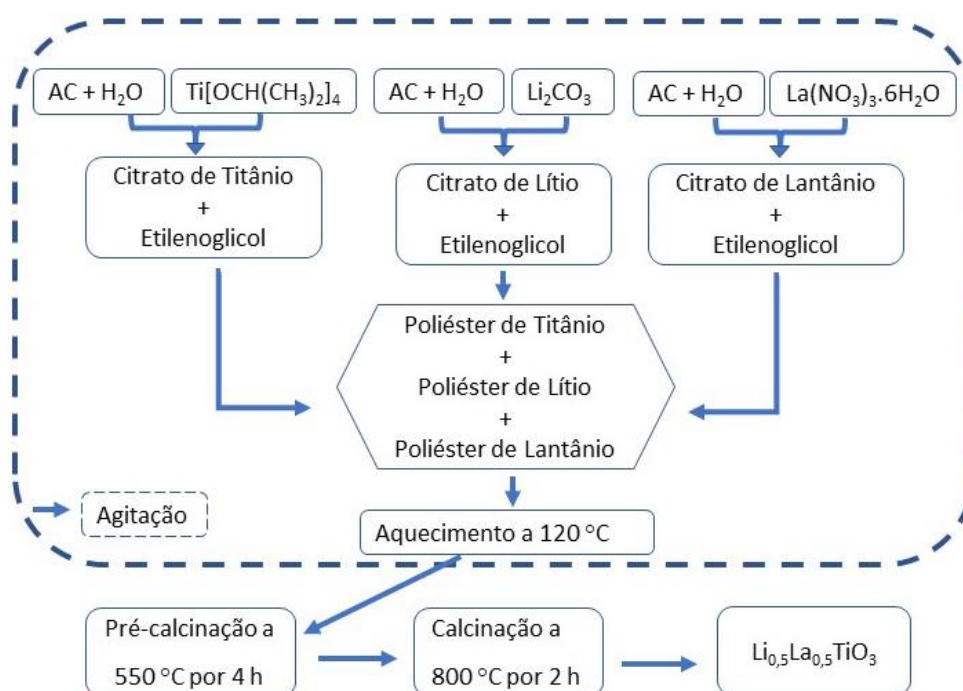


Figura 3.1: Fluxograma do método de síntese para obtenção dos pós $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Posteriormente, foram preparadas duas soluções dissolvendo os precursores catiônicos (Li e La) em uma solução de AC/água destilada (0,1 g/ml), na razão molar de 1:3 (Li/La: AC). O etilenoglicol foi então adicionado aos citratos na razão em massa de 2:3 (EG:AC). As três soluções foram misturadas formando uma solução transparente amarelada contendo Li, La e Ti. Essa solução foi mantida sob constante agitação e aquecida a 120 °C para promover a polimerização e eliminar o excesso de água, formando uma resina viscosa e homogênea. Finalmente, a resina foi tratada termicamente a 550 °C por 4 h seguindo uma taxa de aquecimento de 2 °C/min para eliminação da matéria orgânica.

3.1.2 Síntese dos pós $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Os pós de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (T3) foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos modificado, semelhante ao descrito para o material $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ (Subseção 3.1.1). Os precursores utilizados são descritos na Tabela 3.2. Uma porção da solução precursora foi separada para realização de medidas de TG/DTA, como será explicado na Seção 4.2. A solução restante foi mantida em aquecimento a 120 °C até gerar uma resina viscosa de coloração marrom-alaranjada e então foi pré-calcinada a 500 °C por 5 h para eliminar a matéria orgânica. Os pós resultantes desse procedimento foram homogeneizados em almofariz de ágata e em seguida tratados termicamente a 600 °C por 2 h. O fluxograma da Figura 3.2 esquematiza o processo de síntese dos pós de T3.

Tabela 3.2: Reagentes e dados do fabricante (marca e grau de pureza) utilizados na síntese dos pós cerâmicos $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Nome	Fórmula química	Fabricante	Pureza %
Nitrato de sódio	NaNO_3	Sigma Aldrich	99
Isopropóxido de titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Sigma Aldrich	97
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,9
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Synth	99,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

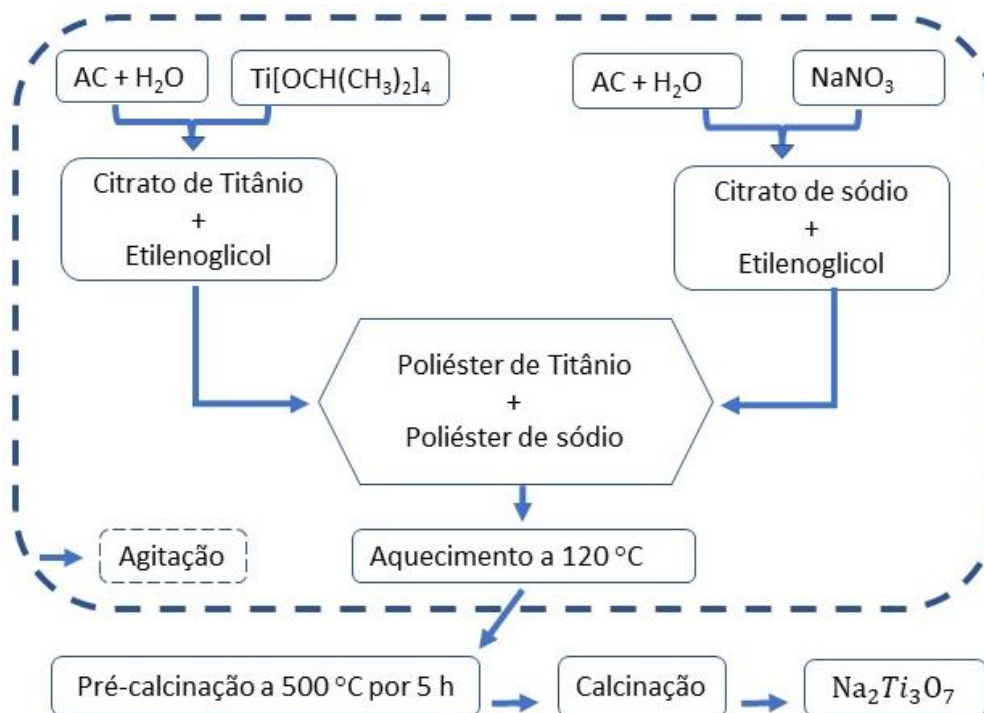


Figura 3.2: Fluxograma do método de síntese para obtenção dos pós $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 Sinterização

Após a síntese dos pós precursores, como discutido na Seção anterior, foi realizada a sinterização desses pós. A sinterização é empregada para produzir um corpo cerâmico coeso, com rigidez mecânica e ausência de poros, e está associada a dois fenômenos: densificação e crescimento de grão. Nesta tese foram analisados dois métodos de sinterização específicos, sinterização convencional e a laser, como descrito adiante.

3.2.1 Sinterização convencional

Convencionalmente, o processo de sinterização é realizado utilizando forno elétrico resistivo para promover a difusão de matéria no pó cerâmico após a sua conformação. Para a sinterização convencional, separadamente os pós calcinados a 800 °C por 2 h (LLTO) e tratados termicamente 600 °C por 2 h (T3) foram misturados a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico 0,1 g/mL) em almofariz de ágata e conformado por prensagem uniaxial a 80 Kgf/cm² e 90 Kgf/cm², respectivamente, em corpos cerâmicos cilíndricos de 1,0 - 1,5 mm de espessura por 4 mm de diâmetro, e massa entre 20 - 20,5 mg. Após conformação, os corpos cerâmicos a verde foram colocados em cadinhos de alumina, levados ao forno convencional tipo mufla e aquecidos em atmosfera aberta à taxa de 2 °C/min até 400 °C, permanecendo por 30 min para eliminação do ligante orgânico, iniciando na sequência o processo de sinterização a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. Sinterização foi realizada em 1150 °C/2 h para o LLTO, e em 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 2 h para o T3.

3.2.2 Sinterização a laser

Sinterização convencional pode ser eficiente na formação de corpos rígidos e altamente densos, mas geralmente exige elevadas temperaturas e longos tempos de sinterização, o que promove crescimento de grãos. Quando se estuda eletrocerâmicas para dispositivos eletrônicos, há uma busca pela miniaturização dos componentes para se obter um produto final cada vez mais compacto e eficiente [38]. Desse modo, é desejado rotas de produção que permitam obter grãos cerâmicos cada vez menores (micrométricos e nanométricos). Somando-se este fator à busca por redução nos custos de processamento e tempo de produção, vários métodos alternativos de sinterização têm emergido. Dentre eles, tem chamado muita atenção a sinterização a laser, que utiliza um laser como principal fonte de aquecimento durante a sinterização.

No processo de sinterização a laser utilizado neste trabalho, um laser de CO₂ (GEM-100L – Coherent) com comprimento de onda de 10,6 μm , operando em modo contínuo, foi empregado como a principal fonte de aquecimento durante a sinterização. A configuração do aparato experimental está representada na Figura 3.3. A radiação laser é emitida pela fonte, direcionada para a amostra por um conjunto de espelhos, focalizada e expandida por uma lente de ZnSe. Então incide na amostra que se encontra numa base feita do mesmo material. Os espelhos empregados possuem uma cobertura de ouro, bom refletor para esse comprimento de onda da radiação.

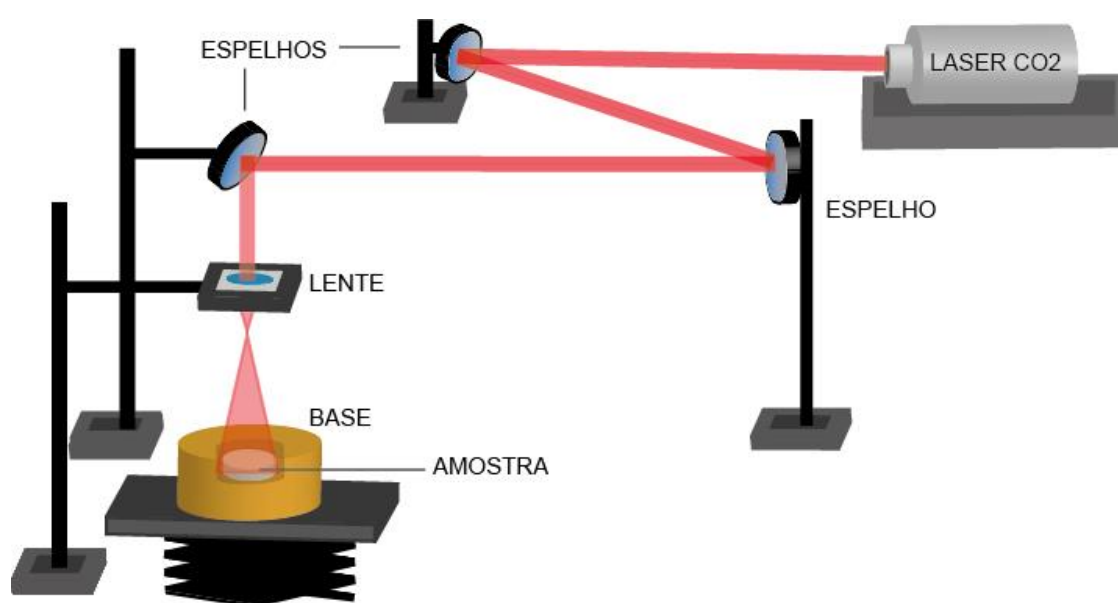


Figura 3.3: Ilustração do aparato experimental para sinterização a laser.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Um problema comum enfrentado no processamento a laser de cerâmicas é a heterogeneidade centro-borda do corpo cerâmico [38]. A borda mencionada diz respeito à região da superfície radialmente mais afastada do centro. Diante deste problema, o grupo de pesquisa do qual o autor faz parte encontrou como melhor alternativa a confecção de uma base para sinterização. Esta base é produzida do mesmo material a ser sinterizado, e possui um rebaixo no centro suficiente para acondicionar a amostra (Figura 3.3). Com o uso desta base é possível obter uma grande redução do gradiente de temperatura entre o centro e borda da amostra, resultando em uma menor perda de calor para o ambiente, conseguindo dessa forma uma melhor homogeneidade dos corpos cerâmicos. Essa simples mudança possibilita a redução da potência utilizada para a sinterização, otimizando o processo. Já foi mostrado em trabalhos do grupo as melhoras significativas das cerâmicas com a utilização da base [37,83], de modo que neste trabalho todas as amostras foram sinterizadas com auxílio deste artefato.

Para iniciar o processo de sinterização é necessário definir uma rampa de aumento da potência do laser (temperatura). A rampa é ajustada levando em consideração os processos de aquecimento, patamar e resfriamento. A Figura 3.4 ilustra melhor um dos testes para a definição da rampa utilizada na sinterização das cerâmicas.

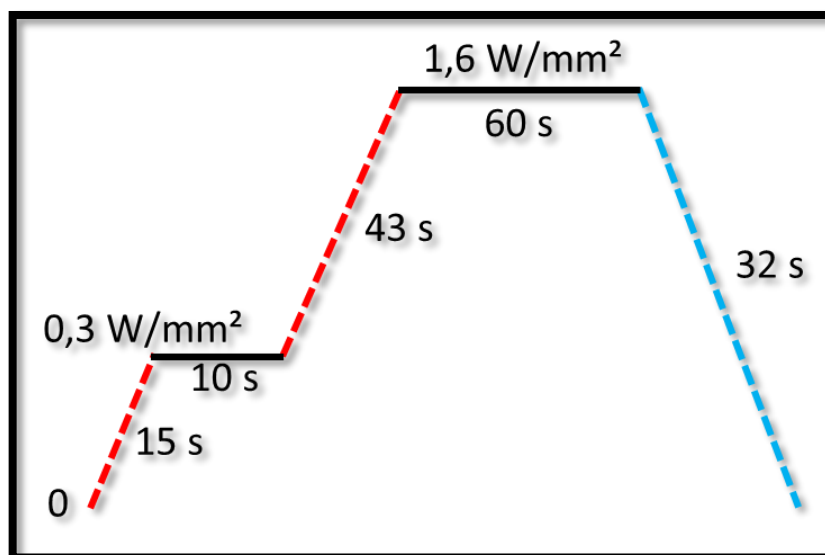


Figura 3.4: Curva exemplificando uma rampa de densidade de potência em função do tempo do processo de sinterização a laser.

Fonte: SILVA [84]

Para a sinterização a laser, separadamente os pós do LLTO e T3 foram homogeneizados em almofariz de ágata, misturados com uma solução ligante de álcool polivinílico na concentração de 0,1 g/ml e uniaxialmente prensados a 80 Kgf/cm² (LLTO) e 90 Kgf/cm² (T3) por 30 s, em formato de discos com 4 mm de diâmetro e espessura entre 1,0 - 1,5 mm. Posteriormente a amostra foi colocada sobre a base que se encontra em uma placa pré-aquecida a 200 °C, então o feixe laser foi expandido e guiado para o centro da amostra. Depois disso, cada material é submetido a uma programação diferente de sinterização.

No caso do LLTO, o feixe incidente sobre a amostra cobriu um diâmetro de $4,6 \pm 0,5$ mm e a potência do laser foi aumentada a uma taxa linear de 0,01 W/mm²s até uma densidade de 0,28 W/mm², que foi mantida por 15 s. Este primeiro estágio foi adotado para diminuir o gradiente térmico na amostra, inibindo a formação de rachaduras, e também para remover o ligante orgânico. Na sequência, a potência foi aumentada, agora a uma taxa de 0,03 W/mm²s, até uma densidade máxima de 1,2 W/mm², mantida por 30 s. O laser foi então desligado e todo o processo foi repetido na outra superfície da amostra. Todo esse procedimento foi repetido para garantir eficiente sinterização e homogeneidade ao longo de toda a espessura do corpo,

sendo o tempo total da sinterização a laser de 7 min. Na sinterização do T3 foi adotada a densidade de potência (potência/área) de $0,17 \text{ W/mm}^2$ com tempo de patamar variando de 1 a 10 min, e diâmetro do feixe de $14,2 \pm 1,5 \text{ mm}$.

Após esses testes e sinterização das cerâmicas nas condições adotadas, densidades finais das amostras sinterizadas a laser e convencionalmente foram determinadas via método de Arquimedes. A média da densidade de pelo menos 6 amostras foi usada como densidade final para cada técnica de sinterização.

3.3 Técnicas de caracterização

Na sequência são apresentadas as técnicas de caracterização empregadas nessa tese, trazendo uma breve descrição de cada uma.

3.3.1 Difratometria de Raios X e refinamento Rietveld

Por meio da difração de raios X é possível identificar a estrutura cristalina dos materiais, isso porque o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza da distância interatômica ($\sim 0,5 \text{ \AA}$). Raios X é um tipo de radiação de alta energia produzida quando um feixe de elétrons bombardeia um alvo de metal e é desacelerado. O feixe de elétrons incidente retira um elétron da camada mais interna do material que constitui o alvo. Por questões de estabilidade, um elétron da camada vizinha salta para ocupar a vacância deixada pelo elétron arrancado, emitindo radiação com energia equivalente à diferença de energia entre essas duas camadas [85]. Essa radiação é característica do material de que é feito o alvo e recebe o nome de raios X característico.

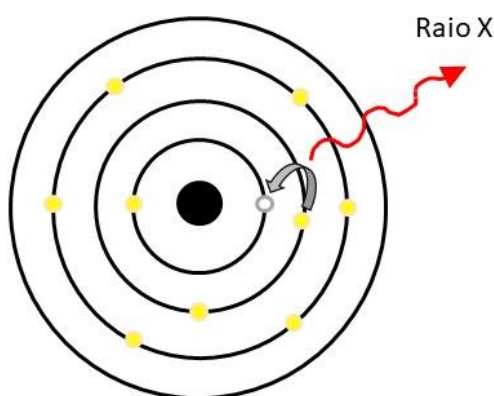


Figura 3.5: Diagrama ilustrativo da geração de raios X.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A técnica de difratometria de raios X conta com uma fonte para gerar a radiação específica. Após gerada, essa radiação passa a ser direcionada para a amostra que se encontra normalmente em formato de pó. A radiação interage com essa amostra, é espalhada e capturada por um detector em diferentes posições angulares. O padrão detectado pode ser entendido com base na lei de Bragg, assumindo que a difração de raios X pode ser interpretada como se esses raios fossem refletidos elasticamente pelos planos cristalográficos. As ondas refletidas podem interferir construtivamente ou destrutivamente, dependendo da distância entre planos da rede (d) e das posições angulares da fonte e do detector. As ondas refletidas interferem construtivamente sempre que a diferença de caminho óptico entre os raios refletidos em dois planos adjacentes for um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X (λ). Da Figura 3.6 vemos que a diferença de caminho percorrido é $2d\sin\theta$, o que resulta na famosa equação de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda. \quad (3.2)$$

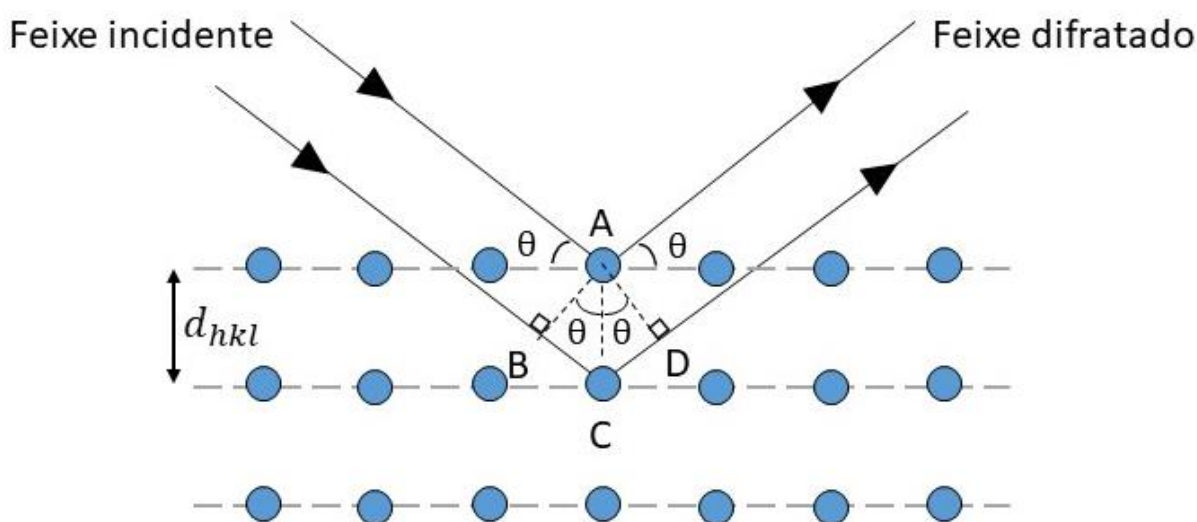


Figura 3.6: Representação ilustrativa da lei de Bragg.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para cada ponto de ocorrência de interferência construtiva dos raios X haverá um pico no espectro de difração, de modo que o padrão de raios X com seu conjunto característico de picos constitui uma digital da estrutura de cada material. A análise do padrão de difração de raios X pode se dar de modo qualitativo e quantitativo. No primeiro caso, realiza-se a comparação visual entre o padrão obtido experimentalmente (posição e intensidade dos picos) com padrões localizados em um banco de dados cristalográfico. No segundo caso, é habitual a utilização de um método de refinamento que consiste em refinar, através do método dos

mínimos quadrados, o padrão obtido experimentalmente com os parâmetros instrumentais e estruturais de um padrão de referência, isto é, ajustar uma curva teórica com os picos do difratograma experimental. A qualidade do refinamento depende de prévio conhecimento das fases presentes no material em análise.

Um método de refinamento bastante empregado é o refinamento Rietveld, que ganha esse nome devido ao trabalho publicado por Rietveld em 1967 [86] no qual ele apresenta um método para refinar a estrutura cristalina de materiais através dos dados de difração de nêutrons. A quantidade minimizada é a função resíduo, S_y [87]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (3.3)$$

em que $y_{i(obs)}$ e $y_{i(cal)}$ são as intensidades observada e calculada, respectivamente, no i -ésimo ponto, e w_i é a função peso.

Alguns parâmetros são observados para atestar a qualidade dos ajustes realizados no refinamento Rietveld. São eles:

- Fator de perfil R_p :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i(obs)} - y_{i(cal)}|}{\sum_i |y_{i(obs)}|}, \quad (3.4)$$

- Fator de perfil ponderado R_{wp} :

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i |y_{i(obs)} - y_{i(cal)}|^2}{\sum_i w_i |y_{i(obs)}|^2} \right)^{\frac{1}{2}}; \quad (3.5)$$

- Fator de Bragg R_b :

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{k(obs)} - I_{k(cal)}|}{\sum_k |I_{k(obs)}|}, \quad (3.6)$$

em que $I_{k(obs)}$ e $I_{k(cal)}$ são as intensidades integradas observada e calculada correspondente à k -ésima reflexão;

- Fator esperado R_{exp} :

$$R_{exp} = \left(\frac{N-P}{\sum_i w_i y_{i(obs)}^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.7)$$

em que N é o número de pontos do difratograma e P é o número de parâmetros refinados. Por fim, o chamado “goodnes of fit” χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2. \quad (3.8)$$

É importante ressaltar que todos esses fatores são numéricos, podendo não refletir a realidade. Portanto, é sempre necessário analisar visualmente os gráficos do refinamento junto com os parâmetros refinados.

As medidas de difração de raio X foram realizadas pelo método do pó, empregando um difratômetro Bruker modelo D8 Advance (para LLTO) e Panalytical Empyrean (para T3), operando com radiação $K\alpha$ -Cu. As medidas foram feitas em temperatura ambiente, no intervalo de varredura 2θ entre 10° e 80° (LLTO) e 10° e 70° (T3) em passos de $0,02^\circ$ (LLTO) e $0,013^\circ$ (T3). Refinamento Rietveld foi realizado empregando o programa *FullProf* [88].

3.3.2 Análises térmicas

As análises térmicas podem ser realizadas por um conjunto de técnicas em que a propriedade térmica de uma mostra é monitorada em função da temperatura ou do tempo quando a amostra é submetida a uma programação de temperatura controlada. Duas importantes técnicas utilizadas são Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

Na TG, a massa da amostra é monitorada enquanto a amostra é submetida a uma variação de temperatura controlada. Por essa técnica é possível identificar os processos de decomposição térmica da substância. Ela mede a mudança na massa de uma substância como função da temperatura ou do tempo. A amostra é aquecida a uma taxa constante e para determinada temperatura passa a haver perda de massa. As massas inicial e final bem como a variação da massa são propriedades fundamentais da amostra e podem ser usadas para cálculos quantitativos de mudança composicional [89].

Na DTA compara-se a temperatura da amostra com a de um material de referência inerte durante uma mudança de temperatura programada. As temperaturas devem ser iguais até ocorrer algum evento térmico, como fusão, decomposição, mudança na estrutura cristalina etc. Em tais casos, a temperatura próxima à amostra ou diminui (se a mudança é endotérmica) ou aumenta (se a mudança é exotérmica) em relação à temperatura do material de referência. Transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos, como indicado na Tabela 3.3 [90].

As análises térmicas tanto da solução precursora como do pó de partida foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu ST7300 com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até 1150°C .

Tabela 3.3: Origem físico-química dos picos das curvas DTA.

Origem físico-química dos picos das curvas DTA.		
Fenômeno	Variação de Entalpia	
	Endotérmico	Exotérmico
Físico		
Transição cristalina	X	X
Fusão	X	
Vaporização		X
Sublimação	X	
Adsorção	X	
Dessorção		X
Absorção	X	
Transição ponto de Curie	X	
Transição cristal líquido	X	
Transição vítrea	Mudança da linha de base sem pico	
Transição da capacidade calorífica	Mudança da linha de base sem pico	
Químico		
Quemissorção		X
Dessolvatação	X	
Desidratação	X	
Decomposição	X	
Degradação oxidativa		X
Oxidação (atmosfera gasosa)		X
Redução (atmosfera gasosa)	X	
Reações redox	X	X
Reações em estado sólido	X	X
Combustão		X
Polimerização		X
Cura		X
Reações cristalinas		X

Fonte: Adaptado de WENDLANDT [90].

3.3.3 Medida de densidade

As cerâmicas sinterizadas tiveram suas densidades medidas através do método de Arquimedes, o qual emprega o empuxo para obter o volume de um corpo submerso em um líquido de densidade conhecida, que nesse trabalho foi a água destilada, com densidade de 0,997 g/cm³ a 20 °C. Tratando-se de materiais porosos, o volume total é a soma do volume total do sólido com o volume de todas as porosidades contidas na amostra [39]. Podemos então obter a densidade através da seguinte expressão:

$$\rho = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{submersa}} \rho_0, \quad (3.1)$$

em que m_{seca} é a massa da cerâmica seca, $m_{úmida}$ é a massa da cerâmica com seus poros preenchidos pelo líquido, $m_{submersa}$ a massa da cerâmica medida quando ela se encontra completamente submersa no líquido, e ρ_0 é a densidade do líquido na temperatura em que a medida foi realizada. É útil a determinação da densidade relativa, que consiste na razão entre a densidade medida e a densidade teórica, esta última obtida por meio da ficha cristalográfica do material ou determinada por Refinamento Rietveld. A densidade relativa pode ser obtida pela relação:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_{teo}} 100\%, \quad (3.2)$$

em que ρ_{teo} é a densidade teórica.

Para o procedimento experimental, as massas foram calculadas utilizando um aparato comercial da Marte: AY220. A princípio mediu-se a massa seca. Na sequência mergulhou-se a cerâmica em água destilada a 100 °C por 2 h para abrir os poros. Posteriormente, as cerâmicas foram deixadas repousando ainda na água destilada em temperatura ambiente por 24 h. O excesso de água foi então retirado utilizando um papel absorvente umedecido enquanto se media em alternância a massa úmida e a massa submersa. Cada cerâmica foi medida 5 vezes em cada condição.

3.3.4 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman pode ser usada para observar vibrações moleculares pelo processo do espalhamento Raman. Nesta técnica, a amostra é irradiada com radiação monocromática (do infravermelho ao ultravioleta) de modo a ativar os modos vibracionais das moléculas. A radiação espalhada pelas moléculas da amostra é então detectada e a diferença entre a energia incidente e a energia espalhada fornece a informação de interesse.

A radiação incidente interage com a molécula conduzindo a um curto estado excitado conhecido como “estado virtual”. Esse estado não é estável e relaxa rapidamente, liberando um fóton cuja energia pode ser menor, igual ou maior que a energia da radiação incidente. O espalhamento cuja energia da radiação incidente é igual à da radiação liberada recebe o nome de espalhamento Rayleigh. Esse tipo de espalhamento pode ser tratado como elástico e tem pouca utilidade em termos de caracterização. Se a energia liberada for menor que a energia incidente, o espalhamento Raman é do tipo Stokes. Se a energia liberada for maior que a incidente, o espalhamento Raman é dito anti-Stokes. Essas duas últimas situações são

representadas na Figura 3.7 e fornecem a informação de interesse na análise de espectroscopia Raman.

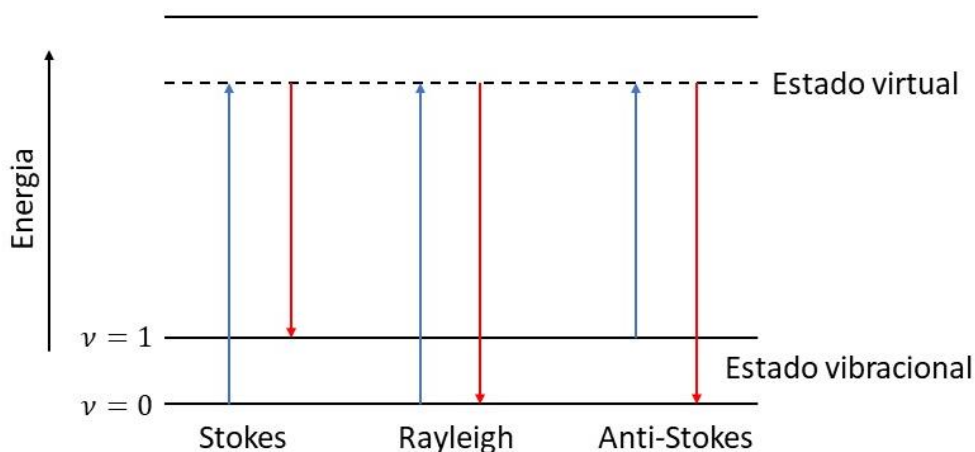


Figura 3.7: Diagrama mostrando a troca de energia durante o processo de espalhamento Raman.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A caracterização estrutural por espectroscopia Raman foi realizada em temperatura ambiente empregando um espectrômetro Raman inVia Qontor Renishaw. As análises foram realizadas sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento. O microscópio utilizado para essa análise foi um Micro Raman HR800. Para estímulo prévio, foi utilizado um laser no comprimento de onda de 514 nm, tempo de aquisição dos espectros de 600 s para todas as amostras, com intervalo de 200 a 1000 cm^{-1} . Como a microscopia Raman analisa uma pequena área da amostra, foi adquirido pelo menos dois espectros em diferentes regiões da cerâmica (centro e borda) para verificação da homogeneidade estrutural.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Quando um feixe de elétrons colide com um alvo sólido, a interação pode ser elástica ou inelástica. Na colisão elástica, há pouca perda na energia dos elétrons durante a colisão e suas características de onda permanecem coerente com o feixe incidente; interferência de elétrons espalhados coerentemente faz surgir padrões de difração mensuráveis, como DRX. No espalhamento inelástico, os elétrons incidentes perdem muito de sua energia por transferência para o alvo sólido. O alvo pode responder de diversas formas, reemitindo elétrons secundários, emitindo fótons de energia que abrange do visível ao raio X do espectro eletromagnético, excitando vibrações da rede e consequentemente aquecendo a amostra, ou pela formação de defeitos, como dano de radiação. Os vários elétrons e radiações emitidos possibilitam diversas técnicas de análise: imageamento, difração e espectroscópica [51].

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a formação da imagem é construída a partir dos elétrons retroespalhados ou secundários. Neste último, a formação da imagem se dá pelos elétrons que são ejetados da superfície da amostra depois da incidência dos elétrons primários. No aparato experimental, um canhão de elétrons (filamento aquecido pela passagem de uma corrente elétrica) constitui a fonte de elétrons primários. Os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial e focalizados na amostra com a ajuda de um conjunto de lentes eletromagnéticas (bobinas). A varredura do feixe de elétrons ao longo da amostra também é permitida devido às bobinas pelas quais passam uma corrente elétrica controlável que gera um campo magnético responsável pelo direcionamento dos elétrons [91].

Para a análise microestrutural, as cerâmicas foram limpas em ultrassom de banho com álcool isopropílico, secas, fixadas no porta amostras com fita dupla-face de carbono e recobertas com prata. As micrografias foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura da JOEL (JSM-6510LV), operando em modo SEI (elétrons secundários), acoplado com um detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3.3.6 Espectroscopia de impedância

A técnica de IS consiste em medir a impedância (Z^*) de uma amostra em função da frequência e é realizada colocando o material sob análise entre dois eletrodos, aplicando um estímulo elétrico e observando a resposta resultante, que se refere tanto às propriedades elétricas pertinentes ao material em si, quanto àquelas pertinentes às interfaces entre o material e os eletrodos.

Para a caracterização elétrica, eletrodos de ouro e prata para o LLTO e o T3, respectivamente, foram aplicados às faces polidas das cerâmicas. Posteriormente, medidas de IS foram realizadas empregando as seguintes configurações:

- i. para as cerâmicas de LLTO, as medidas foram realizadas em um analisador de impedância, de 1 Hz a 1 MHz, com uma tensão de 100 mV, em um criostato de He de ciclo fechado (Janis, CCS-400 H/204), no intervalo de temperatura de -123 °C a 27 °C;
- ii. para as cerâmicas de T3, as medidas foram realizadas empregando um analisador de impedância Solartron 1260 acoplado a uma interface dielétrica 1296A, com uma tensão de 100 mV, no intervalo de frequência de 1 Hz a 5 MHz, no intervalo de temperatura de 25 °C a 260 °C, em regime isotérmico, durante um ciclo de resfriamento.

Para ambos os materiais, os dados de impedância foram analisados empregando o pacote do software comercial Zview.

Capítulo 4

4 Resultados e discussões

Para melhor compreensão dos resultados desta tese, na Seção 4.1 são apresentados os resultados referentes à produção e caracterização do LLTO, trazendo também a conclusão desse primeiro estudo. A Seção 4.2 exibe os resultados referentes à produção e caracterização do T3 sinterizado convencionalmente. Por fim, na Seção 4.3 deste capítulo, são apresentados os estudos das cerâmicas de T3 sinterizadas a laser, fazendo um comparativo com a cerâmica T3 sinterizada convencionalmente.

4.1 Estudo da condutividade iônica da cerâmica $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ sinterizada a laser

Nesta seção são apresentados os resultados da síntese do $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$, bem como o estudo das propriedades (micro)estruturais e elétricas das cerâmicas sinterizadas convencionalmente e a laser, fazendo um comparativo entre as cerâmicas produzidas por estes dois métodos de processamento. Os pós do LLTO foram produzidos conforme explicado na Subseção 3.1.1.

4.1.1 Caracterização (micro)estrutural do titanato de lítio e lantânio

Na Figura 4.1 são apresentados os difratogramas de raios X dos pós de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ tratados termicamente a 550 °C por 4 h e 800 °C por 2 h. Como pode ser visto, o pó tratado a 550 °C apresentou bandas largas de estrutura semicristalina. Já o pó tratado a 800 °C apresentou estrutura cristalina, cuja fase majoritária foi indexada como $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ tetragonal (PDF 87-1690), e as fases intermediárias como Li_2TiO_3 e $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. De acordo com a literatura [58,92,93], é comum haver formação de fases intermediárias de Li e La para só então haver a formação do LLTO, independente da rota de síntese empregada.

O padrão de DRX das cerâmicas sinterizadas convencionalmente e a laser são mostrados na Figura 4.2, juntamente com os respectivos padrões de refinamento Rietveld realizados com o software *Fullproof*. Ambas as amostras exibem fase única $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$, significando que depois da sinterização as fases intermediárias presentes nos pós reagem para formar apenas LLTO. É importante enfatizar que a cerâmica sinterizada a laser apresenta fase única mesmo tendo partido do pó amorfo e sinterizado em apenas poucos minutos. Assim, com sinterização a laser uma etapa de processamento (calcinação) é contornada, resultando em redução no tempo e no custo de processamento.

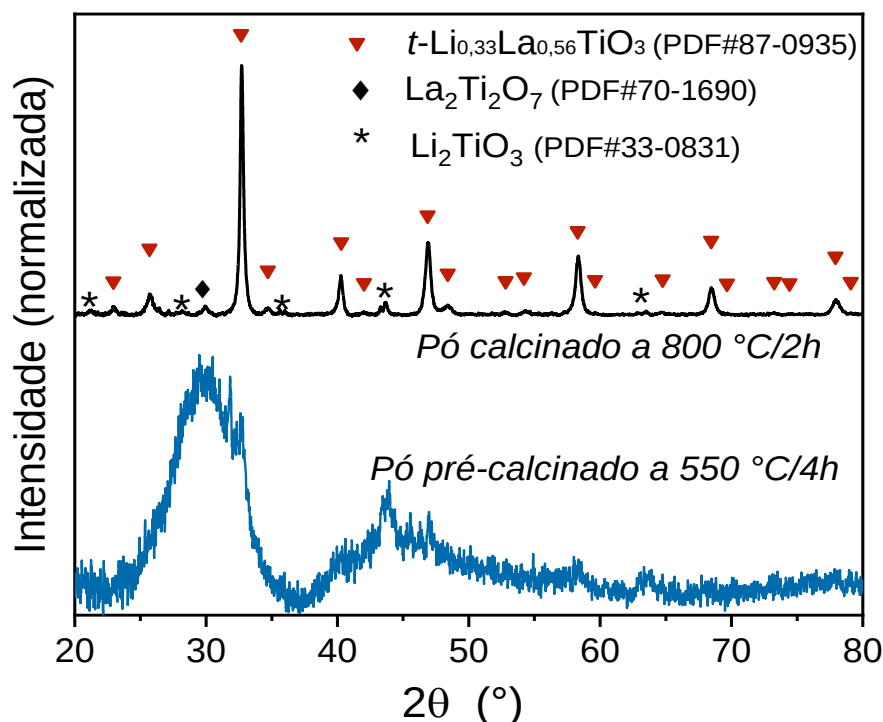


Figura 4.1: Difratoograma de raios X dos pós $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ tratados termicamente a 550 °C por 4 h e do pó calcinado a 800 °C por 2 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para refinar os padrões de DRX das cerâmicas, primeiramente utilizamos uma estrutura perovskita dupla ($a_p \times a_p \times 2a_p$) com simetria tetragonal e grupo espacial $P4/mmm$. Contudo, não houve convergência dos dados, tornando a adoção de uma célula unitária de maior simetria mais conveniente. Assim, na resolução a nível de DRX, a estrutura média de ambas as cerâmicas foi descrita por uma estrutura perovskita cúbica ($a_p \times a_p \times a_p$), grupo espacial $Pm\bar{3}m$, usando o padrão de difração N° 076180 ($\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$) do banco de dados cristalográficos ICSD. A constante de rede a (3,869 Å) e os parâmetros de qualidade do refinamento são representados na Tabela 4.1. Note a boa concordância entre dados experimentais e refinados. De acordo com Harada et al. [58], é esperado uma redução do tamanho da célula quando a quantidade de Li aumenta. Como pode ser visto na Tabela 4.1, um leve aumento do parâmetro da célula foi observado na amostra sinterizada a laser em comparação à cerâmica sinterizada convencionalmente. Esse comportamento pode estar associado com a maior quantidade de Li na amostra do laser, provavelmente relacionado ao processamento mais rápido, que evita volatilização de Li. No entanto, para confirmar essa hipótese, é importante estudar o sistema $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ com diferentes estequiometrias (quantidades de Li) e diferentes condições de processamento (temperatura e tempo de sinterização). Isso será objeto de trabalhos futuros.

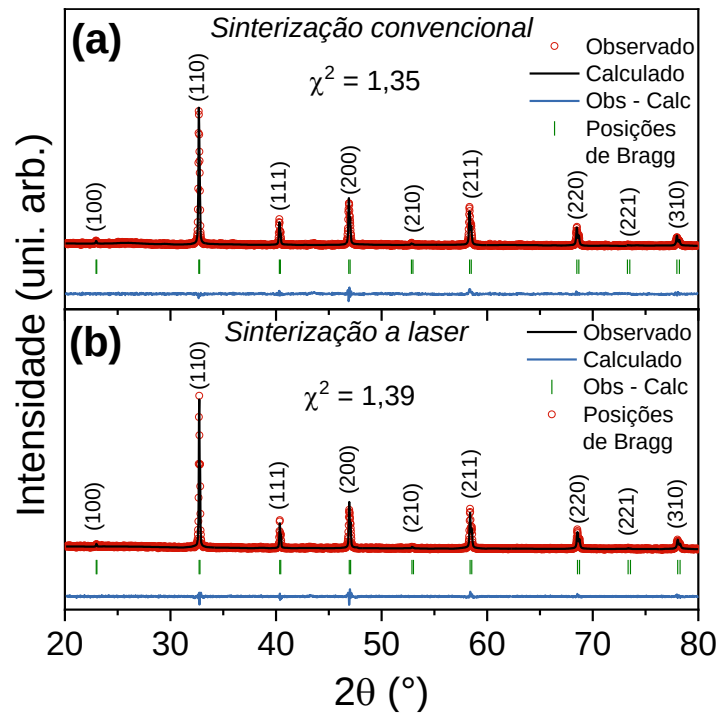


Figura 4.2: Padrão de difração de raios X e refinamento Rietveld das cerâmicas LLTO sinterizadas (a) convencionalmente a 1050 °C/2 h, e (b) a laser a 1,2 W/mm² por 30 segundos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.1: Parâmetro de rede ($a = 3.869$ Å) e parâmetros de qualidade obtidos pelo refinamento Rietveld das cerâmicas LLTO.

Cerâmica sinterizada convencionalmente					
a (Å)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	R_{Bragg}	χ^2
3,8717(2)	8,99	12,7	10,9	5,70	1,35
Cerâmica sinterizada a laser					
a (Å)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	R_{Bragg}	χ^2
3,8687(3)	9,02	11,08	10,0	3,36	1,39

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para complementar a caracterização estrutural das cerâmicas, foram realizadas medidas Raman (Figura 4.3) em temperatura ambiente. A simetria obtida por espalhamento Raman mostra-se baixa comparada àquela obtida por DRX, uma vez que nenhuma atividade Raman é esperada para uma perovskita cúbica [94] e um espectro é claramente detectado para ambas as amostras. Considerando um grupo tetragonal $P4/mmm$, seis modos Raman ativos ($2A_{1g}$, B_{1g} , $3E_g$) são esperados, envolvendo átomos Ti e O. A atribuição dessas bandas foi feita em trabalhos anteriores [93–95] e pode ser resumida da seguinte forma: bandas próximas a 140 e 320 cm⁻¹ são associadas com modos envolvendo vibração de titânio, enquanto todos os outros modos são atribuídos a vibrações do oxigênio. A descoberta de uma simetria tetragonal em espectros Raman para amostras que apresentam uma estrutura cúbica pelo padrão DRX sugere que alguma ordem de cátions persiste, pelo menos em uma escala de várias células unitárias.

Isso é razoável dado o caráter microscópico de espectroscopia Raman em comparação à DRX. Resultados semelhantes foram observados em outros estudos e têm sido atribuídos à formação de pequenos domínios ordenados [96,97].

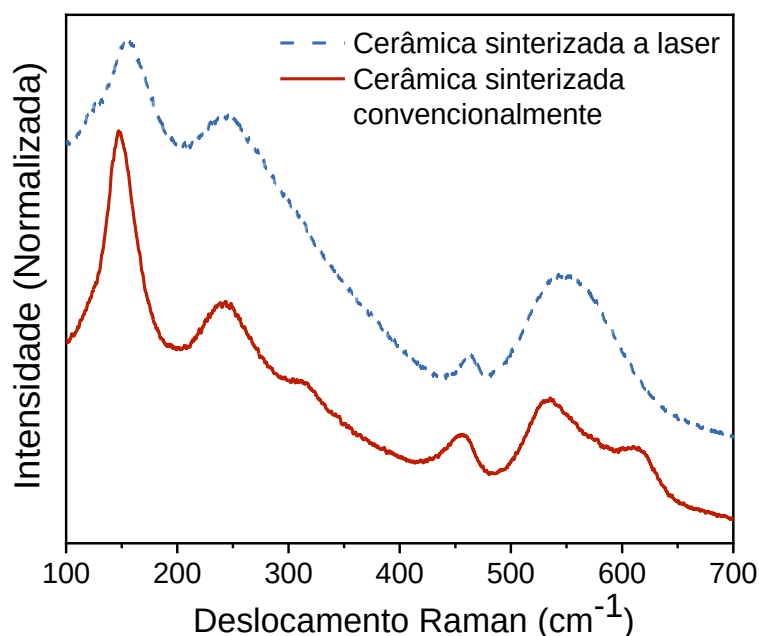


Figura 4.3: Espectro Raman das cerâmicas LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados estruturais semelhantes obtidos para as amostras sinterizadas convencionalmente e a laser (Figuras 4.2 e 4.3) sugerem que suas estruturas são semelhantes. No entanto, uma tendência em direção à desordem é observada para a cerâmica sinterizada a laser, que apresenta picos mais largos e menos intensos no espectro Raman (Figura 4.3) relativamente à amostra sinterizada convencionalmente. É relatado na literatura que o *quenching* do LLTO a partir de altas temperaturas (1350 °C) aumentou a desordem da rede cristalina [20,58]. De modo semelhante, podemos atribuir a desordem na cerâmica sinterizada a laser à extremamente alta taxa de resfriamento inerente a essa técnica, da ordem de 10^3 °C/min [45]. Além disso, tem sido comumente encontrado que os espectros Raman apresentam bandas mais largas para amostras com maior teor de Li [95–97], como observado na Figura 4.3 para a cerâmica sinterizada a laser. Portanto, os resultados de Raman e DRX, especificamente as bandas largas e redução do parâmetro de rede, sugerem que na cerâmica sinterizada a laser há redução da perda de Li devido ao rápido tempo de processamento e elevada taxa de resfriamento.

A Figura 4.4 mostra as imagens de MEV das cerâmicas sinterizadas convencionalmente e a laser. As Figuras 4.4a e 4.4c referem-se às micrografias das superfícies, enquanto que as

Figuras 4.4b e 4.4d foram capturadas nas superfícies fraturadas (seção transversal) das cerâmicas. Note que ambas as técnicas de processamento foram eficientes para se obter microestruturas densas e homogêneas, com densidade relativa de 98-99% (determinada pelo método de Arquimedes) da densidade teórica determinada pelo refinamento dos dados de DRX. A fratura intragrão observada nas Figuras 4.4b e 4.4d corroboram a alta densidade relativa. Além disso, a sinterização a laser foi eficiente para evitar crescimento de grãos, resultado em um TMG de $0,77 \pm 0,3 \mu\text{m}$ contra $1,14 \pm 0,5 \mu\text{m}$ nas cerâmicas sinterizadas convencionalmente. Uma tendência similar foi observado em cerâmicas $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sinterizadas a laser, em que um TMG de $0,6 \mu\text{m}$ foi obtido, em contraste com 1,3 a $12,0 \mu\text{m}$ para as amostras sinterizadas convencionalmente [45]. A inibição do crescimento de grãos durante a sinterização a laser é atribuída à elevada taxa de aquecimento. Neste estudo, o tempo total para processamento a laser foi de aproximadamente 7 min (incluindo calcinação e sinterização), diferentemente das mais de 10 h necessárias para o processamento convencional do mesmo pó.

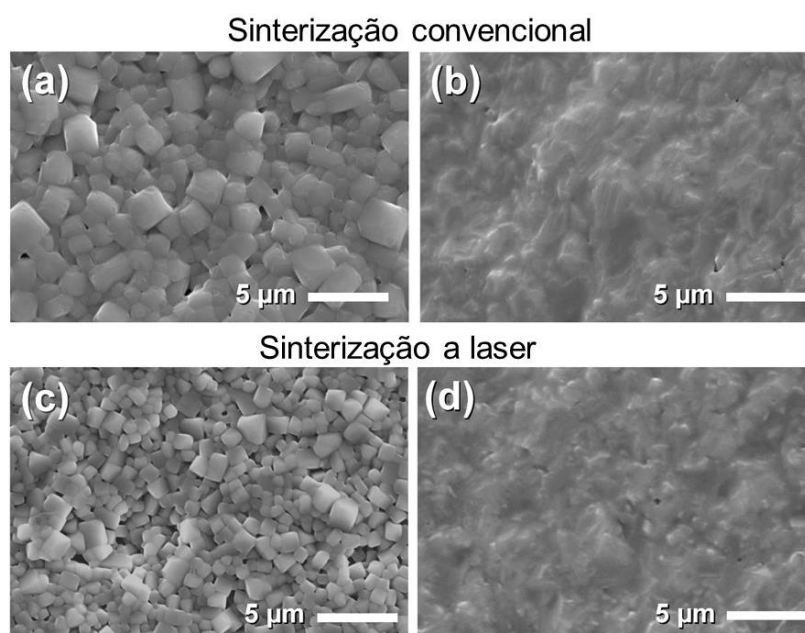


Figura 4.4: MEV da (a, c) superfície e (b, d) fratura das cerâmicas LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser. Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2 Caracterização elétrica do $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$

Para analisar as propriedades elétricas das cerâmicas produzidas, foram realizadas medidas de IS em função da temperatura, que possibilita separar e caracterizar as diversas microrregiões, tais como grão, contorno de grão (CG) e eletrodo. A Figura 4.5 mostra as partes real ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade complexa $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$, que foram obtidas do

espectro de impedância empregando a relação da Tabela 2.1. O comportamento da permissividade das cerâmicas produzidas por ambas as técnicas é qualitativamente similar. De baixa a alta frequências, ϵ' mostra uma dispersão entre dois platôs, seguido por um aumento de ϵ' em direção às baixas frequências. Essa dispersão é acompanhada por um evento de relaxação dielétrica, manifestado por um pico no espectro de ϵ'' , que se desloca para altas frequências com o aumento da temperatura. Esse pico em ϵ'' é sobreposto com a resposta condutiva esperada responsável pelo aumento da parte imaginária da permissividade com a diminuição da frequência [75]. O platô de baixa constante dielétrica (capacitância $\sim 10^{-12}$ F) é atribuído principalmente à resposta do grão, enquanto o platô intermediário de permissividade (com capacitância da ordem 10^{-9} F) é interpretado como uma contribuição do CG [98]. O aumento de ϵ' em direção a baixas frequências é atribuído à polarização associada com bloqueio de íon na interface amostra-eletrodo [98]. Esse cenário dielétrico é semelhante àquele encontrado em materiais com constante dielétrica gigante, tal como $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [47,99], e é típico de respostas dielétricas moduladas por efeitos de polarização do tipo Maxwell-Wagner em meios dielétricos heterogêneos [47,75,99].

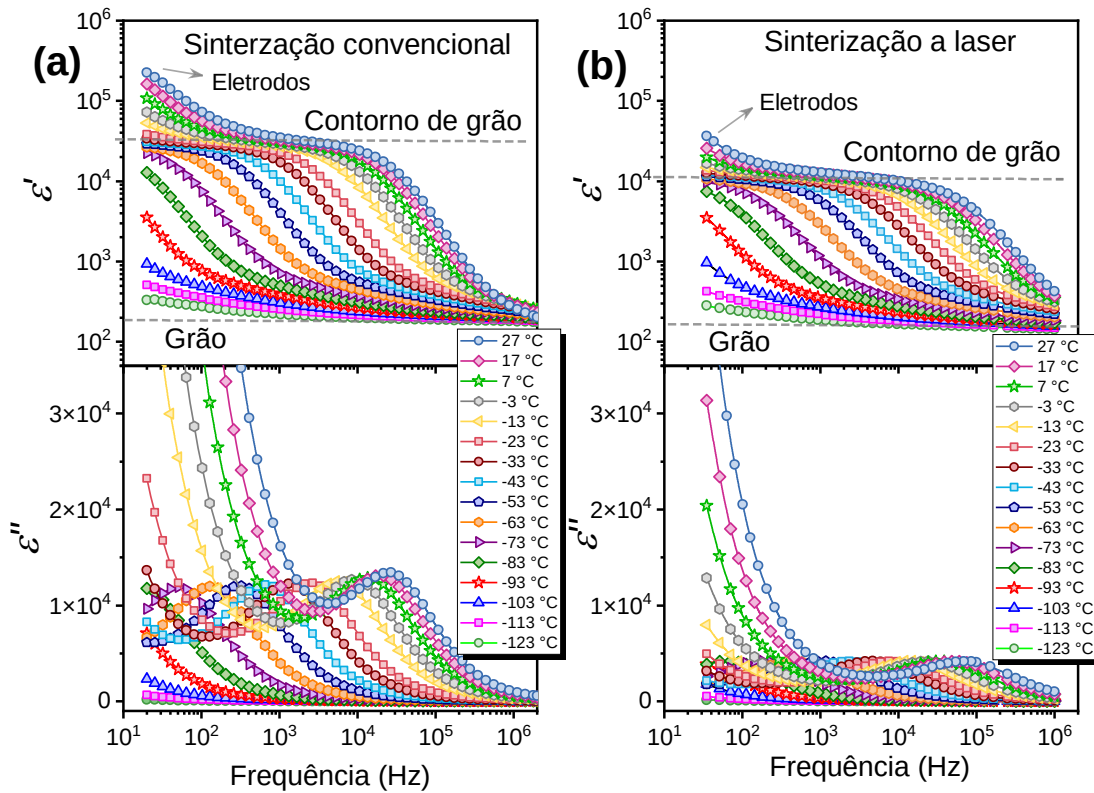
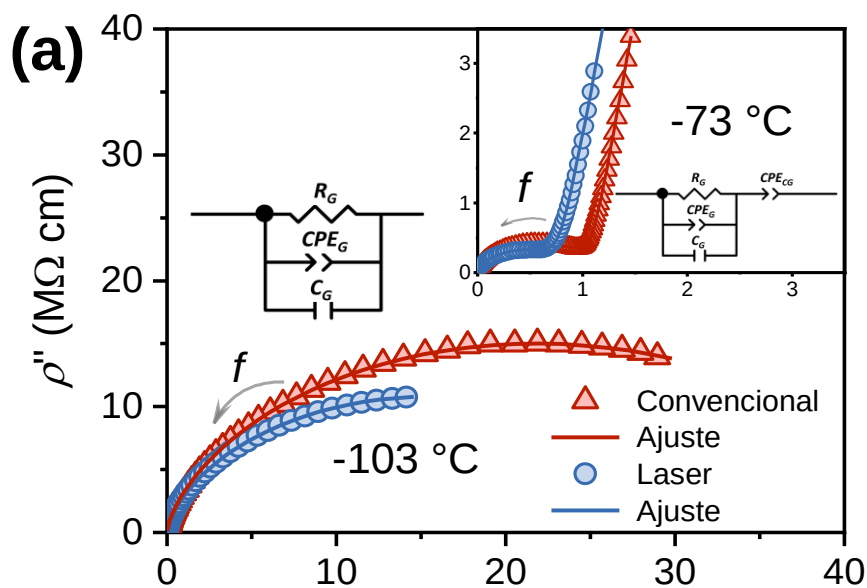


Figura 4.5: Permissividade dielétrica, partes real (ϵ') e imaginária (ϵ''), das cerâmicas LLTO sinterizadas (a) convencionalmente e (b) a laser.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas de resistividade complexa (impedância corrigida pela geometria da cerâmica) $\rho' \times \rho''$, medidos de forma isotérmica, são mostrados na Figura 4.6. Em $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.6a) o gráfico consiste de um seguimento de arco semicircular associado com o processo de condução do grão. Um possível modelo de circuito equivalente deve consistir de um elemento resistor-capacitor em paralelo (RC). Contudo, o processo de relaxação dielétrica em eletrocerâmicas é usualmente não ideal e, para ajustar corretamente os dados a um circuito equivalente, um elemento de fase constante (CPE) pode ser adicionado à resposta do grão [100]. Os circuitos equivalentes usados são mostrados na Figura 4.6. Ao aumentar a temperatura para $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ (inserido na Figura 4.6a), é possível ver uma mudança no diâmetro do semicírculo, indicando transporte de carga termicamente ativado. Além disso, uma vez que os dados de impedância foram medidos no mesmo intervalo de frequência para todas as temperaturas, juntamente com a resposta do grão, uma larga extensão da contribuição do contorno de grão começa a aparecer, ou seja, o semicírculo CG é apenas parcialmente visível devido a sua alta resistência R_{CG} . Assim, um elemento CPE foi adicionado em série ao circuito do grão para levar em conta a contribuição do CG. Em altas temperaturas, como ilustrado na Figura 4.6b para $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, é possível acessar o semicírculo do CG além da contribuição do grão e, desta forma, R_{CG} e C_{CG} foram adicionados ao circuito equivalente para levar em conta a resposta completa do CG. Aumentando a temperatura, menos do arco do grão fica evidente e, ao lado do semicírculo do CG, uma reta inclinada em baixa frequência é vista, que é atribuída à impedância da interface amostra-eletrodo, visto na Figura 4.6c para $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, por exemplo.



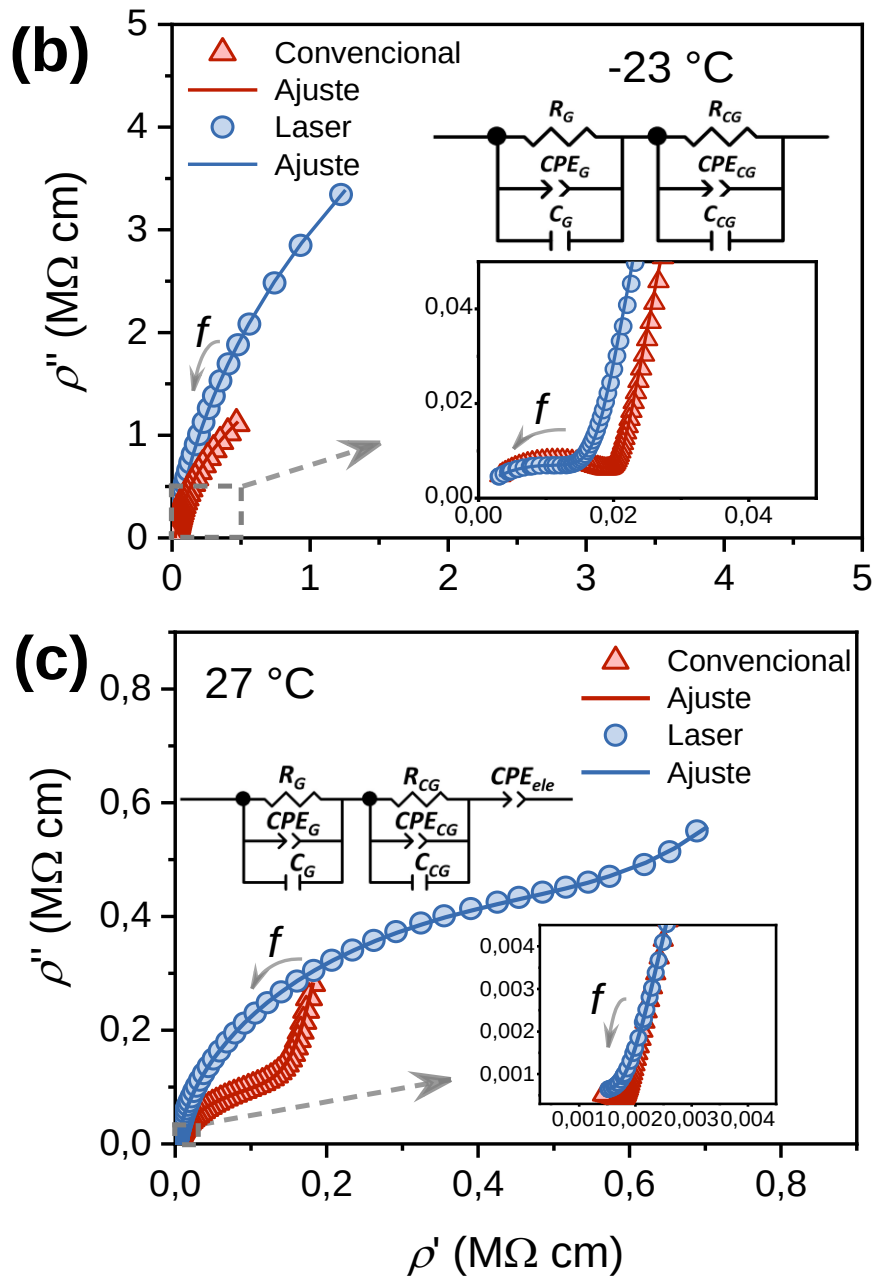


Figura 4.6: Espectros de impedância no formalismo de resistividade das cerâmicas LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser em (a) -103 °C e -73 °C (detalhe), (b) -23 °C e (c) 27 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É comum uma impedância adicional associada com o fenômeno de bloqueio parcial se as espécies condutoras na cerâmica forem íons [76]. A natureza dos dados de impedância de baixa frequência mostrando uma reta inclinada na curva $\rho' \times \rho''$ (Figura 4.6c) e uma alta capacitância (Figura 4.5) deve indicar, portanto, que as amostras são condutores iônicos após a sinterização e que nenhuma evidência para condução eletrônica deve ser detectada. Consequentemente, não foi necessário ou viável adicionar uma resistência, R_{ele} (que deve representar um caminho de condução eletrônico através da combinação amostra-eletrodo) em

paralelo com CPE_{ele} . A boa qualidade dos ajustes apresentados na Figura 4.6 em todo o intervalo de frequências e temperaturas assegura a validade do circuito equivalente empregado.

Através dos ajustes dos dados experimentais de resistividade usando o circuito equivalente obtivemos as resistividades do grão e CG em várias temperaturas, a partir das quais determinamos os dados de condutividade ($\sigma = 1/\rho'$), representados em formato do tipo Arrhenius na Figura 4.7. Tanto a condutividade do grão quanto a do CG seguem a lei de Arrhenius (Equação 2.10). Valores da energia de ativação para grão e CG são praticamente os mesmos para ambas as cerâmicas (Tabela 4.2) e estão em bom acordo com aquelas comumente reportadas para condução do Li no LLTO [17].

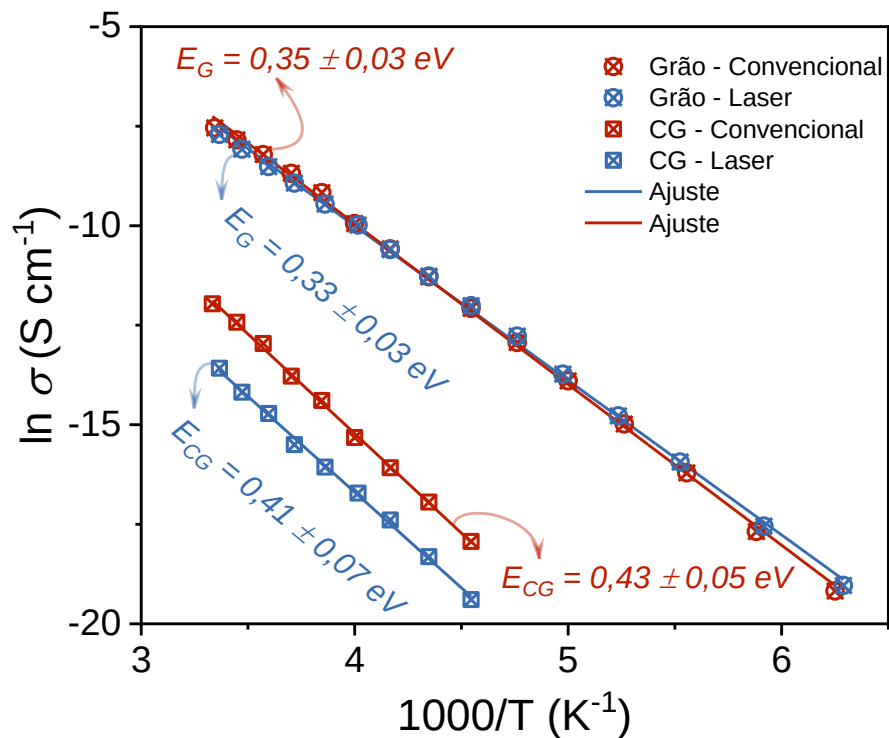


Figura 4.7: Gráfico do tipo Arrhenius para condutividade do grão e CG das cerâmicas de LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como normalmente relatado na literatura [17,18,58], a alta condutividade do grão de $0,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ foi obtida para ambas as cerâmicas. Vale a pena ressaltar que a condutividade do CG é normalmente mais baixa quando comparada à do grão por duas ordens de grandezas [54,64]. Além disso, o tamanho de grãos é conhecido por afetar a condutividade do CG no LLTO [64]. A técnica de sinterização também desempenha um papel na condutividade final da cerâmica [16,101]. Por exemplo, Geng et al. [16] mostraram que a condutividade do LLTO

muda de $5,1 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ quando sinterizada convencionalmente para $7,2 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ com sinterização por micro-ondas. Por meio da sinterização *flash* também foram obtidas cerâmicas com condutividade do CG da ordem de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ [101]. Tanto na sinterização por micro-ondas quanto na sinterização com *flash*, as cerâmicas apresentaram grãos menores que as sinterizadas convencionalmente.

Usando sinterização a laser, a despeito da similaridade das características gerais de impedância com a cerâmica sinterizada convencionalmente, os valores de condutividade do CG são notadamente diferentes (Tabela 4.2). Uma vez que a porosidade das amostras é baixa ($\sim 2\%$), a densidade ($> 98\%$) das amostras não desempenha um papel importante no aumento da condutividade do contorno de grão. Por outro lado, características microestruturais tais como tamanho de grãos e espessura dos contornos pode modular a resposta elétrica total medida em eletrocerâmicas.

Tabela 4.2: Tamanho médio de grãos, condutividade do grão e condutividade do CG em temperatura ambiente para as cerâmicas LLTO sinterizadas convencionalmente e a laser.

Cerâmica sinterizada convencionalmente				
TMG (μm)	$\sigma_G \text{ (S/cm)}$	$\sigma_{CG} \text{ (S/cm)}$	$E_G \text{ (eV)}$	$E_{CG} \text{ (eV)}$
1,1	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,35	0,43
Cerâmica sinterizada a laser				
TMG (μm)	$\sigma_G \text{ (S/cm)}$	$\sigma_{CG} \text{ (S/cm)}$	$E_G \text{ (eV)}$	$E_{CG} \text{ (eV)}$
0,8	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,33	0,41

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assumindo um modelo *brick-layer* reduzido ao modelo de camadas em série para descrever grãos e contornos de grãos em eletrocerâmicas, tal como explicado na Seção 2.6, a seguinte relação entre condutividades macroscópica e específica pode ser prevista [75]:

$$\sigma_B \cong \sigma_B^{sp}, \quad (4.1)$$

$$\sigma_{CG} \cong \sigma_{CG}^{sp} \frac{D}{\delta_{CG}}, \quad (4.2)$$

em que “*sp*” se refere a valores específicos ou intrínsecos, D representa o TMG e δ_{CG} representa a espessura do contorno de grão. Para essas relações, a aproximação $D \gg \delta_{GB}$ foi empregada.

Das equações 4.1 e 4.2, se as condutividades intrínsecas das cerâmicas não mudam, apenas os contornos de grão contribuem para a condutividade macroscópica dependente das características microestruturais. De fato, as cerâmicas apresentam a mesma condutividade do grão de $0,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ em temperatura ambiente, independente da técnica de sinterização. Esse resultado concorda com as características estruturais semelhantes verificadas entre as duas amostras. A diferença observada em σ_{CG} deve ser, portanto, atribuída a variações nas

características microestruturais entre as cerâmicas. Contudo, a mudança no TMG (de 0,77 para 1,14 μm) não é suficiente para causar o aumento de um fator de 6 em σ_{CG} (Tabela 4.2), sugerindo que sinterização a laser também afeta a espessura do CG. De fato, o rápido processamento tem mostrado afetar a espessura do contorno de grão, tal como na sinterização *flash* de zircônia dopada com ítrio [102].

Finalmente, a despeito da alta condutividade do grão, a condutividade iônica total em temperatura ambiente das cerâmicas LLTO é baixa devido à contribuição dos contornos de grão. Isso é conhecido por impedir a transferência de íon Li e é um dos obstáculos a ser superado para materializar cerâmica LLTO como eletrólitos em baterias do estado sólido.

4.1.3 Conclusões da seção

O processamento a laser de um pó precursor amorfo $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$, originalmente sintetizado via método dos precursores poliméricos modificado, foi apresentado aqui pela primeira vez e comparado com a sinterização convencional. Ambos os métodos de processamento permitiram obtenção de cerâmicas com fase única e alta densidade. Contudo, com sinterização a laser foi possível reduzir consideravelmente o tempo de processamento, tendo como uma consequência a obtenção de cerâmicas com menor tamanho de grãos. As características estruturais das amostras produzidas foram similares, ou seja, ambas apresentaram um perfil de DRX compatível com uma estrutura LLTO cúbica. Apenas uma desordem ligeiramente maior no sítio A da estrutura foi verificada por espectroscopia Raman para a cerâmica sinterizada a laser. Isso, contudo, não altera as propriedades elétricas uma vez que a condutividade do grão de $0,5 \text{ m.S.cm}^{-1}$ foi obtida em temperatura ambiente, independente da técnica de processamento utilizada. Por outro lado, as características microestruturais e a condutividade do contorno de grãos mostram uma forte dependência com o método de processamento.

4.2 Síntese, sinterização convencional e caracterização elétrica da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Nesta Seção discutimos as propriedades micro(estruturais) e elétricas da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sintetizada via método dos precursores poliméricos modificado e sinterizada convencionalmente.

4.2.1 Caracterização micro(estrutural) do titanato de sódio

Para determinar a temperatura de calcinação da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ foram realizadas medidas de DTA e TG da solução precursora, resultante da síntese antes de ser levada ao forno para tratamento a 500°C por 5 h. No entanto, devido à matéria orgânica e à grande quantidade de água presentes, não houve resíduo sólido mensurável para a análise após um ciclo de aquecimento. Assim, as análises foram feitas nos pós pré-calcinados a 500°C por 5 h (Figura 4.8).

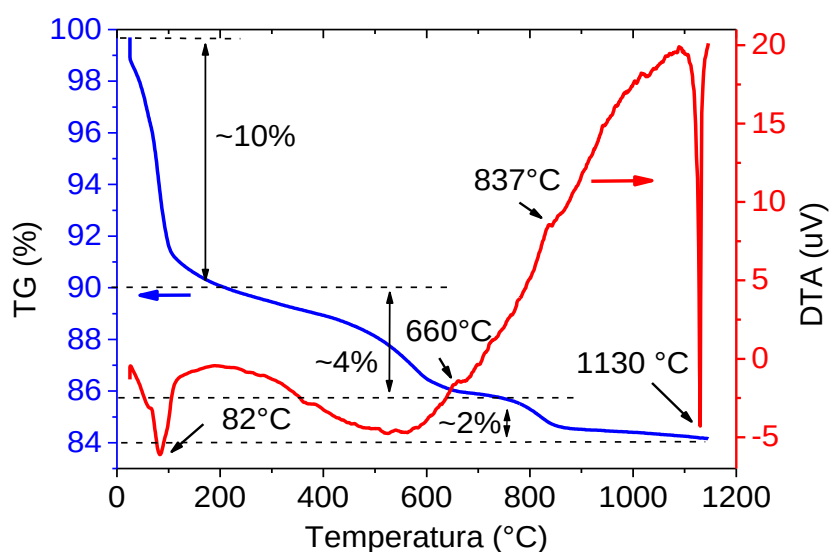


Figura 4.8: DTA/TG dos pós NTO pré-calcinados a $500^\circ\text{C}/5\text{ h}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura (4.8) é possível identificar uma perda de massa de $\sim 10\%$ próximo a 100°C , acompanhado de um pico endotérmico na curva de DTA, relacionados à evaporação de água absorvida após a pré-calcinação. Uma segunda perda de massa ($\sim 4\%$) ocorre entre $\sim 200^\circ\text{C}$ e 700°C acompanhada de um pico exotérmico (660°C), atribuídos ao início da cristalização da fase T3, além de outras fases NTO, corroborando os resultados de DRX (Figura 4.9) que serão discutidos à frente. Um terceiro evento com perda de massa de $\sim 2\%$ e um pico exotérmico a 837°C é observado, e associado à completa decomposição das fases secundárias e consequente

formação da fase única desejada (T3). Este resultado pôde ser confirmado por meio dos resultados de DRX (Figura 4.9) e está de acordo com trabalhos relatados na literatura [29]. Finalmente, em 1130 °C há uma fusão incongruente, com a passagem do material das fases cristalinas $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mais uma fase líquida, como descrito no diagrama de fases do $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ [103].

Conforme descrito na Seção 3.2, para o processo de sinterização os pós foram compactados por prensagem uniaxial a 90 kgf/cm² em corpos cilíndricos de 4 mm de diâmetro por 1,5 mm de espessura e sinterizados de 900 °C a 1050 °C. A Figura 4.9 mostra os difratogramas de raios X dos pós tratados termicamente a 500 °C por 5 h e a 600 °C por 2 h, e dos corpos cerâmicos sinterizados em forno a 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 2 h, todos esses corpos cerâmicos partindo dos pós calcinados a 600 °C/2 h.

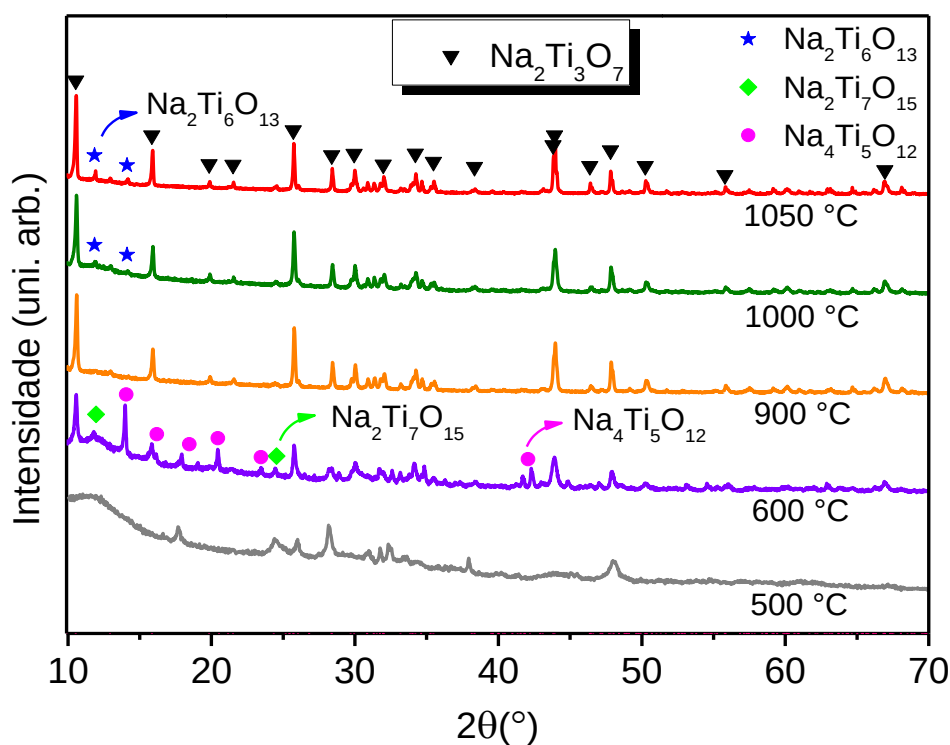


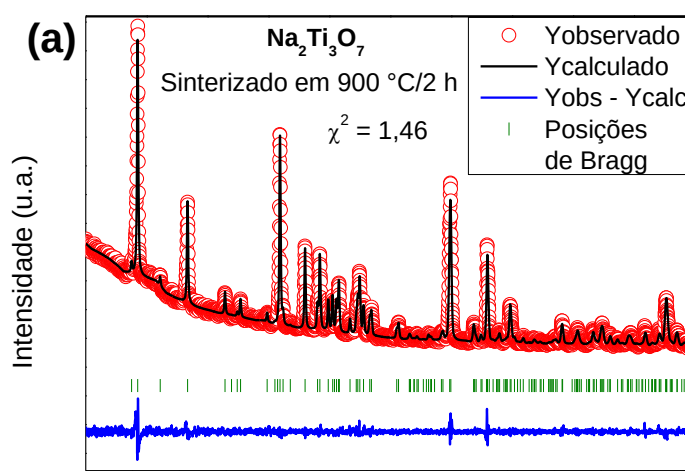
Figura 4.9: Difratogramas de raios X dos pós NTO tratados termicamente a 500 °C/5 h e 600 °C por 2 h, e das cerâmicas sinterizadas em forno convencional a 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 2 h. Os picos foram indexados de acordo com o padrão ICSD 15463 – $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (T3).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 4.9, os pós pré-calcinados a 500 °C são semicristalinos, isto porque não obtiveram energia suficiente para formação da fase desejada, mas já apresentam algumas reflexões de Bragg, possivelmente associadas às fases Na_2O e TiO_2 . Nos pós pré-calcinados a 600 °C é possível identificar a fase T3 e as fases intermediárias $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ICSD: 33269) e $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ (ICSD: 036059), diferentemente dos pós produzidos via

método sol-gel por Sauvet et al. [29], que se revelaram amorfos a essa temperatura, reforçando as vantagens do método de síntese. O melhor cenário ocorre para os pós cerâmicos sinterizados a 900 °C por 2 h, cujo DRX apresenta fase única monoclinica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, como confirmada por refinamento Rietveld (Figura 4.10a). Esse resultado está de acordo com a análise de TG/DAT feita anteriormente, sugerindo a formação da fase T3 em 837 °C (Figura 4.10), bem como com o relato de Sauvet et al. [29] que indica a formação da fase única T3 no intervalo de temperatura de 800 °C a 1100 °C. No entanto, a cerâmica sinterizada em forno convencional a 1000 °C por 2 h apresenta fase majoritária T3, mas já começa a surgir uma pequena quantidade (< 5%) da fase secundária $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (T6). O mesmo ocorre para a cerâmica sinterizada a 1050 °C/2 h, tornando-se mais evidente os picos associados à fase T6, embora com quantidade ainda inferior a 5%. Isso sugere que à medida que a temperatura aumenta a partir de 900 °C/2 h há uma perda de sódio, resultando no aparecimento da fase T6.

Para analisar melhor a estrutura das cerâmicas produzidas, foi realizado o refinamento Rietveld (Figura 4.10) dos difratogramas das amostras sinterizadas a 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 2 h utilizando como referência as fichas cristalográficas ICSD 015463 (T3 – grupo espacial P21/m) e ICSD 23877 (T6 – grupo espacial C2/m). Os parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento são sumarizados na Tabela 4.3. Como pode ser visto, houve boa concordância entre os dados experimentais e refinados, confirmando fase única T3 para a cerâmica sinterizada a 900 °C por 2 h, e fase principal T3 com uma pequena quantidade (<5 %) da fase T6 para as cerâmicas sinterizadas em 1000 °C/2 h (Figura 4.10b) e 1050 °C/2 h (Figura 4.10c). Note que não houve mudanças significativas entre os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento para as cerâmicas nas três condições.



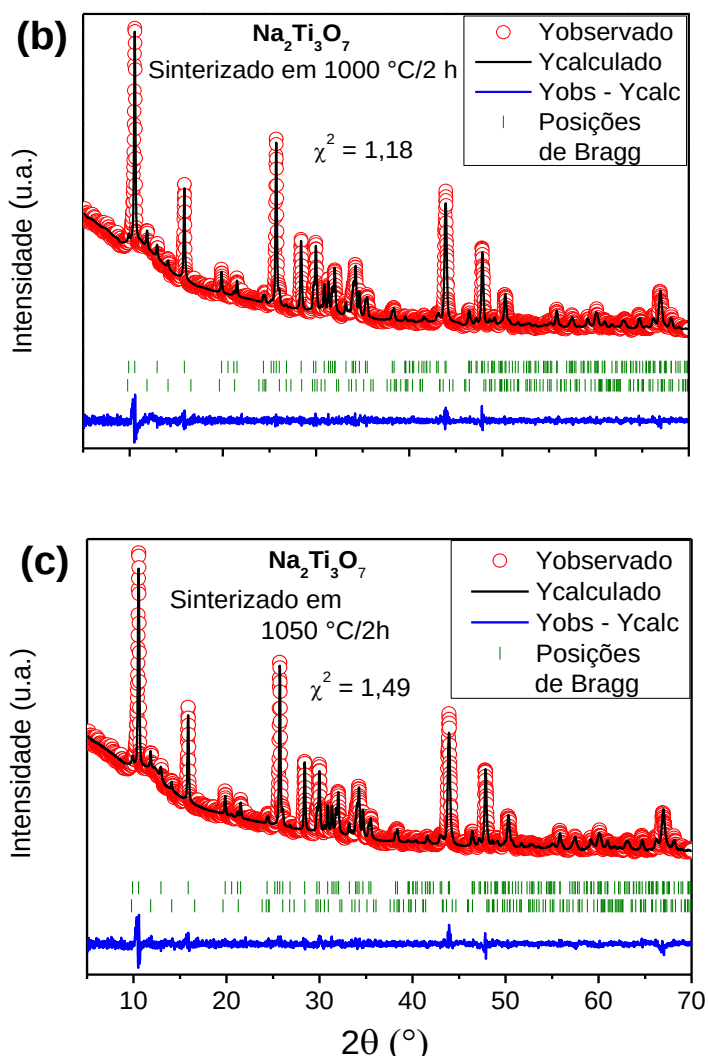


Figura 4.10: Refinamento Rietveld dos difratogramas das cerâmicas T3 sinterizadas convencionalmente a (a) 900 °C, (b) 1000 °C e (c) 1050 °C por 2 h. Os círculos vermelhos são os dados experimentais; a linha preta representa o difratograma refinado; a linha azul é a diferença entre os dados experimentais e refinados e os traços verdes representam as posições das reflexões das fases T3 (acima) e T6 (abaixo).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.3: Parâmetros de rede e fatores de qualidade obtidos do refinamento Rietveld das cerâmicas T3 sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas.

Amostra	ICSD 15463	900 °C	1000 °C	1050 °C
a (Å)	8,5719	8.5584(3)	8.5557(3)	8.5556(4)
b (Å)	3,8040	3.79780(9)	3.7984(1)	3.7982(1)
c (Å)	9,1359	9.12000(3)	9.1200(3)	9.1202(3)
β (°)	101,57	101.584(3)	101.594(3)	101.590(3)
R_p	-	21,3	22,8	23,0
R_{wp}	-	16,8	17,6	18,8
R_{exp}	-	14,0	16,3	15,6
R_{Bragg}	-	2,80	2,69	5,15
χ^2	-	1,46	1,18	1,49

Fonte: Elaborada pelo autor.

As densidades das cerâmicas sinterizadas nas diferentes temperaturas foram medidas pelo método de imersão de Arquimedes. A densidade teórica foi obtida do refinamento, levando em conta a proporção de cada fase. As densidades relativas foram então determinadas pela razão entre densidade medida e densidade teórica, e são indicadas na Tabela 4.4. Percebemos um aumento na densidade com a temperatura de sinterização, alcançando aproximadamente 93% para a cerâmica sinterizada a 1050 °C/2 h. Nota-se que existe dificuldade na densificação da cerâmica T3. Sauvet et al. [29], por exemplo, consideraram que uma cerâmica desse material estaria densa quando sua densidade relativa estivesse entre 85 – 90% da densidade teórica. Desse modo, a densidade de $(92,6 \pm 0,9)\%$ para a cerâmica T3 alcançada aqui é bastante satisfatória.

Tabela 4.4: Densidade relativa das cerâmicas T3 sinterizadas convencionalmente em diferentes temperaturas.

Condição	Densidade relativa (%)
900°C/2h	$69,8 \pm 0,4$
1000°C/2h	$91,8 \pm 0,6$
1050°C/2h	$92,6 \pm 0,9$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tendo em vista a maior densidade da cerâmica sinterizada em 1050 °C, os demais estudos foram realizados nessa amostra. A Figura 4.11 apresenta as imagens de MEV da superfície (Figura 4.11a) e fratura (Figura 4.11b), bem como o espectro de energia dispersiva (Figura 4.11c) e o mapa elementar (Figuras 4.11d e 4.11e) associado aos elementos químicos ao longo da região de análise (inserida na Figura 4.11c). As medidas foram realizadas sem qualquer tratamento térmico ou ataque químico nas cerâmicas. Nas Figuras 4.11a e 4.11b pode ser visto que os grãos apresentam formato de bastões cilíndricos, aleatoriamente distribuídos e de variados tamanhos, com TMG de $(5,7 \pm 5,4)$ µm de comprimento por $(2,0 \pm 1,6)$ µm de largura (as incertezas representam a distribuição de tamanho de grãos). Os grãos maiores surgem do processo de crescimento entre grãos menores, típico do processo de sinterização. Note também a ausência de poros, mesmo na região de fratura, confirmando a eficiente densificação e corroborando a alta densidade relativa determinada pelo método de Archimedes (Tabela 4.4). Considerando agora o espectro EDS (Figura 4.11c) e as análises de mapeamento elementar (Figura 4.11d e 4.11e), pode ser visto a boa distribuição do Na e do Ti na cerâmica. Também podem ser vistos os picos referentes à prata (Ag) empregada no recobrimento da amostra.

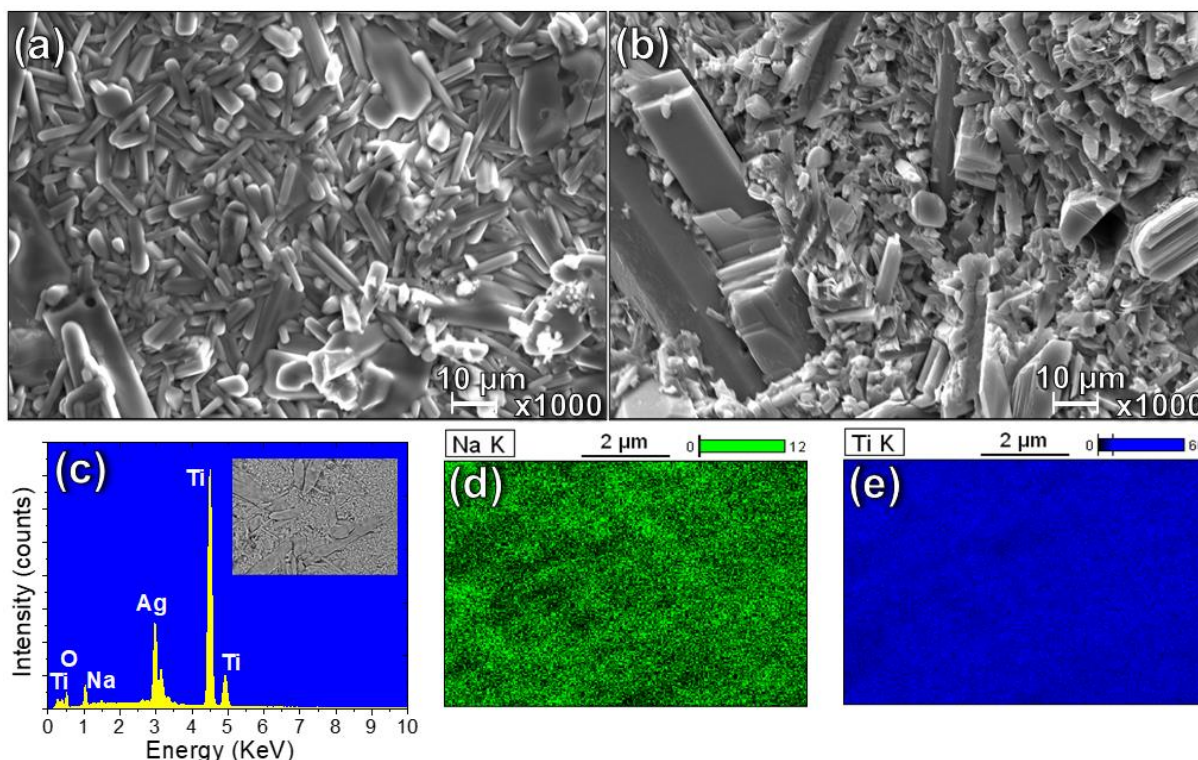


Figura 4.11: Imagens de MEV da (a) superfície e (b) fratura (seção transversal), (c) espectro de EDS e mapeamento elemental do (d) Na e (e) Ti da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente a 1050 °C/2 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 Caracterização elétrica do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizado convencionalmente

Medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura foram realizadas a fim de analisar as propriedades elétricas das cerâmicas T3 sinterizadas. A Figura 4.12 apresenta a parte real da permissividade relativa ϵ' – constante dielétrica (Figura 4.12a) e a perda dielétrica $\text{tg } \delta$ (Figura 4.12b), ambas em função da frequência. Os valores foram obtidos do espectro de impedância empregando a relação da Tabela 2.1. De alta para baixas frequências, ϵ' mostra um platô de baixa permissividade ($\sim 10^2$), atribuída à contribuição do grão, e uma dispersão discreta que se confunde com um segundo platô ainda em formação, com valor de permissividade em torno de 10^3 , atribuída à resposta do contorno de grãos. Essa sutil dispersão é melhor percebida no espectro da perda dielétrica (Figura 4.12b), na qual surge como um pico resultante do evento de relaxação dielétrica, discutido no Capítulo 2.

As curvas a 25 °C nesses espectros (Figura 4.12) possuem diferenças com relação as demais. No espectro de ϵ' essa curva não apresenta qualquer formação de um segundo platô em baixas frequências, apenas um aumento de ϵ' que foi atribuído à polarização na interface amostra-eletrodo [98]. No espectro da $\text{tg } \delta$, um pico de relaxação bem definido e alargado ocorre entre 10^3 e 10^4 Hz, diferente das outras curvas em que os picos ocorrem em frequências menores

que 10^2 Hz. Como será visto no espectro da resistividade (Figura 4.13), nessa temperatura não foi possível observar a contribuição do contorno de grão, apenas do grão e da polarização na interface amostra-eletrodo, o que deve justificar as diferenças apontadas. Ainda é possível observar na Figura 4.12 que as curvas são afetadas de maneira diferente pela temperatura. Há uma diminuição no valor da constante dielétrica (Figura 4.12a) e um deslocamento dos picos de relaxação em direção às baixas frequências (Figura 4.12b) com o aumento da temperatura até 80 °C, a partir da qual passa a apresentar um comportamento dielétrico típico, semelhante àquele apresentado pela cerâmica LLTO (Seção 4.1), com um aumento no valor da constante dielétrica e um deslocamento dos picos de relaxação em direção às altas frequências com o aumento da temperatura. Esse comportamento será melhor analisado no formalismo da resistividade (impedância corrigida pelo fator geométrico) logo a diante.

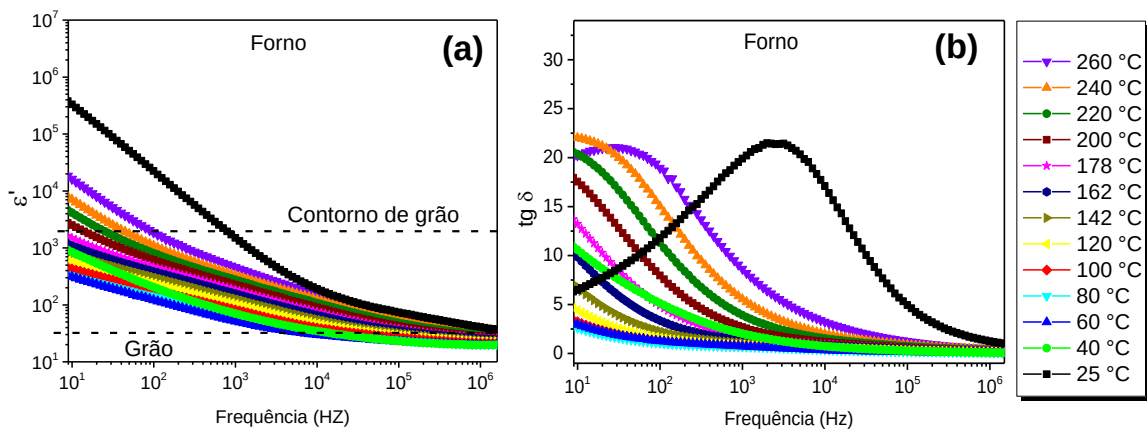


Figura 4.12: (a) Constante dielétrica ϵ' e (b) perda dielétrica $\text{tg}\delta$ da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.13 mostra o espectro de impedância no formalismo da resistividade. Diferentemente do que é esperado para materiais dielétricos convencionais em que a resistividade diminui com o aumento da temperatura, é possível observar na Figura 4.13 um aumento da resistividade com o aumento da temperatura até cerca de 80 °C e uma subsequente diminuição para temperaturas maiores. Este comportamento é característico de materiais com coeficiente positivo da resistência com o aumento da temperatura (PTCR), efeito de grande utilidade em eletrônica, sendo empregado principalmente na construção de elementos termistores [44]. O detalhe na Figura 4.13 destaca os espectros de menor resistividade.

Adicionalmente, os espectros da Figura 4.13 apresentam, aparentemente, um único semicírculo em todo o intervalo de frequência e temperatura analisado, o que está de acordo com relatos da literatura [28,29,32,104,105]. Contudo, um comportamento dielétrico típico de

cerâmicas envolve a contribuição tanto do grão quanto de contorno de grão, evidenciado por dois semicírculos no espectro de impedância (ou de resistividade). Cada uma dessas regiões deve apresentar um tempo de relaxação característico, como explicado na Seção 2.6. Duas possíveis causas para a não revelação dos dois semicírculos pode estar associada à janela de observação do equipamento de medida (intervalo de frequência e temperatura analisados) e à diferença entre os tempos de relaxação das duas microrregiões ser inferior a duas ordens de grandeza. Após a análise dos espectros (Figura 4.14), foram observados dois semicírculos relativos às regiões de grão e contorno de grãos com diferença entre os tempos (ou frequência) de relaxação inferior a duas ordens de grandeza. Esse fato também é o responsável pelo espectro da constante dielétrica (Figura 4.12a) não apresentar uma dispersão entre dois platôs bem resolvidos. Contudo, desde que a limitação não resida na janela de observação do equipamento de medida, ainda assim é possível separar essas duas regiões através da técnica de espectroscopia de impedância empregando o método de circuitos equivalentes.

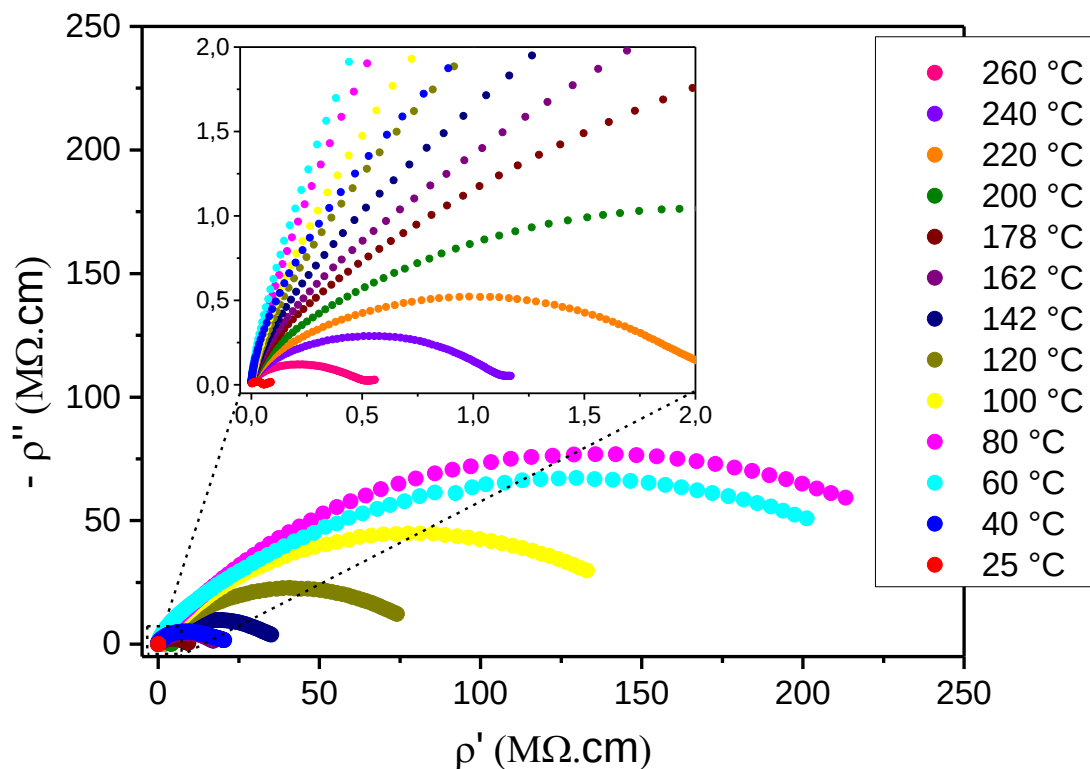


Figura 4.13: Espectro de resistividade complexa da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente a 1050 °C/2 h medido em várias temperaturas. Em detalhe são apresentados os espectros de menor resistividade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.14 está representado o espectro da resistividade para algumas temperaturas estudadas, juntamente com o circuito equivalente empregado (Figura 4.14b), os ajustes e os semicírculos associados às regiões de grão e contorno de grãos. Os ajustes foram obtidos pelo

emprego do circuito equivalente (Figura 4.14b), utilizando o *software Zview*. Os números acima dos espectros indicam o logaritmo na base 10 para algumas frequências específicas. De modo geral, os espectros são semelhantes para as várias temperaturas, apresentando um semicírculo alargado e bastante descentralizado, com o centro abaixo do eixo da abscissa. Para temperaturas acima de 200 °C e em 25 °C, o espectro de resistividade apresenta uma calda em baixas frequências, associada a efeitos de interface amostra-eletrodo, não analisado no presente trabalho, de modo que desconsideramos essa região para efeitos de ajuste. A Figura 4.14a apresenta a resistividade complexa medida em 40 °C com ampliação da região de altas frequências ($> 10^5$ Hz), revelando o semicírculo de baixa resistividade associada ao grão. Nas demais temperaturas [Figuras 4.14b, (c) e (d)], a região do grão é bem evidente e não houve necessidade de ampliação.

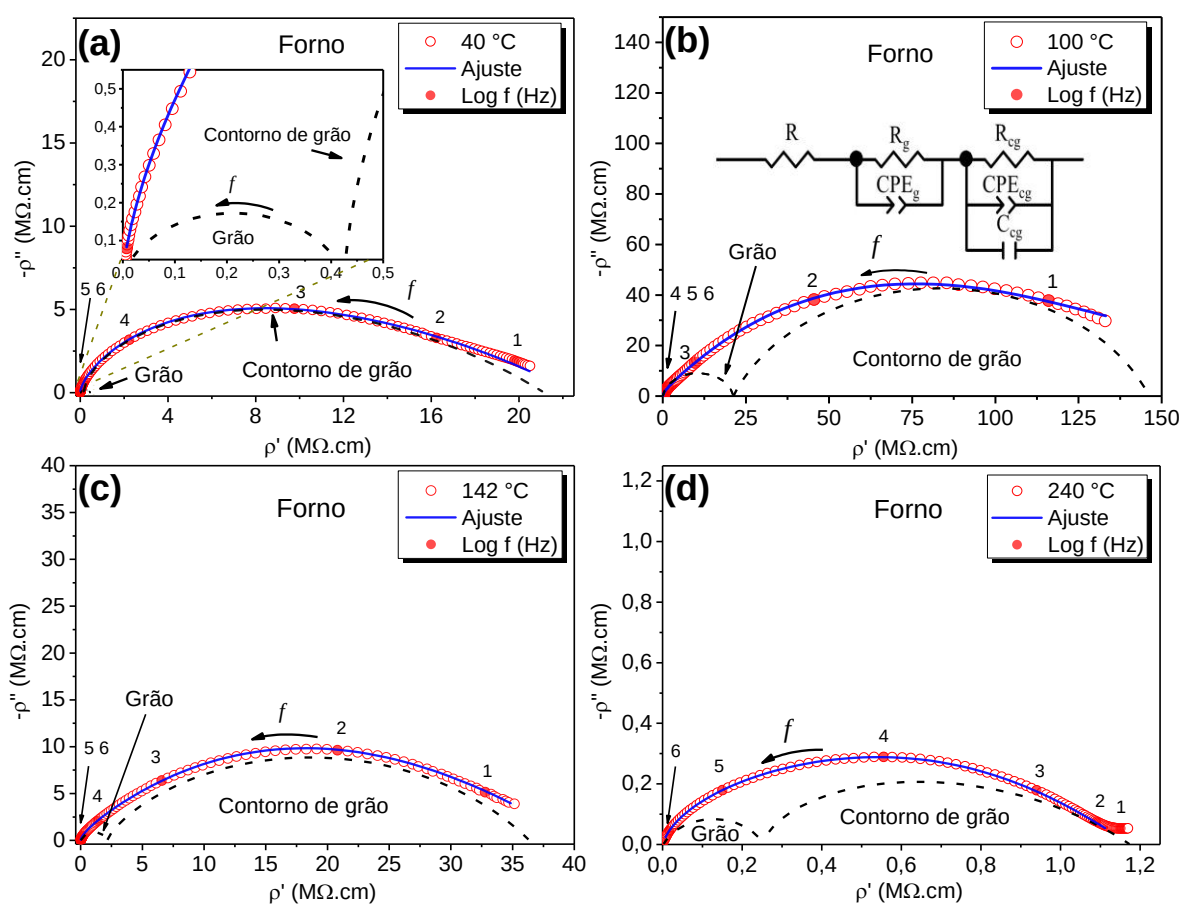


Figura 4.14: Resistividade complexa da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente a 1050 °C/2 h medida em (a) 40 °C, (b) 100 °C, (c) 140 °C e (d) 240 °C. Os círculos vazados são os pontos experimentais, os círculos cheios representam o logaritmo de base dez da frequência (cujos valores são representados pelos números), as linhas pontilhadas e a linha azul representam os ajustes teóricos baseados no modelo do circuito equivalente para as regiões de grão, contorno de grão e da curva experimental completa.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.14b mostra o espectro de resistividade medido em 100 °C, bem como o circuito equivalente empregado nos ajustes de todas as curvas. O circuito equivalente empregado baseia-se no modelo de *brick-layer* (Seção 2.6) e é composto pela combinação de um circuito R-CPE paralelo, para a contribuição do grão em altas frequências, associado em série com uma combinação R-CPE-C em paralelo, referente à contribuição do contorno de grão. Um elemento R foi adicionado no início do circuito para levar em conta possíveis interferências de cabos e contatos elétricos. O elemento CPE permite simular o espectro considerando uma descentralização do semicírculo com deslocamento abaixo do eixo das abscissas, bastante evidente nos resultados apresentados na Figura 4.14, que ocorre devido ao comportamento do tipo não-Debye. A contribuição desse elemento para capacitância e resistência equivalentes do circuito é calculada seguindo o modelo proposto por Chang [106] e a associação dos elementos do circuito. Em 25 °C a contribuição do contorno de grão não é revelada no intervalo de frequência estudado, de modo que o circuito equivalente para essa temperatura consiste apenas de um elemento R associado em série a um circuito R-CPE-C em paralelo.

Através do ajuste dos dados experimentais de impedância obteve-se os valores de resistência e capacitância da cerâmica nas diferentes temperaturas. A resistividade (ρ) foi determinada utilizando o fator geométrico da amostra (Seção 2.6). Os ajustes das curvas em todas as temperaturas e em todo o intervalo de frequência analisado apresentaram erro inferior à quarta casa decimal. Como pode ser visto na Figura 4.15a, a cerâmica sinterizada convencionalmente apresenta um aumento da resistividade com a temperatura até cerca de 80 °C tanto para o grão quanto para o contorno de grão, sendo esse efeito superior no contorno de grão, região naturalmente mais resistiva. Analisando a resistividade total (em escala logarítmica) em função da temperatura (Figura 4.15b), nota-se um típico comportamento PTCR com salto de 4 ordens de grandeza, com máximo em 80°C. Acima de 80 °C, a resistividade segue o comportamento do tipo Arrhenius, diminuindo com o aumento da temperatura. Este comportamento não é comumente observado no titanato de sódio e tem seu único relato na literatura no recente trabalho de Basílio et al. [34], no qual os autores estudaram um compósito cerâmicos com a mistura das fases T3 e T6 nas proporções T6:T3 = 84:16% para a cerâmica sinterizada convencionalmente e T6:T3 = 86:14% para a cerâmica sinterizada a laser. Nesse relato, os autores reportaram um salto na magnitude da resistividade de 3 ordens de grandeza no intervalo de temperatura de 25 °C a 250 °C.

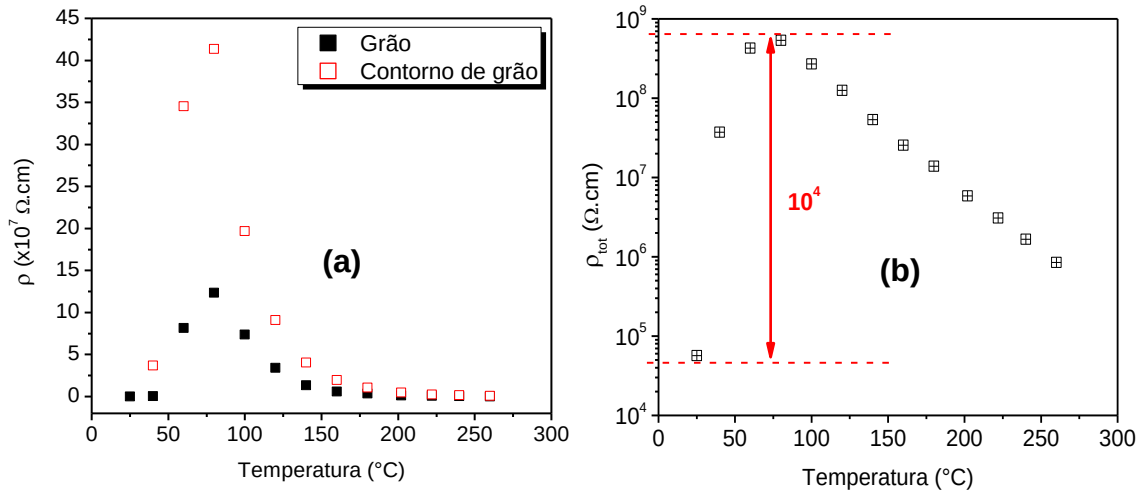


Figura 4.15: (a) Dependência da resistividade do grão e contorno de grão, e (b) da resistividade total com a temperatura da cerâmica T3 sinterizada convencionalmente a 1050 °C/2 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em materiais cerâmicos a base de BaTiO_3 , o crescimento anômalo da resistência acontece próximo a temperatura de Curie (T_c), quando há uma transição de fase tetragonal (ferroelétrica) para uma fase cúbica (paraelétrica), e normalmente está associada ao surgimento de uma barreira de potencial na região do contorno de grão [44,107]. No entanto, não foi possível observar nenhuma transição de fase do T3 no intervalo de temperatura estudado, bem como não há relatos na literatura [30]. Basílio et al. [34] sugeriram que a sinergia entre as duas estruturas cristalinas (fases T3 e T6) presentes no compósito cerâmico estudado seria a responsável pela mudança no mecanismo de mobilidade dos portadores de carga. De acordo com os autores, a criação de uma barreira de potencial ocorre porque a fase T6, que possui estrutura cristalina em forma de túnel, favorece a dinâmica de difusão de portadores de carga do tipo p , enquanto que a fase T3, que possui uma estrutura cristalina em forma de camadas e forma um arranjo de íons no formato de dentes de serra, resulta em uma grande resistência e dificulta a migração dos portadores de carga.

Diferentemente do trabalho de Basílio et al. [34], que analisaram um compósito, com a quantidade da fase T6 superior em mais 80% à fase T3, neste trabalho foi estudada a amostra com 95% da fase T3 e cerca de 5% de fase secundária T6. Ainda assim foi observado um salto PTCR de quatro ordem de grandeza, superior àquela alcançada por Basílio. De todo modo, acredita-se que a sinergia entre as fases T3 e T6 possa estar criando as condições para o surgimento do efeito PTCR no titanato de sódio aqui estudado. Contudo, estudos mais completos dos sistemas T3 e T6 se faz necessário para verificar tal hipótese.

As energias de ativação do processo de condução do grão e do contorno de grão foram determinadas para temperaturas acima de 80 °C (Figura 4.16), empregando a lei de Arrhenius

(Equação 2.10). A energia de ativação obtida foi de $0,63 \pm 0,03$ eV para o grão e $0,57 \pm 0,02$ eV para o contorno de grão, o que está de acordo com os valores reportados na literatura para condução de Na^+ no T3 ($0,65 - 0,79$ eV) [1,29,30,32]. As condutividades à temperatura ambiente foram respectivamente $0,16 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ e $0,18 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, para o grão e o contorno de grão.

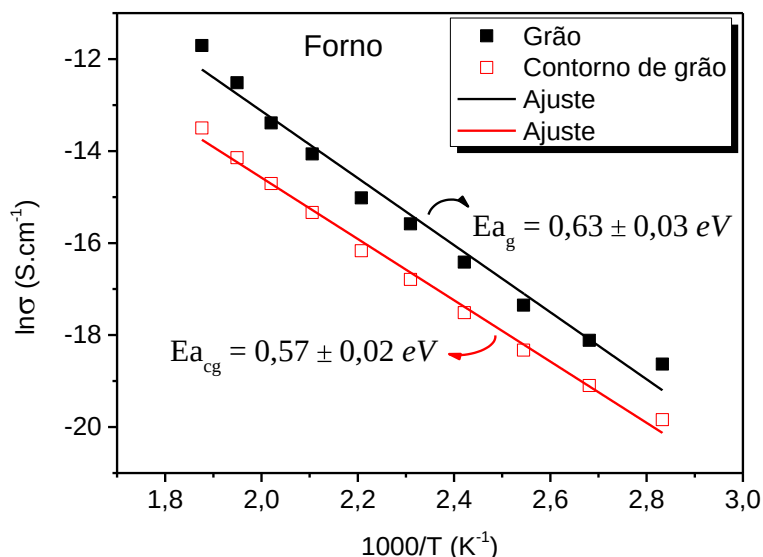


Figura 4.16: Condutividade do grão e contorno de grão para a cerâmica de T3 sinterizada em 1050 °C/2 h. A Energia de ativação (E_a) foi determinada pelo coeficiente linear da reta, de acordo com a Equação 2.10.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 Conclusões da seção

Nesta etapa do trabalho, o titanato de sódio com fase única $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ foi sintetizado com sucesso pelo método dos precursores poliméricos modificado. Cerâmicas densas (93%) foram produzidas através de sinterização convencional a 1050 °C por 2 h, com fase majoritária T3 e uma pequena quantidade da fase T6 (< 5%). Os resultados de caracterização elétrica em função da temperatura revelaram um comportamento anômalo da resistividade, identificado como efeito PTCR, com um salto de 4 ordens de grandeza na resistividade entre a temperatura ambiente e 80 °C. Esse comportamento pode estar associado a uma mudança no mecanismo de mobilidade dos portadores de carga, devido à criação de uma barreira de potencial entre as estruturas cristalinas das fases T6 e T3. Acima de 80 °C a condutividade segue o comportamento do tipo Arrhenius, com uma energia de ativação típica da mobilidade de íons Na^+ na matriz do T3 e uma condutividade do grão à temperatura ambiente de $0,16 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. A condutividade do contorno de grão reduz a condutividade total da cerâmica e representa

um obstáculo a ser superado. Por outro lado, o efeito PTCR revelado marca um potencial de aplicação em outros campos.

4.3 Estudo do efeito PTCR na cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizada a laser

Na seção anterior foi estudada a cerâmica trititanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ produzida pelo método dos precursores poliméricos e sinterizada convencionalmente (T3-Forno). A cerâmica apresentou um comportamento anômalo da resistividade identificado com o efeito PTCR com salto de quatro ordens de grandeza no intervalo de 25 °C a 80 °C. Nesta seção são apresentados os resultados da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterização a laser (T3-Laser) e o estudo comparativo das propriedades elétricas das cerâmicas obtidas pelos dois métodos de sinterização (convencional e laser).

4.3.1 Sinterização a laser da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

A síntese dos pós T3 foi explicada na Subseção 3.1.2 e esquematizada na Figura 3.2. A sinterização a laser segue o procedimento experimental descrito na Seção 3.2. Visando à obtenção de cerâmicas densas, foram realizados diversos testes iniciais estabelecendo as relações de diâmetro do feixe incidente sobre a amostra (variando de 10,4 mm a 15,7 mm), densidade de potência do feixe laser (de 0,17 W/mm² a 0,28 W/mm²) e tempo de patamar (de 30 s a 15 min). Dentre todas as condições de sinterização realizadas, adotou-se a densidade de potência (potência/área) de 0,17 W/mm² com tempo de patamar variando de 1 a 10 min, e diâmetro do feixe de 14,15 mm². Para maiores densidades de potência surgem danos perceptíveis nas cerâmicas, como trincas e fusão. Com menores densidades de potência, as cerâmicas não apresentaram resistência mecânica apreciável, e a densidade relativa foi muito baixa.

Também foram realizados testes de sinterização partindo de pós semicristalinos (pré-calcinados a 500 °C/5 h) e tratados termicamente a temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C por 2 h. Partindo dos pós pré-calcinados a 500 °C, as tentativas de sinterização não foram bem sucedidas, e algumas amostras estouraram durante o aquecimento no laser devido ao rápido aquecimento e à grande quantidade de matéria orgânica ainda presente no pó. A sinterização partindo dos pós calcinados a 700 °C/2 h e 800 °C/2 h também não foi satisfatória e a densidade das cerâmicas obtidas foi mais baixa que aquelas obtidas partindo dos pós tratados a 600 °C/2 h, possivelmente pelo surgimento de fases secundárias. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas a laser com densidade de potência de 0,17 W/mm², tempo de patamar variando de 1 a 10 min, e a partir dos pós tratados a 600 °C por 2 h. Como pode ser visto, o tempo de patamar não teve grande influência na densidade final das cerâmicas, considerando as incertezas, e dessa forma optou-se por realizar o estudo

comparativo entre a amostra sinterizada por 1 minuto de patamar e a cerâmica sinterizada convencionalmente a 1050 °C/2 h, esta última apresentada na Seção 4.2.

Tabela 4.5: Densidade medida das cerâmicas T3 sinterizadas a laser por diferentes tempos de patamar.

Condição	Densidade relativa (%)
1 minuto	87,6 ± 0,4
5 minutos	85,6 ± 1,9
10 minutos	87,5 ± 0,3

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 Caracterização (micro)estrutural da cerâmica $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizada a laser

A Figura 4.17 mostra os difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas convencionalmente e a laser, juntamente com o padrão da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ICSD: 15463). É possível ver que ambos os métodos de sinterização possibilitaram a obtenção da fase T3. Como discutido na Seção 4.2, a cerâmica sinterizada convencionalmente revelou uma pequena quantidade da fase secundária T6 (< 5%), indicada por asteriscos próximos ao pico principal ($\sim 10^\circ$) na Figura 4.17; enquanto que a cerâmica sinterizada a laser apresentou fase cristalina única T3. Para uma melhor confirmação da fase T3, foi realizado o refinamento Rietveld, mostrado na Figura 4.18.

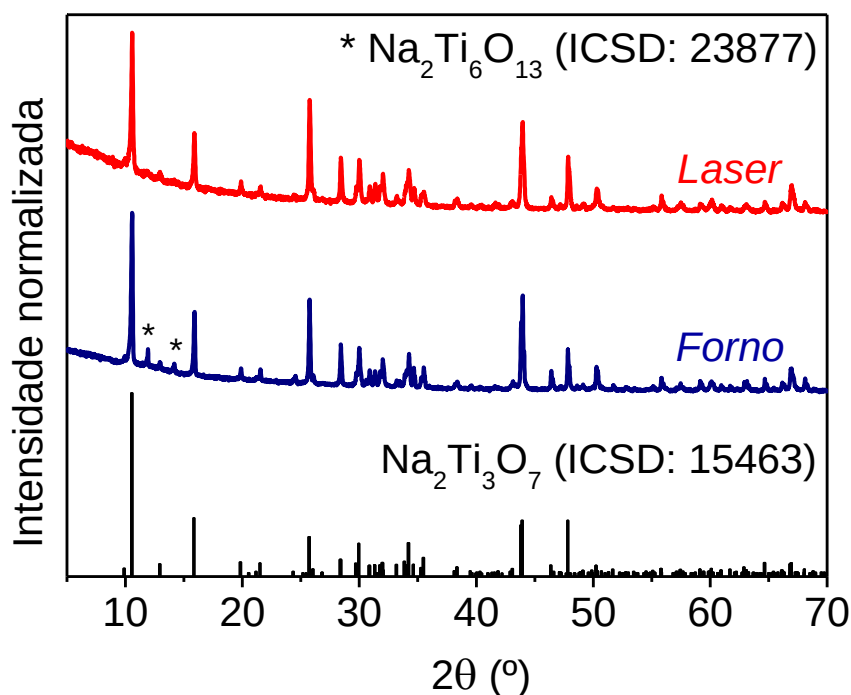


Figura 4.17: Padrão de difração de raio X para as cerâmicas T3 sinterizadas convencionalmente e a laser.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O refinamento foi realizado utilizando as fichas cristalográficas do banco de dados ICSD: 15463 (T3) e 23877 (T6). Os parâmetros de rede e fatores de qualidade do refinamento para a cerâmica T3-laser estão sumarizados na Tabela 4.6. Como pode ser visto, houve uma boa concordância entre os dados experimentais e refinados, com χ^2 inferior a 1,5. Note que apesar do refinamento ter sido feito considerando as fases T3 e T6, na cerâmica T3-Laser (Figura 4.18) os dados convergiram para 100% da fase T3, enquanto que na cerâmica T3-Forno (Figura 4.10c) houve a convergência do ajuste de 95,23% para a fase T3 e 4,77% para a fase T6. De acordo com a literatura, é comum haver a estabilização de fases secundárias, principalmente a T6, na produção do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, independentemente do método de síntese [28–34]. Neste ponto é importante lembrar que o pó de partida para obtenção das cerâmicas a laser e convencional foi o mesmo. Assim, considerando que a fase T6 possui proporcionalmente menos Na (Na:Ti = 1:3) que a fase T3 (Na:Ti = 2:3) e que durante a síntese, tanto nos relatos da literatura como neste trabalho, partiu-se da estequiometria correta para obtenção da fase T3, é plausível propor que a estabilização da fase T6 ocorre por uma perda de estequiometria devido à evaporação do Na durante a sinterização convencional, fato esse que não ocorre ou ocorre em menor quantidade na sinterização a laser. Ou seja, o rápido processamento, cerca de 10 min entre aquecimento, tempo de patamar (60s) e resfriamento, diminui consideravelmente a perda de Na e, consequentemente, favorece a estabilização da fase única T3.

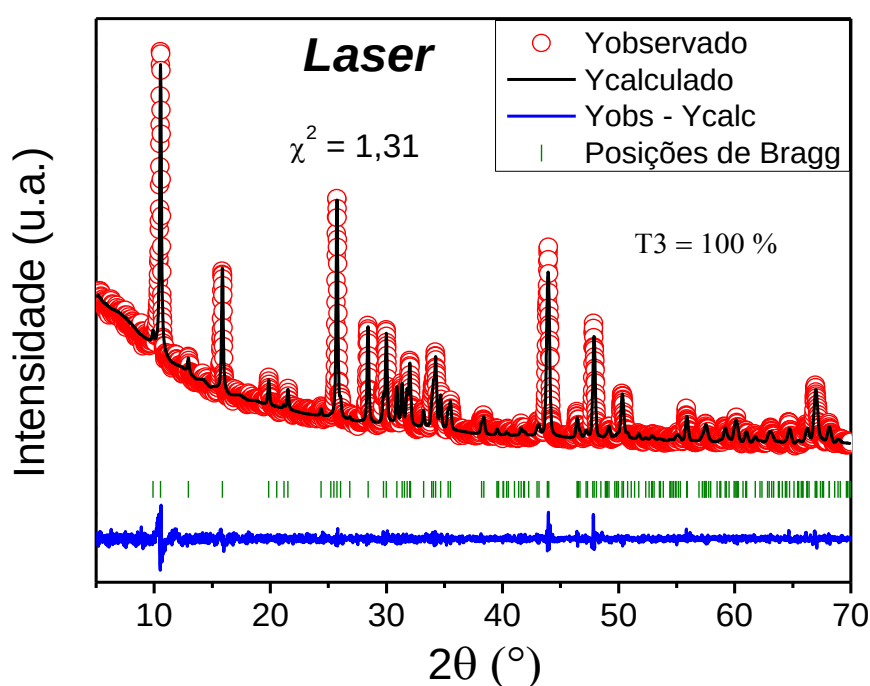


Figura 4.18: Refinamento Rietveld da cerâmica T3-Laser.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.6: Parâmetros de rede e fatores de qualidade obtidos do refinamento Rietveld para a cerâmica T3-Laser.

Amostra	ICSD 15463	T3-Laser
a (Å)	8,5719	8,5552(3)
b (Å)	3,8040	3,796(1)
c (Å)	9,1359	9,1159(3)
β (°)	101,57	101,584(3)
R_p	-	21,4
R_{wp}	-	16,5
R_{exp}	-	14,5
R_{Bragg}	-	2,62
χ^2	-	1,31

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.19 mostra imagens de MEV da superfície (a) e (b), borda – região diametralmente mais distante do centro – (c) e fratura (d) da cerâmica T3-Laser. Como pode ser visto (Figuras 4.19a-b), a cerâmica produzida apresenta grãos em formato de bastões cilíndricos crescidos aleatoriamente. Os grãos obedecem a uma distribuição lognormal com TMG de $3,0 \pm 1,5$ μm de comprimento e $1,0 \pm 0,4$ μm de largura (a incerteza representa a distribuição de tamanhos obtidos a partir do ajuste da função lognormal), representando uma redução no tamanho de grãos em relação à cerâmica T3-Forno de aproximadamente 50%. Analisando a Figura 4.19c (borda) é possível observar uma boa homogeneidade no tamanho dos grãos, confirmando que há pouca variação de temperatura em ambas as regiões, mesmo com o perfil gaussiano do feixe laser, e assim garantindo uma sinterização homogênea ao longo do diâmetro da cerâmica. Por meio da imagem da seção transversal (Figura 4.19d) é possível ver a baixa porosidade interna, indicando uma boa densificação do corpo cerâmico, mesmo com as dificuldades já conhecidas na literatura para a densificação desse composto [29,34]. No entanto, a densidade relativa (Tabela 4.5) obtida por meio do método de imersão de Arquimedes foi de $(87,6 \pm 0,4)\%$, menor que a densidade obtida para a cerâmica T3-Forno $(92,6 \pm 2,6)\%$, mas dentro do intervalo de boa densidade para a cerâmica T3 referido por Sauvet et al. [29].

Nas Figuras 4.19e-g são apresentados o espectro EDS e as imagens de composição elementar para o Na e Ti. Note que há boa homogeneidade da distribuição dos elementos Na e Ti ao longo da cerâmica sinterizada a laser (região inserida na Figura 4.19e), indicando que não houve segregação de algum elemento. O elemento Ag identificado foi utilizado no recobrimento da cerâmica para as medidas de MEV.

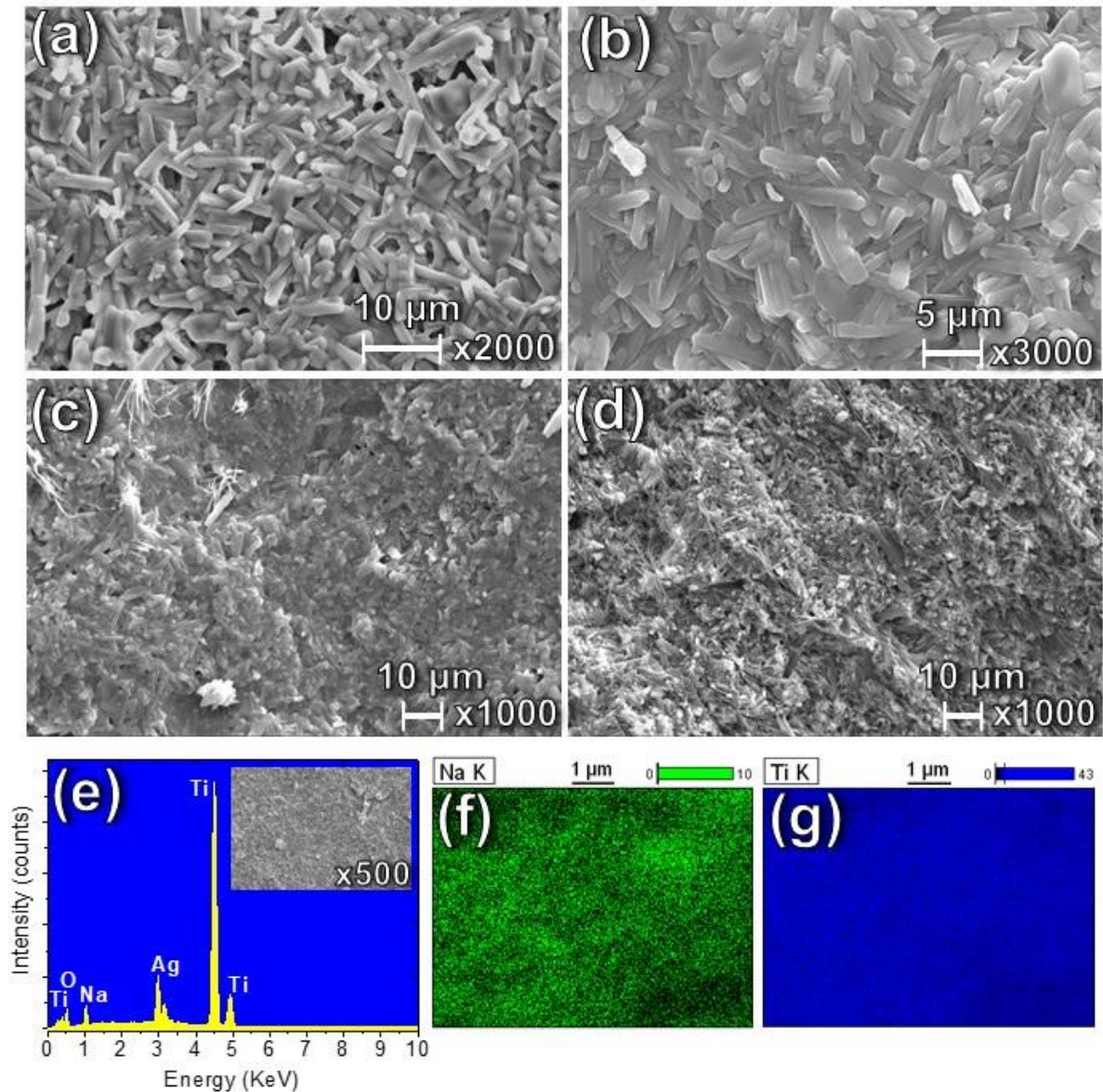


Figura 4.19: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da cerâmica T3-Laser. Regiões de (a) e (b) centro, (c) borda e (d) fratura; (e) espectro EDS e mapeamento elementar do (f) Na e (g) Ti.
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.3 Caracterização elétrica do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizada a laser

As medidas elétricas realizadas na cerâmica T3-Laser seguem as mesmas condições mencionadas para a cerâmica T3-Forno (Seção 4.2). A Figura 4.20 apresenta a parte real da permissividade relativa ϵ' (Figura 4.20a) e a $\text{tg}\delta$ (Figura 4.20b), ambas em função da frequência, que foram obtidas do espectro de impedância. De modo geral, os espectros da cerâmica T3-Laser (Figura 4.20) são semelhantes aos espectros da cerâmica T3-Forno (Figura 4.12). De alta a baixas frequências, ϵ' mostra um platô de baixa permissividade ($\sim 10^2$), atribuída à contribuição do grão, e uma dispersão discreta que se confunde com um segundo platô, com valor de ϵ' em torno de 10^3 , atribuída à resposta do contorno de grãos. No espectro da $\text{tg}\delta$

(Figura 4.20b), essa dispersão é bem percebida na curva a 25 °C, que surge como um pico resultante do evento de relaxação dielétrica, mas foge da janela de observação para as demais temperaturas.

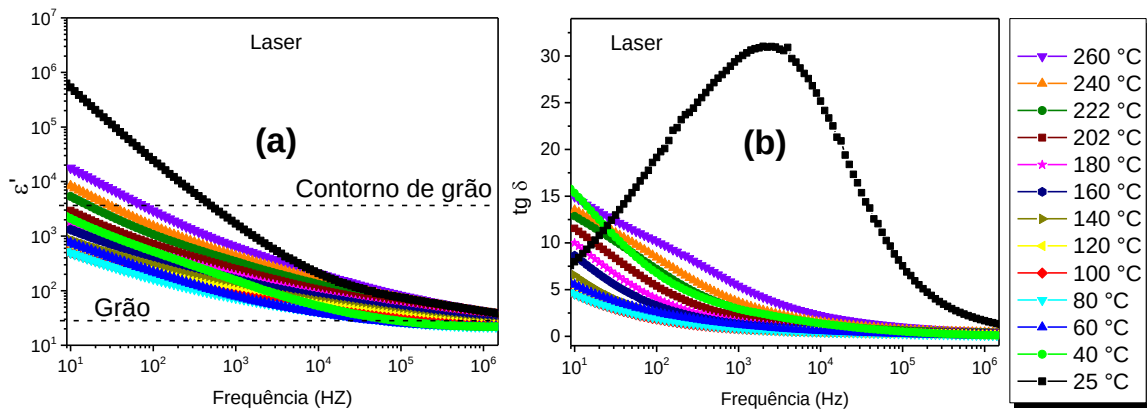


Figura 4.20: (a) Constante dielétrica ϵ' e (b) perda dielétrica $\text{tg}\delta$ da cerâmica T3-Laser. As linhas tracejadas são apenas guia para os olhos.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tal como ocorreu para a cerâmica T3-Forno, podem ser notadas algumas diferenças nas curvas a 25 °C nesses espectros em relação as demais. ϵ' apresenta um aumento mais acentuado em direção a baixas frequências, o que deve ser atribuído à polarização na interface amostra-eletrodo [98]. Já $\text{tg}\delta$ exibe um pico de relaxação bastante largo, com máximo entre 10^3 e 10^4 Hz, diferente das outras curvas em que os picos não são bem revelados, mesmo em frequências menores que 10^2 Hz. Como será visto no espectro da resistividade (Figura 4.21), nessa temperatura não foi possível observar a contribuição do contorno de grão, apenas do grão e da polarização na interface amostra-eletrodo. Ainda é possível observar na Figura 4.20 que as curvas são afetadas de maneira diferente pela temperatura. Há uma diminuição no valor da constante dielétrica (Figura 4.20a) e um deslocamento dos picos de relaxação em direção às baixas frequências (Figura 4.20b) com o aumento da temperatura até 80 °C. A partir dessa temperatura os espectros passam a apresentar um comportamento dielétrico típico, semelhante àquele apresentado pela cerâmica LLTO (Seção 4.1), com um aumento no valor da constante dielétrica e um deslocamento dos picos de relaxação em direção às altas frequências com o aumento da temperatura.

A Figura 4.21 apresenta os espectros de impedância no formalismo da resistividade em diferentes temperaturas para a cerâmica T3-Laser. Tal como observado para a cerâmica T3-Forno, os espectros aparentam apresentar um único semicírculo em todo intervalo de frequência e temperatura analisado, corroborando relatos na literatura [28,29,32,104,105]. Todavia, um

comportamento dielétrico típico de cerâmicas envolve a contribuição tanto do grão quanto de contorno de grão, evidenciado por dois semicírculos no espectro de impedância (ou de resistividade). Cada uma dessas regiões deve apresentar um tempo de relaxação característico, como explicado na Seção 2.6. Após a análise dos espectros (Figura 4.21), foram observados dois semicírculos relativos às regiões de grão e contorno de grãos com diferença entre os tempos (ou frequência) de relaxação inferior a duas ordens de grandeza.

O diâmetro dos semicírculos nos espectros da Figura 4.21 varia com a mudança da temperatura, indicando que o transporte de carga no T3 é ativado termicamente. Em destaque na Figura 4.21 está a região de altas frequências, revelando os espectros de menores resistividades. Assim como foi observado para a cerâmica T3-Forno (Seção 4.2), também foi observado um aumento da resistividade com o aumento da temperatura até cerca de 80 °C, seguido de uma diminuição da resistividade para maiores temperaturas, caracterizando um comportamento PTCR.

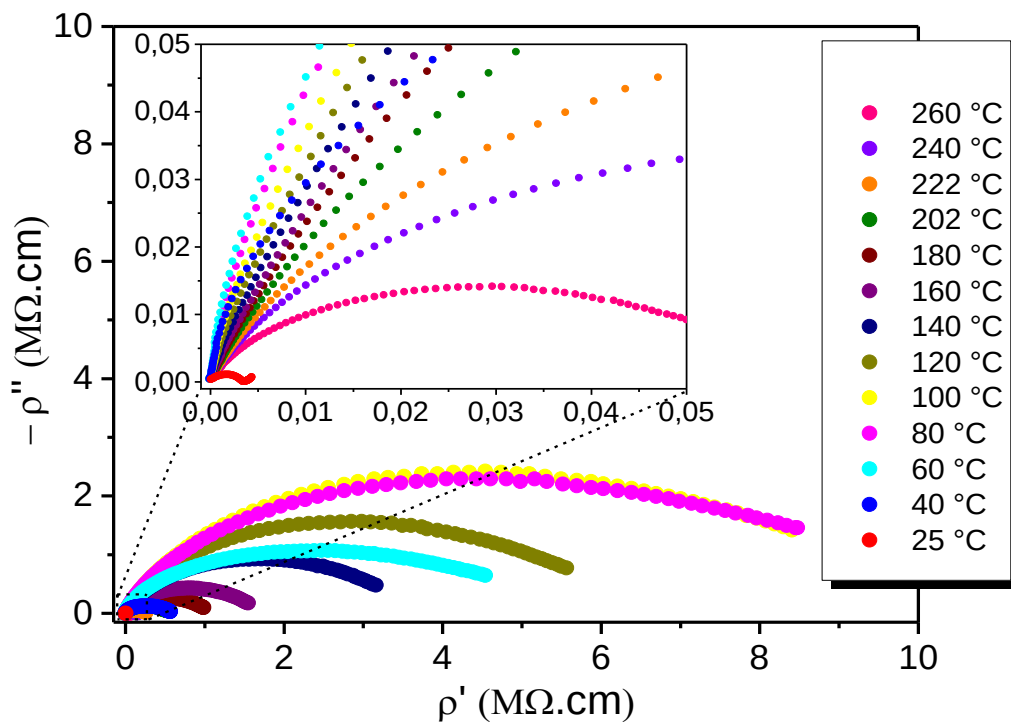


Figura 4.21: Resistividade complexa em várias temperaturas para a cerâmica T3-Laser.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.22 estão representados os espectros da resistividade da cerâmica T3-Laser para algumas temperaturas, juntamente com o circuito equivalente empregado (Figura 4.22b), os ajustes e os semicírculos associados às regiões de grão e contorno de grãos. Os ajustes foram obtidos pelo emprego do circuito equivalente (Figura 4.22b), utilizando o *software* Zview. Os

números acima dos espectros indicam frequências específicas. É possível notar que esses espectros são semelhantes àqueles da cerâmica T3-Forno (Figura 4.12). De modo geral, os espectros são semelhantes entre si para as várias temperaturas, apresentando um semicírculo alargado e bastante descentralizado, com o centro abaixo do eixo da abscissa. Para temperaturas acima de 200 °C e em 25 °C, o espectro de resistividade apresenta uma calda em baixas frequências, associada a efeitos de interface amostra-eletrodo, não analisado no presente trabalho, de modo que desconsideramos essa região para efeitos de ajuste. A Figura 4.22a apresenta a resistividade complexa medida em 40 °C com ampliação da região de altas frequências ($>10^5$ Hz), revelando o semicírculo de baixa resistividade associado ao grão. Nas demais temperaturas (Figuras 4.22b-d), a contribuição do grão obtido dos ajustes é bem evidente e não houve a necessidade de ampliação.

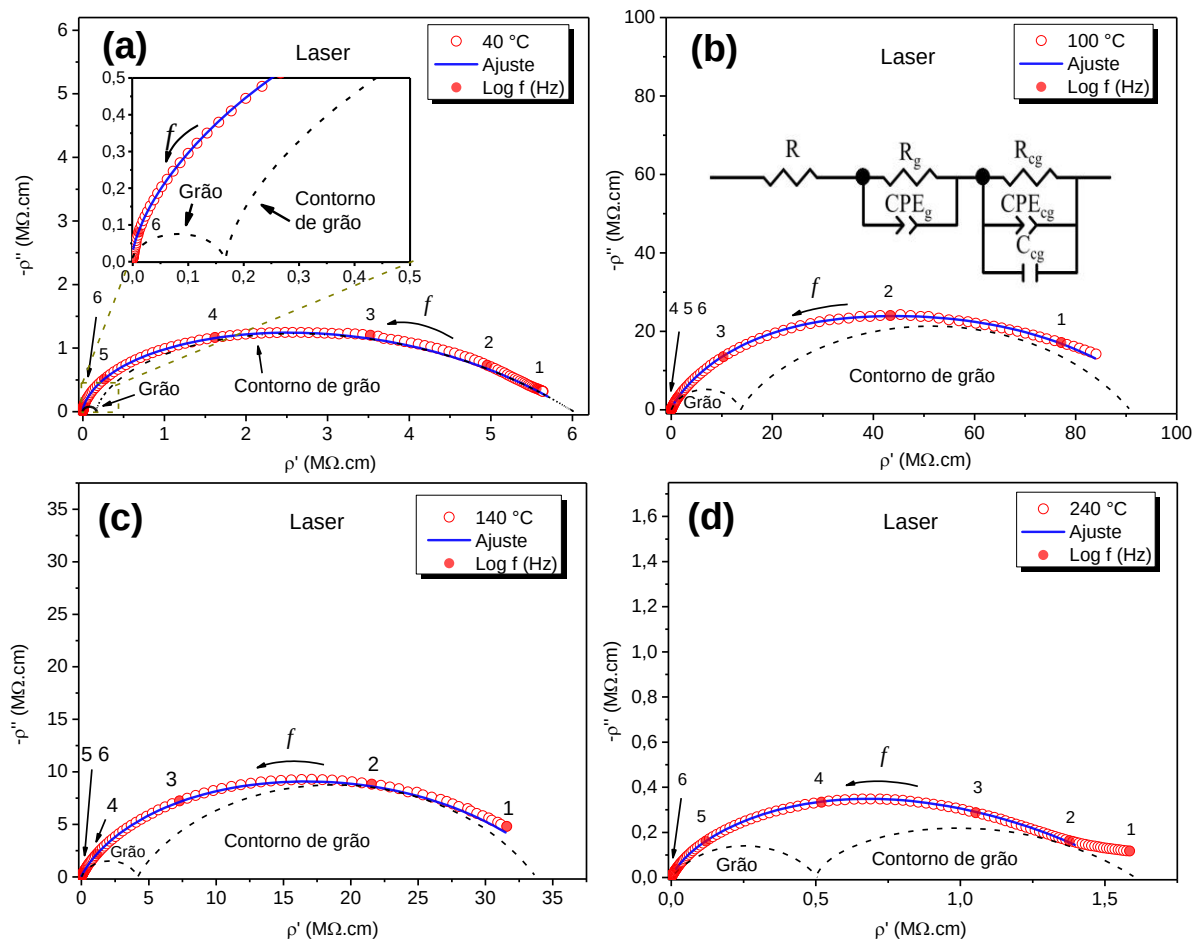


Figura 4.22: Resistividade complexa da cerâmica T3-Laser medida em (a) 40 °C, (b) 100 °C, (c) 140 °C e (d) 240 °C. Os círculos vazados são os pontos experimentais, os círculos cheios representam o logaritmo da frequência (cujos valores são representados pelos números), as linhas pontilhadas e a linha azul representam os ajustes teóricos baseados no modelo do circuito equivalente para as regiões de grão, contorno de grão e da curva experimental completa.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.22b mostra o espectro de resistividade medido em 100 °C, bem como o circuito equivalente empregado nos ajustes de todas as curvas. O circuito equivalente empregado baseia-se no modelo de *brick-layer* (Seção 2.6) e é idêntico àquele utilizado na análise da cerâmica T3-Forno (Seção 4.2), sendo composto pela combinação de um circuito R-CPE paralelo, para a contribuição do grão em altas frequências, associado em série com uma combinação R-CPE-C em paralelo, referente à contribuição do contorno de grão. Um elemento R foi adicionado no início do circuito para levar em conta possíveis interferências de cabos e contatos elétricos. O elemento CPE permite simular o espectro considerando uma descentralização do semicírculo com deslocamento abaixo do eixo das abscissas, bastante evidente nos resultados apresentados na Figura 4.22, que ocorre devido ao comportamento do tipo não-Debye. Assim como relatado na Seção 4.2, a contribuição desse elemento para capacitância e resistência equivalentes do circuito é calculada seguindo o modelo proposto por Chang [106] e a associação dos elementos do circuito. Em 25 °C a contribuição do contorno de grão não é revelada no intervalo de frequência estudado, de modo que o circuito equivalente para essa temperatura consiste apenas de um elemento R associado em série a um circuito R-CPE-C em paralelo.

Ajustando os dados experimentais de impedância através dos circuitos equivalentes adotados, obteve-se os valores de resistência e capacitância da cerâmica nas diferentes temperaturas. A resistividade foi determinada utilizando o fator geométrico da amostra, conforme explicado na Seção 2.6. Os ajustes em todas as temperaturas e em todo o intervalo de frequência analisado apresentaram erro inferior à quarta casa decimal.

Como pode ser visto na Figura 4.23a, semelhante ao comportamento observado para T3-Forno, a cerâmica T3-Laser apresenta um aumento da resistividade com a temperatura até cerca de 80 °C tanto para o grão quanto para o contorno de grão, sendo esse efeito superior para o contorno de grão, região naturalmente mais resistiva. Analisando a resistividade total (em escala logarítmica) em função da temperatura (Figura 4.23b), nota-se um típico comportamento PTCR com salto de quase 4 ordens de grandeza, inferior ao salto PTCR observado para T3-Forno. Acima de 80 °C, a resistividade segue o comportamento do tipo Arrhenius, diminuindo com a temperatura. Até onde se sabe, este é o primeiro relato de efeito PTCR na cerâmica fase única T3.

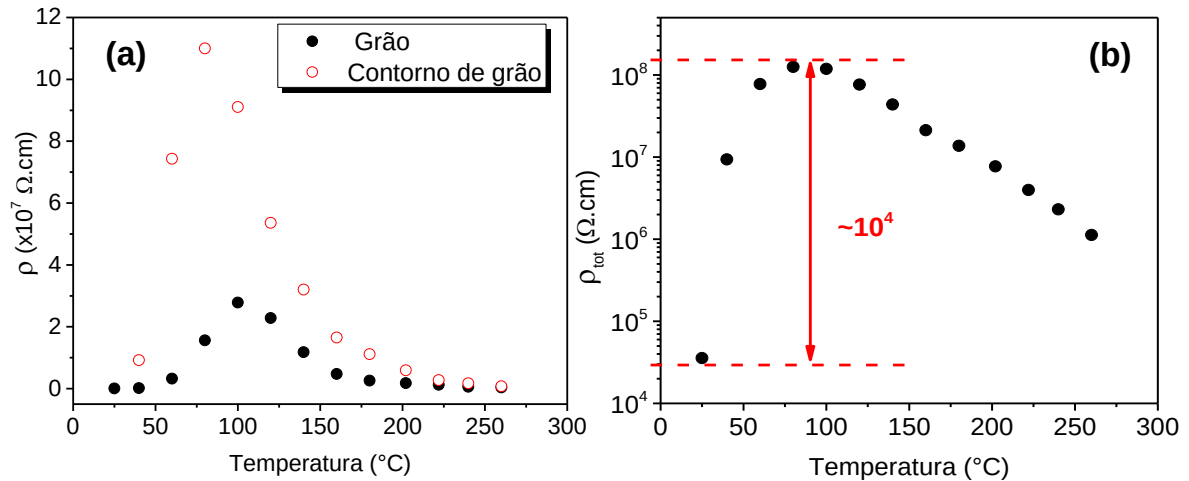


Figura 4.23: (a) Dependência da resistividade do grão e contorno de grão, e (b) da resistividade total com a temperatura da cerâmica T3-Laser.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A cerâmica sinterizada a laser apresentou menores valores de resistividade de grão e contorno de grão, e de salto da resistividade (cerca de uma ordem de grandeza menor) que a cerâmica sinterizada convencionalmente, mas ainda da mesma ordem de grandeza que àquela reportada por Basílio et. al [34]. Esta diferença no salto da resistividade pode estar associada à menor densidade da cerâmica T3-Laser. Como já mencionado na Seção anterior, no material cerâmico BaTiO_3 dopado, o crescimento anômalo da resistência acontece após a transição de fase tetragonal (ferroelétrica) para cúbica (paraelétrica) e normalmente está associada ao surgimento de uma barreira de potencial na região do contorno de grão. Todavia, o T3 não apresenta transição de fase para o intervalo de temperatura analisado. Dessa forma, a hipótese adotada para esse comportamento anômalo da resistividade no T3 foi a de que a sinergia existente entre as duas estruturas cristalinas presentes nas amostras estudadas (T3 e T6), proporciona uma mudança no mecanismo de mobilidade dos portadores de carga através da criação de uma barreira de potencial entre a estrutura T6 e a estrutura T3, resultando em uma grande resistência e na lenta migração dos portadores de carga até alcançar energia térmica suficiente para vencer a barreira de potencial.

Como discutido na Subseção 4.3.2, de acordo com os resultados de DRX (Figura 4.17) da cerâmica T3-Laser, não foi observado nenhuma evidência de segunda fase. Isso sugere duas situações: i) ainda que imperceptível a nível de DRX, a cerâmica T3-Laser deve apresentar alguma quantidade da fase secundária T6 que sustente a hipótese da sinergia entre essas duas fases; ii) o efeito PTCR na cerâmica T3 é independente dessa segunda fase, contrariando a hipótese levantada por Basílio et. al. [34] e adotada para a cerâmica T3-Forno. Dado a facilidade de volatilização do sódio quando submetido ao tratamento térmico e, consequentemente, a

facilidade de ocorrer mudança estequiométrica nesse sistema, é provável que possa existir uma pequena quantidade da fase T6 que poderia também estar relacionada com o menor salto da resistividade em comparação à cerâmica T3-Forno. Outras análises são necessárias para verificar tal hipótese. A hipótese (ii) parece ser mais plausível, porém a literatura existente é insuficiente para explicar o efeito PTCR na cerâmica T3, o que motiva novos estudos.

A partir de 100 °C, a resistividade segue o comportamento do tipo Arrhenius, diminuindo com o aumento da temperatura. A condutividade do grão da cerâmica T3-Laser obtida em temperatura ambiente foi de $0,27 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$, um pouco acima daquela obtida pela cerâmica T3-Forno ($0,16 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). A energia de ativação do processo de condução foi obtida linearizando a condutividade em função da temperatura (Figura 4.24), sendo $0,48 \pm 0,02 \text{ eV}$ para o grão e $0,50 \pm 0,03 \text{ eV}$ para o contorno de grão, menor que os valores reportados para a cerâmica T3-Forno. O valor de energia de ativação encontrado está de acordo com valores reportados na literatura para bons condutores iônicos, conforme já discutido na Seção 4.2.

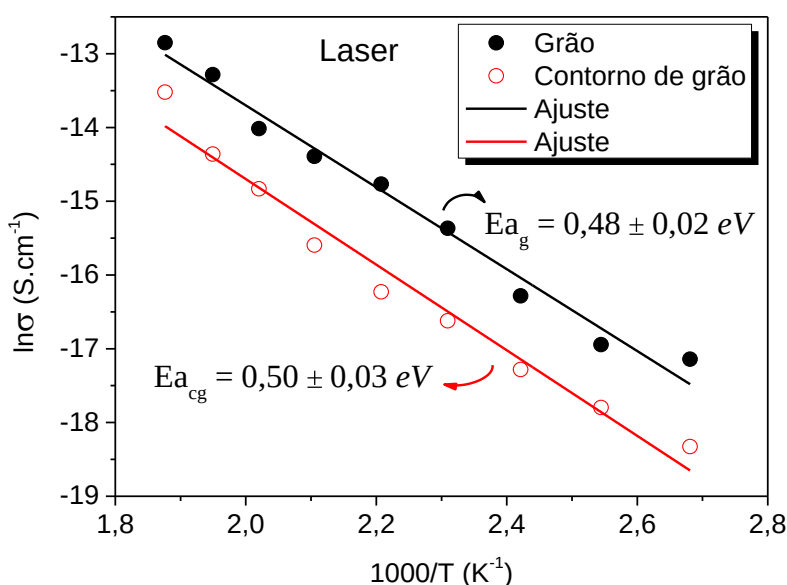


Figura 4.24: Condutividade do grão e contorno de grão para a cerâmica T3-Laser. A Energia de ativação (E_a) foi determinada pelo coeficiente linear da reta, de acordo com a Equação 2.10.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.4 Conclusões da seção

Um estudo comparativo das propriedades (micro)estrutural e elétrica das cerâmicas $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ inicialmente sintetizadas via método dos precursores poliméricos modificado e sinterizadas convencionalmente e a laser foi realizado. Pela primeira vez na literatura, foi obtida cerâmica de titanato de sódio com fase única $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sinterizada a laser. Tal fato indica que o rápido processamento da técnica de sinterização a laser foi útil em evitar, ou pelo menos

reduzir, a volatilização de Na, que gera uma perda de estequiométrica e, consequentemente, surgimento da fase T6. Adicionalmente, o rápido processamento a laser resultou em cerâmicas com TMG de 3,0 μm de comprimento e 1,0 μm de largura, uma redução de quase 50% em comparação à cerâmica T3-Forno. Ambas as cerâmicas se mostraram densas, sendo a densidade da cerâmica T3-Forno de 93% contra 87,5% para a cerâmica T3-Laser. Mesmo apresentando fase única ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), a cerâmica sinterizada a laser exibiu um comportamento PTCR, porém sendo quase uma ordem de grandeza menor que a sinterizada convencionalmente. Esse comportamento sugere uma dependência do efeito PTCR com a mistura das fases T3/T6, porém é importante destacar que a cerâmica a laser apresentou menor densidade relativa que a cerâmica convencional, fato esse que também influencia no comportamento PTCR. Acima de 100 °C a condutividade segue o comportamento do tipo Arrhenius, com energia de ativação de 0,48 eV para o grão e 0,50 eV para o contorno de grãos, valores esses menores que os determinados para a cerâmica T3-Forno. Já a condutividade à temperatura ambiente foi de $0,27 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ para o grão, um pouco maior que aquela encontrada para a cerâmica T3-Forno.

Capítulo 5

5 Conclusões

Os compostos $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ foram preparados e analisados nesse trabalho visando a melhor compreensão dos mecanismos de condução nesses materiais e seus potenciais de aplicação como eletrólitos em baterias de estado sólido. Para os dois casos, os pós cerâmicos foram sintetizados com sucesso pelo método dos precursores poliméricos e posteriormente sinterizados convencionalmente e a laser.

Para o LLTO foi obtida fase cristalina única, com estrutura cúbica, pelos dois métodos de sinterização, embora tenha sido possível identificar uma desordem maior no sítio A para a cerâmica sinterizada a laser. As cerâmicas sinterizadas pelos dois métodos apresentaram alta densidade relativa, mesmo tendo sido omitida a etapa de calcinação durante a sinterização a laser, fato esse que reduziu drasticamente o tempo de processamento. Como consequência, essa cerâmica a laser obteve menor TMG, o que resultou em uma mudança significativa na condutividade do contorno de grão, passando de $6,4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ na cerâmica convencional, para $1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ na cerâmica laser. Já a condutividade do grão à temperatura ambiente foi a mesma ($0,5 \text{ mS.cm}^{-1}$) independente da técnica de sinterização empregada.

Para o NTO, a fase cristalina única $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ foi obtida, porém após sinterização a $1050^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ houve a formação de cerca de 5% da fase T6. Fato esse não observado na cerâmica sinterizada a laser, que apresentou fase única, além de tamanho médio de grãos cerca de 50% menor. A resposta elétrica das cerâmicas de NTO apresentou um comportamento anômalo, identificado com o efeito PTCR com um salto na resistividade de 4 ordens de grandeza para a cerâmica sinterizada convencionalmente e 3 ordens para a cerâmica sinterizada a laser. Este resultado é inédito na literatura para uma cerâmica de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com fase única. O fato da cerâmica sinterizada a laser possuir fase única e ainda assim apresentar um efeito PTCR bastante pronunciado levanta duas hipóteses: a cerâmica deve apresentar uma pequena quantidade da fase T6, imperceptível por DRX; ou o efeito PTCR no $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ é independente da segunda fase, como proposto na literatura. Assim, a discussão permanece aberta e será objeto de novos estudos. A cerâmica sinterizada a laser apresentou energia de ativação do processo condutivo cerca de 24% menor para o grão e cerca de 12% menor para o contorno de grão, esses valores corroboram a literatura para condução iônica nestes compostos. Já a condutividade à temperatura ambiente foi de $0,27 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ na cerâmica laser, sendo maior que na cerâmica sinterizada convencionalmente ($0,16 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$).

Embora a condutividade do contorno de grão continue sendo um desafio a ser superado para a aplicação das cerâmicas como eletrólitos em baterias do estado sólido, esses resultados são interessantes e motivam novos estudos. Em especial, o NTO parece ser promissor em diferentes áreas, conforme o intervalo de temperatura de operação.

Capítulo 6

6 Sugestões de trabalhos futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros surgem naturalmente, inclusive com alguns desses trabalhos já em andamento por esse grupo de pesquisa. Dentre eles, podemos citar:

- A produção e estudo da família $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ com diferentes estequiometrias, sob diferentes condições de processamento, para validar a hipótese de que o processamento a laser evita perda de Li. Também para verificar possível otimização da condutividade iônica desse composto;
- Apesar dos bons valores de densidade obtidos para as cerâmicas T3 relativamente aos valores reportados na literatura, acreditamos que é possível obter melhores resultados, principalmente para a cerâmica sinterizada a laser, através da calibração dos parâmetros de sinterização. Ainda nesse sentido, pretendemos sintetizar o T3 controlando o pH visando à produção de pós não aglomerados, o que deve melhorar a compactação e consequentemente a densificação da cerâmica;
- Realizar análises Raman da cerâmica T3 para melhor detalhar a estrutura local, principalmente da cerâmica sinterizada a laser, a fim de identificar uma possível segunda fase que possa estar por trás do efeito PTCR;
- Produzir e caracterizar a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para comparar a condutividade iônica e analisar a existência do efeito PTCR também nessa cerâmica;
- Analisar a dopagem do titanato de sódio visando à amplificação do efeito PTCR nesse material;
- Realizar mais análises no NTO para melhor compreender o efeito PTCR nesse composto.

Capítulo 7

7 Referências bibliográficas

- [1] J.Y. Hwang, S.T. Myung, Y.K. Sun, Sodium-ion batteries: Present and future, *Chem Soc Rev.* 46 (2017) 3529–3614. <https://doi.org/10.1039/c6cs00776g>.
- [2] M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, *Nature.* 451 (2008) 652–657. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/451652a>.
- [3] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chemistry of Materials.* 22 (2010) 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- [4] W.E. Forum, A Vision for a Sustainable Battery Value Chain in 2030: Unlocking the Full Potential to Power Sustainable Development and Climate Change Mitigation, 2019.
- [5] C. Daniel, J.O. Basehard, *Handbook of Battery Materials*, Second, 2012.
- [6] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nat Mater.* 10 (2011) 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>.
- [7] U.S.D. of Energy, National blueprint for lithium batteries 2021–2030, 2021.
- [8] B.D. Castelvechi, ELECTRIC CARS : THE BATTERY CHALLENGE, *Nature.* 596 (2021) 336–339. <https://doi.org/doi:https://doi.org/10.1038/d41586-021-02222-1>.
- [9] E. Taylor, Tesla CEO says electric cars will double global electricity demand, 2020. <https://www.reuters.com/article/us-tesla-electric-germany-idUSKBN28B5Q8> (accessed June 18, 2022).
- [10] T.B.R. D. Linden, *Handbook of Batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 2001. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470933886.ch1>.
- [11] Q. Zhao, S. Stalin, C.Z. Zhao, L.A. Archer, Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries, *Nat Rev Mater.* 5 (2020) 229–252. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0165-5>.
- [12] T. Famprikis, P. Canepa, J.A. Dawson, M. Saiful Islam, C. Masquelier, Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries, *Nat Mater.* 18 (2019) 1278–1291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41563-019-0431-3>.
- [13] Y. Arinicheva, M. Wolff, S. Lobe, C. Dellen, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillon, D. Böhm, F. Zoller, R. Schmich, J. Li, M. Winter, E. Adamczyk, V. Pralong, *Ceramics for electrochemical storage*, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102726-4.00010-7>.
- [14] C. Li, Z. yu Wang, Z. jiang He, Y. jiao Li, J. Mao, K. hua Dai, C. Yan, J. chao Zheng, An advance review of solid-state battery: Challenges, progress and prospects, *Sustainable Materials and Technologies.* 29 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00297>.

- [15] Y. Deng, S.J. Shang, A. Mei, Y.H. Lin, L.Y. Liu, C.W. Nan, The preparation and conductivity properties of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ /inactive second phase composites, *J Alloys Compd.* 472 (2009) 456–460. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.085>.
- [16] H.X. Geng, A. Mei, C. Dong, Y.H. Lin, C.W. Nan, Investigation of structure and electrical properties of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics via microwave sintering, *Journal of Alloys and Compounds Journal.* 481 (2009) 555–558. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.038>.
- [17] Y. Sun, P. Guan, Y. Liu, H. Xu, S. Li, D. Chu, Recent Progress in Lithium Lanthanum Titanate Electrolyte towards All Solid-State Lithium Ion Secondary Battery Recent Progress in Lithium Lanthanum Titanate Electrolyte towards All Solid-, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 0 (2018) 1–18. <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1485551>.
- [18] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L.M. Torres-Martínez, J. Sanz, Influence of composition on the structure and conductivity of the fast ionic conductors $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{TiO}_3$ ($0.03 \leq x \leq 0.167$), *Solid State Ion.* 134 (2000) 219–228. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00761-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00761-X).
- [19] M. Sommariva, M. Catti, Neutron diffraction study of quenched $\text{Li}_{0.3}\text{La}_{0.567}\text{TiO}_3$ lithium ion conducting perovskite, *Chemistry of Materials.* 18 (2006) 2411–2417. <https://doi.org/10.1021/cm060120r>.
- [20] A. Várez, J. Ibarra, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, M.A. Laguna, M.L. Sanjuán, J. Sanz, Influence of quenching treatments on structure and conductivity of the $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ series, *Chemistry of Materials.* 15 (2003) 225–232. <https://doi.org/10.1021/cm020172q>.
- [21] A. Rivera, J. Sanz, Lithium dynamics in the fast ionic conductor $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ probed by ^7Li NMR spectroscopy, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 70 (2004) 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.094301>.
- [22] C. Wu, W. Hua, Z. Zhang, B. Zhong, Z. Yang, G. Feng, W. Xiang, Z. Wu, X. Guo, Design and Synthesis of Layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and Tunnel $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Hybrid Structures with Enhanced Electrochemical Behavior for Sodium-Ion Batteries, *Advanced Science.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1002/advs.201800519>.
- [23] A. Rudola, K. Saravanan, C.W. Mason, P. Balaya, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: An intercalation based anode for sodium-ion battery applications, *J Mater Chem A Mater.* 1 (2013) 2653–2662. <https://doi.org/10.1039/c2ta01057g>.

- [24] O. Cech, K. Castkova, L. Chladil, P. Dohnal, P. Cudek, J. Libich, P. Vanysek, Synthesis and characterization of Na₂Ti₆O₁₃ and Na₂Ti₆O₁₃/Na₂Ti₃O₇ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries, *J Energy Storage*. 14 (2017) 391–398. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.07.008>.
- [25] L.F. Garayrodríguez, S.M. López, T. Andreu, E. Moctezuma, L.M. Torres Martínez, J.R. Morante, Photocatalytic hydrogen evolution using bi-metallic (Ni/pt) na₂ti₃o₇ whiskers: Effect of the deposition order, *Catalysts*. 9 (2019) 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal9030285>.
- [26] V. Štengl, S. Bakardjieva, J. Šubrt, E. Večerníková, L. Szatmary, M. Klementová, V. Balek, Sodium titanate nanorods: Preparation, microstructure characterization and photocatalytic activity, *Appl Catal B*. 63 (2006) 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.006>.
- [27] I. Becker, I. Hofmann, F.A. Müller, Preparation of bioactive sodium titanate ceramics, *J Eur Ceram Soc*. 27 (2007) 4547–4553. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.024>.
- [28] J. Ramírez-Salgado, E. Djurado, P. Fabry, Synthesis of sodium titanate composites by sol-gel method for use in gas potentiometric sensors, *J Eur Ceram Soc*. 24 (2004) 2477–2483. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.07.014>.
- [29] A.L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, Synthesis and characterization of sodium titanates Na₂Ti₃O₇ and Na₂Ti₆O₁₃, *J Solid State Chem*. 177 (2004) 4508–4515. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.008>.
- [30] M. Dynarowska, J. Kotwiński, M. Leszczynska, M. Marzantowicz, F. Krok, Ionic conductivity and structural properties of Na₂Ti₃O₇ anode material, *Solid State Ion*. 301 (2017) 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.01.002>.
- [31] T.L. Kulova, Y.O. Kudryashova, A.A. Kuz'mina, A.M. Skundin, I.A. Stenina, A.A. Chekannikov, A.B. Yaroslavtsev, J. Libich, Study of degradation of Na₂Ti₃O₇-based electrode during cycling, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 23 (2019) 455–463. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4154-1>.
- [32] S. Baliteau, A.L. Sauvet, C. Lopez, P. Fabry, Controlled synthesis and characterization of sodium titanate composites Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃, *Solid State Ion*. 178 (2007) 1517–1522. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.09.002>.
- [33] P. Slamet, W.B. Widayatno, A. Subhan, B. Prihandoko, Synthesis of Na₂Ti₃O₇-based anode for sodium-ion battery using solid state reaction method, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 432 (2018). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/432/1/012058>.

- [34] L.A.L. Basilio, J.H.L. Silva, F. Xavier, L. Aguilera, F. Guerrero, E. Antonelli, J. Anglada-Rivera, J.E. Garcia, R.S. Silva, Y. Leyet, Toward a new PTCR material based on the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ system, *Mater Res Bull.* 140 (2021) 111311. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111311>.
- [35] R.S. Silva, A.C. Hernandez, Laser sintering of BaTiO_3 ceramics obtained from nanometric powders, *Materials Science Forum.* 514–516 (2006) 1216–1220. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.1216>.
- [36] T.C. De Oliveira, M.S. Da Silva, L.M. De Jesus, D.V. Sampaio, J.C.A. Dos Santos, N.R.D.S. Souza, R.S. Da Silva, Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped Y_2O_3 ceramics, *Ceram Int.* 40 (2014) 16209–16212. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.056>.
- [37] J.C.A. dos Santos, Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu, Universidade Federal de Sergipe, 2016.
- [38] R.S. Silva, Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,30$) sinterizadas a laser, Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- [39] L.M. de Jesus, Processamento convencional, a laser e assistido por campo elétrico de eletrocerâmicas de $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Bi } 2/3$): (micro)estrutura e propriedades (di)elétricas, Universidade de São Paulo, 2016.
- [40] A.R. Dória, I.M.D. Gonzaga, G.O.S. Santos, M. Pupo, D.C. Silva, R.S. Silva, M.A. Rodrigo, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, Ultra-fast synthesis of $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ anodes with superior electrochemical properties using an ionic liquid and laser calcination, *Chemical Engineering Journal.* 416 (2021) 129011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129011>.
- [41] G. de O S Santos, V.M. Vasconcelos, R.S. da Silva, M.A. Rodrigo, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, New laser-based method for the synthesis of stable and active $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{–Sb}$ anodes, *Electrochim Acta.* 332 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135478>.
- [42] Z.S. Macedo, R.S. Silva, M.E.G. Valerio, A.L. Martinez, A.C. Hernandez, Laser-sintered bismuth germanate ceramics as scintillator devices, *Journal of the American Ceramic Society.* 87 (2004) 1076–1081. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01076.x>.
- [43] D.C. Silva, A.S. Lima, J.H.L. Silva, M.V.S. Rezende, D. V. Sampaio, J. Ballato, R.S. Silva, Laser sintering and influence of the Dy concentration on $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$, Dy^{3+} persistent luminescence ceramics, *J Eur Ceram Soc.* (2021) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.012>.

- [44] M.S. Silva, S.T. Souza, D. V. Sampaio, J.C.A. Santos, E.J.S. Fonseca, R.S. Silva, Conductive atomic force microscopy characterization of PTCR-BaTiO₃ laser-sintered ceramics, *J Eur Ceram Soc.* 36 (2016) 1385–1389. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.012>.
- [45] L.M. Jesus, J.C.A. Santos, D. V. Sampaio, L.B. Barbosa, R.S. Silva, J.C. M’Peko, Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of CaCu₃Ti₄O₁₂ electroceramics: (micro)structures, phase development and dielectric properties, *J Alloys Compd.* 654 (2016) 482–490. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.027>.
- [46] D. V. Sampaio, N.R.S. Souza, J.C.A. Santos, D.C. Silva, E.J.S. Fonseca, C. Kucera, B. Faugas, J. Ballato, R.S. Silva, Translucent and persistent luminescent SrAl₂O₄:Eu²⁺+Dy³⁺ ceramics, *Ceram Int.* 42 (2016) 4306–4312. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.108>.
- [47] L.M. Jesus, L.B. Barbosa, D.R. Ardila, R.S. Silva, J.C. M’Peko, Effect of conventional and laser sintering on the (micro)structural and dielectric properties of Bi₂/3Cu₃Ti₄O₁₂ synthesized through a polymeric precursor route, *J Alloys Compd.* 735 (2018) 2384–2394. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.140>.
- [48] R.S. Silva, L.M. Jesus, T.C. Oliveira, D. V. Sampaio, J.C.A. Santos, A.C. Hernandez, Multifunctional translucent ferroelectric Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ ceramics produced by laser sintering, *J Eur Ceram Soc.* 36 (2016) 4023–4030. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.010>.
- [49] J.C.A. Santos, E.P. Silva, D. V. Sampaio, D.C. Silva, N.R.S. Souza, C. Kucera, J. Ballato, R.S. Silva, Effect of the Ce³⁺ concentration on laser-sintered YAG ceramics for white LEDs applications, *J Eur Ceram Soc.* 40 (2020) 3673–3678. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.069>.
- [50] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials*, Second Ed, Springer, New York, NY, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5>.
- [51] A. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd Edition, Student Edition, 2014.
- [52] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 2 ed., John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West, 2003.
- [53] R.J.D. Tilley, *Defects in Solids*, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470380758>.
- [54] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Communication.* 86 (1993) 689–693.
- [55] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chemistry of Materials.* 15 (2003) 3974–3990. <https://doi.org/10.1021/cm0300516>.

- [56] M. Itoh, Y. Inaguma, W.H. Jung, L. Chen, T. Nakamura, High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds $\text{Ln}_{1-2}\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), *Solid State Ion.* 70–71 (1994) 203–207. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90310-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90310-7).
- [57] E.A. Fortal'nova, O.N. Gavrilentov, A.G. Belous, E.D. Politova, Lithium-Ion conducting oxides: Synthesis, structure, and electroconducting properties, *Russ J Gen Chem.* 79 (2009) 1987–1997. <https://doi.org/10.1134/S1070363209090308>.
- [58] Y. Harada, T. Ishigaki, H. Kawai, J. Kuwano, Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions, *Solid State Ion.* 108 (1998) 407–413.
- [59] D. Qian, B. Xu, H.M. Cho, T. Hatsukade, K.J. Carroll, Y.S. Meng, Lithium lanthanum titanium oxides: A fast ionic conductive coating for lithium-ion battery cathodes, *Chemistry of Materials.* 24 (2012) 2744–2751. <https://doi.org/10.1021/cm300929r>.
- [60] J.A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M.T. Fernández-Díaz, On the location of Li^+ cations in the fast Li-cation conductor $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite, *Angewandte Chemie - International Edition.* 39 (2000) 619–621. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(20000204\)39:3<619::AID-ANIE619>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(20000204)39:3<619::AID-ANIE619>3.0.CO;2-O).
- [61] Y. Inaguma, M. Nakashima, A rechargeable lithium-air battery using a lithium ion-conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator, *J Power Sources.* 228 (2013) 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.098>.
- [62] O. Bohnke, The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application, *Solid State Ion.* 179 (2008) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.022>.
- [63] C.H. Chen, J. Du, Lithium ion diffusion mechanism in lithium lanthanum titanate solid-state electrolytes from atomistic simulations, *Journal of the American Ceramic Society.* 98 (2014) 534–542. <https://doi.org/10.1111/jace.13307>.
- [64] C.W. Ban, G.M. Choi, The effect of sintering on the grain boundary conductivity of lithium lanthanum titanates, (2001).
- [65] Y. Cao, Q. Ye, F. Wang, X. Fan, L. Hu, F. Wang, T. Zhai, H. Li, A New Triclinic Phase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Anode for Sodium-Ion Battery, *Adv Funct Mater.* 30 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1002/adfm.202003733>.
- [66] Y.C. Chang, J.C. Lin, S.H. Wu, One-step growth of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanorods for enhanced photocatalytic activities and recyclability, *J Alloys Compd.* 749 (2018) 955–960. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.332>.

- [67] F.L.R. e Silva, Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- [68] M. Catti, I. Pinus, A. Scherillo, On the crystal energy and structure of $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ($A = Li, Na, K$) titanates by DFT calculations and neutron diffraction, *J Solid State Chem.* 205 (2013) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.003>.
- [69] O. V. Yakubovich, V. V. Kireev, Refinement of the crystal structure of $Na_2Ti_3O_7$, *Crystallography Reports.* 48 (2003) 24–28. <https://doi.org/10.1134/1.1541737>.
- [70] S. Andersson, A.D. Wadsley, The crystal structure of $Na_2Ti_3O_7$, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 1245–1249. <https://doi.org/10.1107/s0365110x61003636>.
- [71] S. Andersson, A.D. Wadsley, The structures of $Na_2Ti_6O_{13}$ and $Rb_2Ti_6O_{13}$ and the alkali metal titanates, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 194–201. <https://doi.org/10.1107/s0365110x62000511>.
- [72] M. Youssry, A. Mussa, Controllable synthesis of sodium titanates using facile ball milling method, *Ceram Int.* 47 (2021) 14021–14032. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.271>.
- [73] L.M. Jesus, L.B. Barbosa, D.R. Ardila, R.S. Silva, J.C. M'Peko, Effect of conventional and laser sintering on the (micro)structural and dielectric properties of $Bi_2/3Cu_3Ti_4O_{12}$ synthesized through a polymeric precursor route, *J Alloys Compd.* 735 (2018) 2384–2394. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.140>.
- [74] K.C. Kao, Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes, 1st ed., Elsevier Academic Press, San Diego, 2004.
- [75] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed, John Wiley and Sons, 2005.
- [76] E.J. Abram, D.C. Sinclair, A.R. West, A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate, *J Electroceram.* 10 (2003) 165–177. <https://doi.org/10.1023/B:JECR.0000011215.56084.87>.
- [77] J.E. Bauerle, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *Solid State Commun.* 7 (1969) ii. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90484-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90484-0).
- [78] J.H. Hwang, D.S. McLachlan, T.O. Mason, Brick layer model analysis of nanoscale-to-microscale cerium dioxide, *J Electroceram.* 3 (1999) 7–16. <https://doi.org/10.1023/A:1009998114205>.
- [79] D.C. Sinclair, Characterization of Electro-materials using ac Impedance Spectroscopy, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 65 (1995) 55–66.

- [80] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Advanced Materials*. 2 (1990) 132–138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>.
- [81] P. Mp, Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and, U.S. Patent N° 3,330.697. (1967).
- [82] R.S. Da Silva, M.I.B. Bernardi, A.C. Hernandes, Synthesis of non-agglomerated $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ nanopowders by a modified polymeric precursor method, *J Solgel Sci Technol*. 42 (2007) 173–179. <https://doi.org/10.1007/s10971-007-1554-6>.
- [83] D. V. Sampaio, N.R.S. Souza, J.C.A. Santos, D.C. Silva, E.J.S. Fonseca, C. Kucera, B. Faugas, J. Ballato, R.S. Silva, Translucent and persistent luminescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ceramics, *Ceram Int*. 42 (2016) 4306–4312. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.108>.
- [84] Deyvid do Carmo Silva, Influência da codopagem na luminescência persistente de cerâmicas de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,TR}$ sinterizadas a laser, Universidade Federal de Sergipe, 2022. https://ri.ufs.br/jspui/bitstream/riufs/16217/2/DEYVID_CARMO_SILVA.pdf (accessed December 21, 2022).
- [85] P. Pecharsky, V., Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, 2 ed, Springer Science & Business Media, 2008. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [86] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr*. 22 (1967) 151–152. <https://doi.org/10.1107/s0365110x67000234>.
- [87] R.A. Young, The Rietveld Method, Oxford, 1993.
- [88] J. Rodrigez-Carvajal, FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, In Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. 127 (1990).
- [89] R. f. Speyer, Thermal Analy S I S of, 1994.
- [90] Wendlandt W.W. - Thermal Analysis (1986).pdf, (n.d.).
- [91] E.D.C. Valadares, Introdução aos Microscopios Eletronicos Varredura e Tunelamento.pdf, Revista Brasileira De Ensino De Fisica. (1992) 63–71.
- [92] A. Belous, O. Yanchevskiy, O. V'yunov, O. Bohnke, C. Bohnke, F. Le Berre, J.L. Fourquet, Peculiarities of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Formation during the Synthesis by Solid-State Reaction or Precipitation from Solutions, *Chemistry of Materials*. 16 (2004) 407–417. <https://doi.org/10.1021/cm034820x>.

- [93] T.N.H. Le, M. Roffat, Q.N. Pham, S. Kodjikian, O. Bohnke, C. Bohnke, Synthesis of the perovskite ceramic $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ by a chemical solution route using a triblock copolymer surfactant, *J Solgel Sci Technol.* 46 (2008) 137–145. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1726-z>.
- [94] M.L. Sanjuán, M.A. Laguna, A.G. Belous, O.I. V'yunov, On the Local Structure and Lithium Dynamics of $\text{La}_{0.5}(\text{Li},\text{Na})_{0.5}\text{TiO}_3$ Ionic Conductors. A Raman Study, 5 (2005) 5862–5866.
- [95] M.L. Sanjuán, M.A. Laguna, Raman study of antiferroelectric instability in $\text{La}_{(2/3-x)}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) double perovskites, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 64 (2001) 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.174305>.
- [96] M.A. Laguna, M.L. Sanjuán, A. Várez, J. Sanz, Lithium dynamics and disorder effects in the Raman spectrum of $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 66 (2002) 543011–543017. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.054301>.
- [97] M.L. Sanjuán, M.A. Laguna, A. Várez, J. Sanz, Effect of quenching on structure and antiferroelectric instability of $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ compounds: A Raman study, *J Eur Ceram Soc.* 24 (2004) 1135–1139. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00581-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00581-8).
- [98] A. West, J. Irvine, D. Sinclair, Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Advanced Materials.* 2 (1990) 132–138. [https://doi.org/10.1002/0935-9648\(199003\)2:1<132::AID-ADMA132>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/0935-9648(199003)2:1<132::AID-ADMA132>3.0.CO;2-1).
- [99] J. Liu, C.G. Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds $\text{ACu}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_2$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Bi}^{2/3}, \text{Y}^{2/3}, \text{La}^{2/3}$), *J Appl Phys.* 98 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.2125117>.
- [100] M.A. Hernández, N. Masó, A.R. West, On the correct choice of equivalent circuit for fitting bulk impedance data of ionic/electronic conductors, *Appl Phys Lett.* 108 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4946008>.
- [101] V. Avila, B. Yoon, R.R. Ingraci, R.S. Silva, S. Ghose, R. Raj, L.M. Jesus, Scripta Materialia Reactive flash sintering of the complex oxide $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ starting from an amorphous precursor powder, *Scr Mater.* 176 (2020) 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.09.037>.
- [102] J.M. Peko, J.S.C. Francis, R. Raj, Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of Flash Versus Conventionally Sintered Ytria-Doped Zirconia Electroceramics Viewed at the Microstructural Level, *J. Am. Ceram. Soc.* 3767 (2013) 3760–3767. <https://doi.org/10.1111/jace.12567>.

- [103] R. Bouaziz, M. Mayer, The binary sodium oxide-titanium dioxide., C. R. Hebd. Seances Acad.Sci., Ser. C. 272C (1971) 1874–1877.
- [104] T. Song, S. Ye, H. Liu, Y. Wang, Self-doping of Ti^{3+} into $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ increases both ion and electron conductivity as a high-performance anode material for sodium-ion batteries, J Alloys Compd. 767 (2018) 820–828. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.186>.
- [105] H. Zhu, K. Yang, H. Lan, S. Qian, H. Yu, L. Yan, N. Long, M. Shui, J. Shu, Electrochemical kinetics of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as anode material for lithium-ion batteries, Journal of Electroanalytical Chemistry. 788 (2017) 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.02.013>.
- [106] B.Y. Chang, Conversion of a constant phase element to an equivalent capacitor, Journal of Electrochemical Science and Technology. 11 (2020) 318–321. <https://doi.org/10.33961/jecst.2020.00815>.
- [107] Y.L. Chen, S.F. Yang, PTCR effect in donor doped barium titanate: Review of compositions, microstructures, processing and properties, Advances in Applied Ceramics. 110 (2011) 257–269. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000001>.

APÊNDICE

Produção acadêmica durante o período do doutorado

Trabalhos publicados em periódicos internacionais

- **Relacionados com a tese:**

J.H.L. Silva, Y.G.S. Alves, A. Almeida, J. Agostinho Moreira, R. Vilarinho, J.C.A. Santos, Y. Leyet, L.M. Jesus, R.S. Silva, Study of the ionic conductivity of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ laser-sintered ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 5619–5625. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.008>

L.A.L. Basilio, **J.H.L. Silva**, F. Xavier, L. Aguilera, F. Guerrero, E. Antonelli, J. Anglada-Rivera, J.E. Garcia, R.S. Silva, Y. Leyet, Toward a new PTCR material based on the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ system, *Mater. Res. Bull.* 140 (2021) 111311. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111311>

- **Outros trabalhos:**

D.C. Silva, A.S. Lima, **J.H.L. Silva**, M.V.S. Rezende, D. V. Sampaio, J. Ballato, R.S. Silva, Laser sintering and influence of the Dy concentration on $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} persistent luminescence ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2021) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.012>

C. Pillajo, A. Melo, F. Neto, J. Casanova, M. M. da S. Paula, J. Anglada-Rivera, **J. H. L. Silva**, R. S. Silva, L. Aguilera, Y. Leyet, Shorter and efficient heat treatment parameters for 6061/6063 aluminium alloys, *The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science* 60 (2021) 359–365. <https://doi.org/10.1080/00084433.2021.2014724>

D.C. Silva, D. V. Sampaio, **J. H. L. Silva**, A. M. Rodrigues, R. B. Pena, B. J. A. Moulton, P. S. Pizani, J. P. Rino, R. S. Silva, Synthesis of $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ glass by CO_2 laser melting method, *Journal of Non-Crystalline Solids* 522 (2019) 119572. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119572>

Santos, J.C.A., Sampaio, D.V., **Silva, J.H.L. et al.** Synthesis and electrical characterization of Y, Eu-doped barium calcium titanate ceramics. *J Mater Sci: Mater Electron* (2022). <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08983-3>