



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PPGFIS



CARATERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS SISTEMAS CERÂMICOS DE
 $\text{La}_{(2/3-x)}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ E Li_2TiO_3

AUTOR: Lic. JONATHAS DA SILVA PEREIRA

ORIENTADOR: Dr. YURIMILER LEYET RUIZ

MANAUS - AM
2018

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P436c Pereira, Jonathas da Silva
Caracterização elétrica dos sistemas cerâmicos de $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{XTiO}_3$ e Li_2TiO_3 / Jonathas da Silva Pereira. 2018
87 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Yurimiler Leyet Ruiz
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Condutividade iônica. 2. titanato de lítio lantânio. 3. titanato de lítio. 4. Sinterização. 5. spark plasma sintering. I. Ruiz, Yurimiler Leyet II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

RESUMO

A técnica de espectroscopia de impedância complexa foi usada para realizar a caracterização elétrica de dois sistemas cerâmicos: Titanato de Lítio Lantânio - $\text{La}_{(2/3-x)}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO) e Titanato de Lítio - Li_2TiO_3 (LTO). O estudo é feito sobre duas amostras para cada sistema, LLTO ($\text{La}_{0,59}\text{Li}_{0,24}\text{TiO}_3$ e $\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$) e LTO (moído e não moído). Os pós de nanopartículas de LLTO foram obtidos por moagem de altas energias (MAE) e sinterizados via Spark Plasma Sintering (SPS). Por outro lado, o LTO foi submetido à moagem de altas energias para reduzir o tamanho das partículas e sinterizado pelo método de sinterização convencional. A resposta elétrica de ambos os sistemas (LLTO e LTO) foi estudada, com o diferencial de avaliar as propriedades elétricas em cada caso. Medidas de impedância complexa foram realizadas na faixa de frequência de 1 Hz a 10 MHz e num intervalo de temperatura desde a temperatura ambiente até 270 °C. Três modelos foram usados para o processamento dos dados experimentais, o modelo do circuito equivalente, a lei universal de Jonscher estendida e o método da derivada. Por meio dos três modelos, foi possível obter a condutividade de DC e estudar as contribuições para a condutividade total, do grão e da fronteira de grão do LLTO. Enquanto o LTO foi estudado na faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz, no intervalo de temperatura de 25 °C a 200 °C. O efeito da moagem sobre a condutividade iônica foi verificado no sistema LTO. A condutividade intrínseca do LLTO ($x = 0,08$) foi da ordem de 10^{-5} a 10^{-3} S/cm na faixa de temperatura estudada. Para o LTO a condutividade iônica intrínseca foi da ordem de 10^{-10} a 10^{-7} S/cm. Além disso, a equação de Arrhenius permitiu determinar a energia de ativação total (E_a) de cada contribuição tanto do LLTO, quanto do LTO. Para $\text{La}_{0,59}\text{Li}_{0,24}\text{TiO}_3$, valores de E_a de 0,394, 0,393 e 0,208 eV foram obtidos para o volume total, fronteira de grão e grão, respectivamente. Indicando que para o sistema LLTO o mecanismo condutivo é determinado pela mobilidade de íons Li^+ . Para o LTO sem e com moagem foram obtidos energia de ativação da amostra total de aproximadamente de 0,69 e 0,687 eV, respectivamente. Estes valores estão associados a um mecanismo de condução por vacantes de oxigênio simplesmente ionizado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
2.1 Moagem de Altas Energias (MAE).....	8
2.1.1 Processamento em moinho de alta energia	9
2.1.2 Ativação mecânica	11
2.2 Processo de sinterização.....	14
2.2.1 Mecanismos de Sinterização	14
2.2.2 Sinterização no Estado Sólido	15
2.2.3 Spark Plasma Sintering (SPS)	18
2.3 Condutores Iônicos	21
2.4 Titanato de Lítio Lântanio, $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$	24
2.5 Titanato de Lítio, Li_2TiO_3	30
2.6 Espectroscopia de impedância complexa	32
2.7 Modelos matemáticos para caracterização elétrica do LLTO e LTO.....	34
2.7.1 Circuito equivalente	34
2.7.2 Equação de Jonscher Estendida.....	36
2.7.3 Método da derivada	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1 Procedimentos experimentais.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 Caracterização estrutural por Raio-x e espectro Raman das cerâmicas de $La_{0.59}Li_{0.24}TiO_3$ e $La_{0.57}Li_{0.33}TiO_3$	42
4.2 Caracterização elétrica do sistema cerâmico $La_{0.59}Li_{0.24}TiO_3$ ($x = 0.08$).....	44
4.3 Caracterização elétrica do sistema cerâmico $La_{0.57}Li_{0.33}TiO_3$	52
4.4 Caracterização elétrica do sistema cerâmico do Li_2TiO_3	60
4.5 Caracterização elétrica do sistema cerâmico do LTO-SM.....	63
5 CONCLUSÃO.....	75
6 REFERÊNCIAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente em escala global vem aumentando a cada ano (MALEKA et al., 2018; SLUISVELD et al., 2018). O uso de combustíveis fósseis, por exemplo, está causando grandes níveis de poluição na atmosfera por meio da liberação de CO₂. Este gás é o maior responsável pelo chamado efeito estufa, o qual proporciona aquecimento global. Além disso, a ausência de regulamentações no setor de distribuição de energia e as limitações nas reservas de combustíveis fósseis vêm alarmando cada vez mais a humanidade. Estas questões representam uma força motriz considerável para a investigação e desenvolvimento de fontes alternativas de energia limpa e segura, altamente eficientes e com ciclos de vida renováveis (TAVARES, 2011).

Dentre os muitos tipos de fontes e armazenamento de energia para utilidade pública, as baterias baseadas em lítio (armazenador de energia útil em menor escala), sem dúvida, são de grande importância para a transformação em energia útil de forma segura e limpa (GORIPARTI et al., 2014; YANG et al., 2015; BUCHELI et al., 2012).

As baterias recarregáveis baseadas em lítio são fontes de energia que precisam ser estudadas e desenvolvidas levando em consideração, além da sua eficiência, principalmente, questões de segurança pública e ambiental. Neste aspecto, as baterias de eletrólitos líquidos orgânicos com portadores íon lítio (Li⁺) são inflamáveis e susceptíveis a autoignição, que pode ocorrer devido ao curto circuito interno causado por danos físicos após impactos mecânicos, aquecimento a temperatura ambiente ou de defeito interno de fabricação (MAUGER, et al., 2017; YANG et al., 2015; SUK et al., 2016; WILKE et al., 2017). Incidentes como incêndios de baterias de íons de lítio preocupam quanto à questão de segurança em eletrônicos pessoais, veículos de transporte e aviões comerciais (WILKE et al., 2017). Por esse motivo, vários autores vêm propondo substituí-los por eletrólitos no estado sólido, pois estes apresentam maior segurança em tais dispositivos e veículos (YANG et al., 2015; SUK et al., 2016; AGRAWAL et al., 1999; ABHILASH et al., 2013; DEVIANNAPOORANI et al., 2013; GAO et al., 2014).

Alguns eletrólitos de estado sólido inorgânicos apresentam alta condutividade iônica à temperatura ambiente (10^{-3} a 10^{-4} S/cm), além de boa estabilidade química aos eletrodos (YANG et al., 2015; TSURUI et al., 2009). Outras vantagens são: a

diminuição de aquecimento das baterias, maior durabilidade, eliminação de corrosão, etc. (YANG et al., 2015; AGRAWAL et al., 1999). Dentre os eletrólitos do estado sólido baseados em lítio, o eletrólito sólido titanato de Lítio Lantânio com estrutura perovskita ($\text{La}_{(2/3-x)}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ - LLTO) tem sido estudado por vários autores (YANG et al., 2015; ABHILASH et al., 2013; TSURUI et al., 2009; MEI et al., 2009). Ele apresenta condutividade iônica de corrente contínua “DC” intrínseca relativamente elevada à temperatura ambiente, chegando a alcançar valores de até 10^{-3} S/cm (YANG et al., 2015; MEI et al., 2009; THANGADURAI et al., 2006; INAGUMA et al., 2013, GAO et al., 2014). Os altos valores de condutividade obtidos do LLTO podem estar relacionados com sua estrutura cristalina aberta, estável e rígida, tendo buracos e interstícios acessíveis ao íon Li^+ ; além disso, a pequena massa e tamanho do íon portador facilita sua condução (MEI et al., 2009; SALES, 2016).

Outro material baseado em lítio estudado neste trabalho, o titanato de lítio (Li_2TiO_3 - LTO), pode ser estudado como cátodo, eletrólito de estado sólido ou como um revestimento criador de Trítio para reatores de fusão nuclear (VITINS et al., 2002; HONG et al., 2014). Não existem muitos reportes do uso deste material como eletrólito sólido e sobre seu mecanismo de condutividade. Por esse motivo, resulta de grande interesse realizar um estudo da condutividade elétrica de amostras de LTO com e sem moagem (denominados aqui como LTO-M e LTO-SM, respectivamente). Até este ponto, nota-se que os materiais sólidos baseados em lítio são de grande interesse para dispositivos de armazenamento de energia, por esse motivo estudá-los, do ponto de vista de sua resposta elétrica, se faz necessário.

Um processo importante para as amostras estudadas está relacionado com o método de síntese, neste caso a moagem de altas energias (MAE) tem sido usada com muito sucesso para a obtenção de ligas e óxidos metálicos (SURYANARAYANA, 2001; MORETO et al., 2007). A MAE tem sido apontada como uma forma barata de se produzir materiais fora do equilíbrio nas mais variadas formas, tais como materiais nanoestruturados e amorfos, nanocompósitos e soluções sólidas estendidas (SURYANARAYANA, 2001; MORETO et al., 2007). Os produtos finais da moagem geralmente são de escala nanométrica e são caracterizados por uma grande área superficial, alta densidade de defeitos e maiores taxas de difusão. Os materiais ativados via MAE tornam-se, geralmente, mais reativos do que aqueles ativados termoquimicamente (SANTHA et al., 1999; MORETO et al., 2007). Portanto, o uso

desta técnica é importante para a diminuição do tamanho das partículas e homogeneização das amostras para posterior processo de sinterização.

Para a sinterização das amostras de LLTO, o SPS foi utilizado devido ao uso de temperaturas mais baixas e tempos menores de sinterização, além de produzir densificação com pequeno crescimento de grãos (BOTTA et al., 2001; PALLONE et al., 2001; TROMBINI et al., 2011). O processo de SPS é caracterizado pela alta eficiência térmica devido ao aquecimento direto do molde de grafite e do pó a ser sinterizado pela passagem de altas correntes alternadas. O processo de SPS oferece várias vantagens em relação aos processos convencionais, tais como: facilidade de operação, alta velocidade de sinterização, alta reprodutibilidade, segurança e confiabilidade, além de apresentar menor consumo energético, que é em torno de um terço a um quinto menor do que nos processos convencionais (PALLONE et al., 2000; TROMBINI et al., 2011).

Para a caracterização elétrica de sistemas cerâmicos, a técnica de espectroscopia de impedância complexa (EIC) é usada com frequência (AGRAWAL et al., 1999; MACDONALD, 2005). Nesta técnica, as medidas de impedância (Z^*) são realizadas a partir da aplicação de um campo elétrico de frequência variável em regime isotérmico. Deste modo, a técnica permite a caracterização elétrica do material (condutividade, permissividade, módulo elétrico, etc.) e também permite a obtenção de parâmetros pertinentes à interface eletrólito/eletrodo (resistência, capacitância, etc.) (MACDONALD, 2005; BUCHELI et al., 2012). No entanto, a espectroscopia de impedância complexa permite identificar as diferentes contribuições para a condutividade de corrente contínua com o auxílio de ferramentas físico-matemáticas como, o modelo do circuito equivalente e do método da derivada (MEI et al., 2009; BUCHELI et al., 2012). Outro modelo que pode ser usado para a obtenção da condutividade de corrente contínua da amostra, é a equação de Jonscher estendida sobre o gráfico da condutividade de corrente alternada.

Neste trabalho é realizada uma caracterização da resposta elétrica de dois sistemas cerâmicos LLTO sinterizados via SPS com diferentes teores de lítio ($x = 0,08$ e $0,11$) e do LTO moído e não moído por MAE para estabelecer o mecanismo de condução em cada caso, bem como suas propriedades de condução elétrica. Para isto, são verificadas as fases cristalinas logradas após o processo de sinterização dos sistemas cerâmicos LLTO e LTO.

Para calcular a resistência iônica, caracterizando as contribuições do grão e da fronteira do grão, é usado o modelo do circuito equivalente (CE). Complementarmente, o ajuste do gráfico da condutividade de corrente alternada (AC) em função da frequência da tensão aplicada é realizada de acordo com a equação de Jonscher estendida (JE) para obtenção da condutividade iônica de corrente contínua total.

Como método alternativo, utiliza-se o método da derivada (MD) sobre o gráfico da condutividade de corrente alternada, em função da frequência, para a obtenção da condutividade iônica de DC do grão. Após a obtenção da condutividade, se empregou a equação de Arrhenius para calcular a energia de ativação e analisar o tipo de mecanismo no transporte de portadores de carga para cada amostra.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Moagem de Altas Energias (MAE)

Muitos autores mostram que a moagem de alta energia (MAE) é um método viável para obtenção de pós de compostos e misturas cerâmica-cerâmica e cerâmica-metal (intermetálico). (CERQUEIRA, 2015; PALLONE, 2002; PALLONE, 2003; SURYANA RAYANA, 2001). Nesta sessão é feita uma breve história sobre MAE e os parâmetros usados no processamento e as variáveis do processo.

Em 1966 foi desenvolvido um método por John S. Benjamin na Companhia Níquel Internacional (International Nickel Company - INCO) para produzir misturas homogêneas por meio de pós-precursores, com a finalidade de desenvolver uma superliga de níquel que suportasse altas temperaturas para aplicações em turbinas aeronáuticas. Ele propôs combinar as propriedades de boa resistência à fluência das ligas contendo dispersóides¹ de ThO₂ com a resistência mecânica em temperaturas intermediárias dos precipitados γ' de Ni₃Al (TAKIMI, 2004).

Posteriormente, este processo foi patenteado pela INCO com o nome de Liga mecânica, do inglês (*Mechanical Alloying* (MA)), denominado assim para descrever este processo de moagem de alta energia (MAE). O termo MAE é empregado para diferenciar-se dos outros tipos de moagem, como a moagem por moinho de bolas ou moinho planetário de baixa rotação (TAKIMI, 2004). A moagem de altas energias é caracterizada pela velocidade angular de rotação ser muito alta (sendo de centenas de rotações por minuto). Geralmente, o MA é um processo de MAE a seco, sendo muito usado para produzir materiais de interesse comercial e científico (TAKIMI, 2004). Apesar de muitas outras aplicações, para este trabalho é importante salientar que foi constatado que misturas de diferentes pós podem ser mecanicamente ativadas para produzir reações químicas à temperatura ambiente ou muito menor do que as normalmente requeridas. Esta técnica de processamento simples vem sendo aplicada para metais, polímeros, cerâmicas e materiais compósitos (TAKIMI, 2004; CARREÑO et al., 2008). Das principais características do MAE, são listadas algumas abaixo, segundo Takimi (2004):

1. Produção de uma segunda fase finamente dispersa (dispersóides);
2. Extensão do limite de solubilidade sólida;
3. **Refinamento do tamanho de grão (cristalito) dos materiais até a escala**

nanométrica;

4. Síntese de novas fases cristalinas e quase cristalinas;
5. Desenvolvimento de fases amorfas;
6. Desordenamento de intermetálicos ordenados;
7. Possibilidade de criar ligas com elementos normalmente incompatíveis;
8. Indução de reações químicas a baixas temperaturas;
9. Fácil transição da escala laboratorial para escala industrial.

Dois diferentes termos são geralmente usados na literatura para descrever o processamento de pós em MAE:

- A Mecano-Síntese (do inglês, *Mechanical Alloying (MA)*) descreve o processo onde uma mistura de pós (de diferentes metais ou ligas/compostos) é processada ao mesmo tempo em que o transporte de material é envolvido no processo para obter uma liga homogênea.
- A moagem de pós com composição uniforme, como metais puros, intermetálicos ou apenas um tipo de liga, na qual não é necessária a homogeneização, tem sido normalmente chamado (do inglês) *Mechanical Milling (MM)* (SURYANARAYANA, 2001).

Diversos outros termos podem ser encontrados na literatura sobre MA. Entre estes, os mais importantes para o processamento de materiais nanoestruturados são: moagem reativa e moagem criogênica (TROMBINI, 2011).

2.1.1 Processamento em moinho de alta energia

O processamento de materiais em MAE comumente usa materiais inorgânicos, que são misturados na proporção desejada após terem sido feitos os cálculos de estequiometria (corpos moedores, agentes de controle de processo aditivos, etc.) e misturados nos copos de moagem dentro do moinho (TAKIMI, 2004). Durante certo tempo, a mistura então é processada até chegar a ser homogênea por meio de reações autossustentadas induzidas (NIIHARA, 1991). Essas reações são ativadas pelo aquecimento dos pós-reagentes a uma temperatura de ignição. O tipo de reação e as condições requerem certo tempo de moagem para iniciar a reação. A partir da temperatura de ignição a reação é exotérmica e se propaga por todo o volume dos

reagentes (NIIHARA, 1991). Os mais importantes parâmetros no processamento em moinhos de alta energia são as matérias-primas, o tipo de moinho e as variáveis de processo (TAKIMI, 2004).

As matérias-primas utilizadas para processamento em MAE são pós-comerciais que possuem dimensão de partículas em torno de 1 a 200 μm . Entretanto, o tamanho das partículas não é um parâmetro crítico, pois diminui exponencialmente com o tempo e atinge valores da ordem de poucos micrômetros depois de poucos minutos após o início da moagem. As matérias-primas são normalmente metais puros, ligas metálicas, pós pré-ligados, fases intermetálicas, óxidos, carbetos e, no caso de moagem reativa, cloretos e outros sais inorgânicos (TAKIMI, 2004).

Muitos tipos de equipamentos podem ser considerados como MAE para a produção de materiais por meio de MA. Os equipamentos diferenciam-se pelo volume do copo de moagem (do inglês, container), energia de impacto entre corpos moedores, eficiência na moagem e a possibilidade do uso de acessórios, como sistemas de resfriamento, aquecimento e controle dinâmico da atmosfera de moagem, etc. (SURYANARAYANA, 1998).



Figura 2.1: (a) Esquerdo diagrama esquemático do movimento dos corpos moedores em um moinho planetário (Suryanarayana, 2001). (b) Direita imagem de um moinho vibratório PM 200.

Dentre os tipos de moinhos, o moinho planetário vem sendo bastante utilizado na síntese e tratamento de amostras cerâmicas (SANTOS e COSTA, 2005). Chama-se moinho planetário devido ao movimento imposto ao jarro de moagem, idêntico ao movimento dos planetas, com rotação e translação, como pode ser visto na Figura 2.1. A força centrífuga produzida pelo movimento de rotação e translação provoca o contato dos corpos moedores entre si e com as paredes do jarro. Os jarros de moagem podem

ser construídos com diferentes materiais, como ágata, Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 , aço 52100, WC- Co e Nylon (TAKIMI, 2004).

2.1.2 Ativação mecânica

A ativação mecânica é um processo complexo e não existe um modelo físico adequado que explique de maneira correta este processo. Porém, o uso de modelos fenomenológicos permite dar certa explicação para “sistemas moles” (soft systems) (FATEMI et al., 1998), onde se considera que a redução do tamanho dos grãos ocorre pelas repetidas fraturas das partículas. Outros autores consideram a amorfização das partículas e depois uma nova recristalização (DIDENKO et al., 1999). Os resultados analisados por meio de um modelo computacional predizem a evolução de algumas características físicas do pó. Até hoje, não existe um modelo a nível atômico, que explique porque a ativação térmica induz reação química a relativamente baixas temperaturas. Como são conhecidas, estas reações necessitam, normalmente, de elevadas temperaturas para acelerar a cinética da reação, a qual é importante para a redução do tempo de moída e para seu uso em escala industrial (HOLISTER et. al., 2003; BANG and SUSLICK, 2010). No trabalho (SURYANARAYANA, 2001) tem sido sugerido que a velocidade de reação nos processos ativados mecanicamente é influenciada pela tensão na estrutura cristalina. Também em (KONG et al, 2008) foi mostrado que a reação é controlada pelo processo de difusão, a qual muda durante o processo de moída e depende da tensão da célula cristalina. Aqui se manifestam as discordâncias atômicas anisotrópicas (SURYANARAYANA, 2001; KONG et. al., 2008), como defeitos cristalinos. Neste mesmo trabalho, se estabelecem elementos para tentar explicar os mecanismos de ativação térmica (KONG et. al., 2008).

Na ativação mecânica influenciam vários fatores, entre eles a frequência de colisão (frequência com a qual uma partícula está associada a um evento de colisão efetiva) e a energia de colisão (a energia transferida no processo de moída às partículas). A energia transferida é considerada como um fator crítico e a frequência de colisão é controlada pela razão de carga (razão de bolas por peso de pó). Existe uma relação inversa entre a razão de carga e o tempo necessário para completar a moída (CHAUSSE et. al., 2015). A frequência de colisão é também controlada pela quantidade de pó envolvida em cada colisão, a qual é controlada pelo tamanho das bolas utilizadas na moída, já que o tamanho da bola afeta a energia de colisão.

Mc Cormick e colaboradores (SCHAFFER e McCORMICK, 1992) modificaram a energia de colisão variando a velocidade angular do moinho planetário, mas isto também modificou a frequência das bolas e das colisões. A mudança da massa causa uma variação na energia cinética das bolas e, simultaneamente, incrementa o diâmetro das bolas e o volume de colisão e, portanto, a frequência de colisão.

Se a ativação térmica é utilizada como uma etapa intermediária em grande escala na obtenção de materiais nanoestruturados, é necessário conhecer o mecanismo que determina o incremento da moída de alta energia.

Maurice e Courtney (McCORMICK et. al., 1993) estudaram a pressão média na superfície de contato do meio de moída na máxima compressão, usando a teoria de Hertz:

$$P_{\max} = 0.4646v^{0.4} \left(\frac{\rho}{E} \right)^{0.2} E \quad (2.1)$$

Onde “ E ” é modulo elástico das bolas, “ ρ ” a densidade das bolas, e “ v ” a velocidade relativa de pré-colisão, a qual está dada por:

$$v = 1/3\omega R_a \quad (2.2)$$

onde “ ω ” é a velocidade angular de rotação (em rpm) e “ R_a ” o raio do recipiente.

A pressão média experimentada por partículas de pó na colisão é mais baixa se não consideramos o pó que se encontra entre duas bolas que colidem em concordância com a equação (2.1), devido a que parte da energia cinética é consumida pelos processos de atrito e fratura das partículas de pó. A pressão média, das partículas de pó, alcançada na colisão, depende da energia cinética de duas bolas que colidem, e das propriedades mecânicas dos agregados em pó. Por outra parte, a energia cinética de duas bolas que colidem é aproximadamente igual à energia elástica U_E das duas bolas que colidem, considerando que não existem partículas de pó entre elas. Essa energia elástica se calcula a través da expressão (MAURICE e COURTNEY, 1990):

$$U_E = \frac{P_{\max}^2}{2E} \frac{2\pi R^2 \delta_{\max}}{3} \quad (2.3)$$

Onde R é o raio das bolas, e δ_{\max} a distância ao centro de massa de duas bolas que mudam suas posições relativas durante a colisão, a qual é determinada por [22]:

$$\delta_{\max} = 1.89v^{0.8} \left(\frac{\rho}{E} \right)^{0.4} R \quad (2.4)$$

Por exemplo, se $R = 4,76 \text{ mm}$, se obtém que $\delta_{max} = 0,0398 \text{ mm}$ e $U_E = 4,98 \text{ J}$.

Assumindo que toda esta energia elástica foi consumida para deformar e fraturar as partículas confinadas entre duas bolas que colidem, se obtém que:

$$U_E = U_{\text{friction}} + U_F \quad (2.5)$$

Geralmente a U_{Friction} (energia envolvida no processo de atrito) é muito mais pequena que U_F (energia envolvida no processo de fratura); assim a equação (2.5) se aproxima a:

$$U_E \approx U_F \quad (2.6)$$

A energia requerida para fraturar as partículas em pó confinadas entre duas bolas que colidem U_F' é (MAURICE e COURTNEY, 1990):

$$U_F' = \pi r^2 h_0 u_f \quad (2.7)$$

Onde u_f é a energia de fratura por unidade de volume de partículas, r o raio de impacto de Hertz, e h_0 a altura inicial do nível de pó confinado entre duas bolas que colidem. O parâmetro $\pi r^2 h_0$, na equação (2.7) corresponde ao volume de partículas confinadas entre duas bolas que colidem. R e h_0 podem ser encontradas através de:

$$r = 0.9371 v^{0.4} \left(\frac{\rho}{E} \right)^{0.2} R \quad (2.8)$$

$$h_0 = 0.27 \frac{R \rho}{\rho_p C_R} \quad (2.9)$$

Onde C_R é a razão bola- peso do pó (Razão de carga), e ρ_p a densidade das partículas em pó. Se $C_R = 60$ e $\rho_p = 4.0 \text{ g/cm}^3$ (MIYAYAMA e YANAGIDA, 1991), se obtém que $r = 0,097 \text{ mm}$ e $h_0 = 0.076 \text{ mm}$.

A energia de fratura por unidade de volume das partículas em pó pode ser calculada por:

$$u_f = \frac{\sigma_f^2}{2E_p} \quad (2.10)$$

Onde σ_f é a tensão de fratura em compressão, e E_p módulo elástico das partículas em pó.

Schwarz e Koch (SCHWARZ e KOCHET al, 1986) analisaram o incremento de temperatura devido à colisão entre duas bolas com partículas de pó entre elas, encontrando a seguinte expressão:

$$\Delta T = \frac{P_{\max} v}{2} \left(\frac{\tau}{\pi k_0 \rho_p C_p} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Onde k_0 é a condutividade térmica do pó, ρ_p a densidade de partículas, C_p o calor específico do pó.

2.2 Processo de sinterização

Sinterização é um processo termicamente ativado, consistindo na consolidação, ligação, possível densificação e recristalização obtida através de tratamentos térmicos de pós. Este processo pode ocorrer durante ou após a compactação às temperaturas abaixo do ponto de fusão do componente principal, para que não haja transição de fase, envolvendo transporte de matéria em escala atômica (KINGERY et. al.,1976).

A sinterização ainda pode ser definida como um processo termodinâmico de não- equilíbrio, onde um sistema de partículas (agregado do pó ou compactado) adquire uma estrutura sólida consistente por meio da redução da área superficial específica. Como resultado, acontece a formação de contorno de grão e crescimento de pescoços entre partículas, devido ao transporte de matéria originado por processos difusionais (PEÇANHA JUNIOR, 2014).

2.2.1 Mecanismos de Sinterização

Há dois mecanismos de transporte de material entre partículas durante a sinterização: por meio das superfícies e do volume, os quais podem atuar simultaneamente (PEÇANHA JUNIOR, 2014; KINGERY, 1959).

O transporte através das superfícies envolve o crescimento do pescoço sem a mudança de espaço entre as partículas, pois o fluxo de material origina-se e termina nas superfícies das partículas. A difusão superficial e a evaporação-condensação são os fenômenos que mais contribuem para transporte de material através das superfícies. A difusão superficial ocorre, principalmente, na sinterização da maioria dos sólidos covalentes, enquanto a evaporação-condensação se sobressai na sinterização de cerâmicas de baixa estabilidade, tal como o cloreto de sódio (PEÇANHA JUNIOR, 2014; KINGERY, 1959).

O transporte de massa através do volume normalmente produz um encolhimento do compacto, diminuindo os espaços entre as partículas e aumentando a densidade. Isso

ocorre devido à massa migrar do interior das partículas para o pescoço (região de contato). Estas regiões crescem durante a sinterização, de modo que o ângulo de contato entre as superfícies adjacentes de duas partículas aumente até um tamanho crítico conhecido como ângulo de equilíbrio diedral (θ) (figura 2.2) (PEÇANHA JUNIOR, 2014).

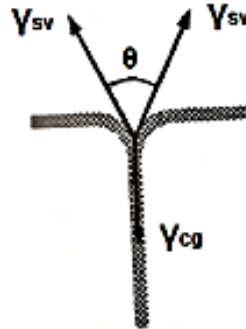


Figura 2.2: Representação esquemática do ângulo de equilíbrio diedral θ entre os contornos dos grãos, sendo: γ_{cg} = energia no contorno do grão; γ_{sv} = energia sólido/vapor na superfície (MICHEL, 2000).

Os principais mecanismos de transporte pelo volume são a difusão através do volume e pelo contorno de grão, além do fluxo viscoso e o escoamento plástico. A estrutura de defeito dos grãos pode restringir a difusão através do volume. Já a difusão pelo contorno de grão é o mecanismo mais importante para a densificação da maioria dos cerâmicos cristalinos. O fluxo viscoso é mais relevante em sinterização de materiais amorfos ou materiais com fase vítrea nos contornos de grão. A contribuição do escoamento plástico é muito significativa quando o material é processado em altas pressões. As regiões de contato entre partículas podem ser submetidas a altos níveis de tensões, o que pode determinar uma produção significativa de discordâncias. Assim, o transporte de massa relacionado ao movimento dessas discordâncias pode ser importante no processo de densificação do material (PEÇANHA JUNIOR, 2014; MICHEL, 2000).

2.2.2 Sinterização no Estado Sólido

O processo de sinterização em estado sólido ocorre em três estágios, como mostrado nos itens abaixo:

- I. Estágio inicial: Etapa onde há formação de pescoços (figura 2.3) ao longo da região de contato entre as partículas, eliminação de interfaces sólido-vapor e

criação de área de fronteira de grãos (PEÇANHA JUNIOR, 2014; GERMAN, 1994).

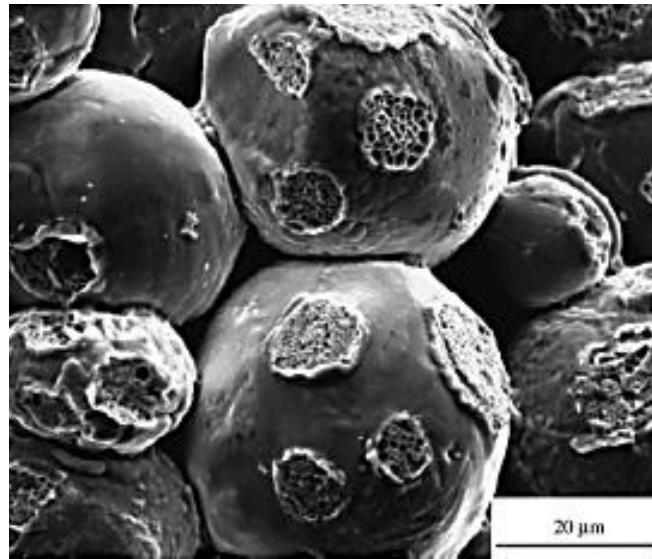


Figura 2.3: Formação de pescoços entre partículas no processo de sinterização (SONG et. al., 2006).

A baixa temperatura a difusão superficial no estágio inicial não contribui para a densificação. Entretanto contribui bastante para formação de pescoço devido a sua baixa energia de ativação. A difusão por contorno de grão e a difusão por volume são ativadas em maiores temperaturas (PEÇANHA JUNIOR, 2014; SONG et. al., 2006).

- II. Estágio Intermediário: permanece ativo durante a maior parte do processo de sinterização, caracterizado por apresentar o arredondamento dos poros, densificação e crescimento de grão (PEÇANHA JUNIOR, 2014; GERMAN, 1994). Apresentam-se poros em forma de cilindros localizados nas faces dos grãos.

A densificação no estágio intermediário é seguida pela difusão por volume e difusão por contorno de grão, eliminando espaço vazio entre os grãos e os poros localizados sobre os contornos de grãos desaparecem mais rapidamente do que os poros isolados (PEÇANHA JUNIOR, 2014; GERMAN, 1994).

- III. Estágio final: A geometria dos poros varia em função de onde se localizam no grão; poros situados no interior dos grãos tendem à forma esférica; enquanto os poros situados nas faces e arestas tendem à forma lenticular; poros situados nos cantos tendem a formar tetraedros arredondados (PEÇANHA JUNIOR, 2014; GERMAN, 1996).

A mobilidade dos poros depende de seu tamanho e forma, além dos mecanismos de transporte de matéria. Os poros isolados podem ser eliminados por um ou mais mecanismos de transporte de matéria, dependendo da sua localização sobre o grão. Caso a mobilidade do poro seja mais lenta do que a do contorno de grão em crescimento, o poro isolado no interior do grão promove uma lenta densificação, porque a eliminação do poro é dominada pela velocidade de difusão (GERMAN, 1996). Mas se a mobilidade do poro é elevada, ele pode permanecer unido ao contorno de grão, resultando em rápida densificação, pois os poros serão eliminados por difusão pela rede e/ou pelo contorno de grão. (GERMAN, 1996).

A redução da porosidade e aumento do tamanho de grão são dependentes entre si, apesar de serem diferentes em alguns aspectos cinéticos. Um dos maiores desafios da sinterização é definir os efeitos opostos que estes parâmetros têm nas propriedades do compósito. (BOSCHI, 1988).

A redução linear e da área superficial total (figura 2.4) leva a uma densificação das amostras sinterizadas, que pode ser determinada pela diminuição da porosidade e pelo crescimento de grãos. Estes efeitos estão intimamente relacionados às características químico-físicas locais, portanto conclui-se que a microestrutura final está diretamente relacionada à uniformidade inicial do compacto. Quando a sinterização não é realizada adequadamente, a contração pode resultar em distorções, trincas e densificação incompleta (PEÇANHA JUNIOR, 2014; BOSCHI, 1988).

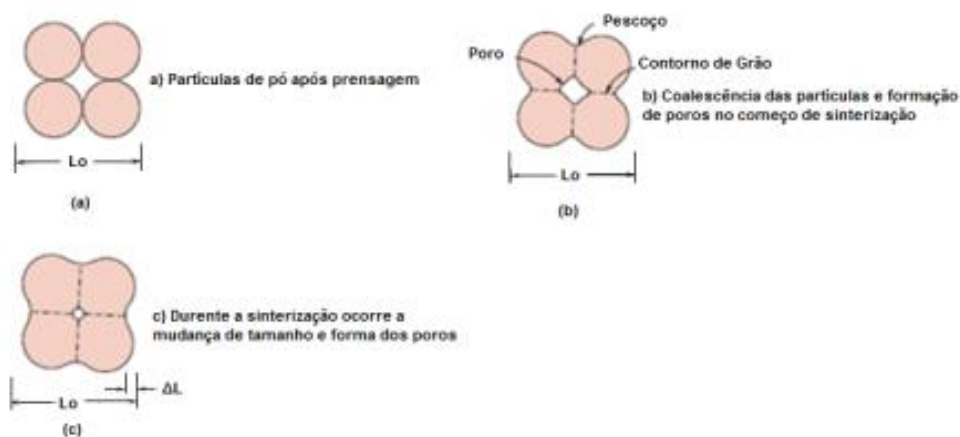


Figura 2.4: Redução linear durante o processo de sinterização (Peçanha Junior, 2014; adaptado Callister, 2000).

Os principais parâmetros que afetam a sinterização em estado sólido são (Barsoum, 2000):

a) Temperatura: Como a difusão é responsável pela sinterização, as altas temperaturas aumentam consideravelmente a cinética de sinterização.

b) Densidade Verde: Há relação entre a densidade verde (antes da sinterização) e a densidade final, pois quanto maior a densidade a verde, menor o volume de poros a ser eliminado.

c) Atmosfera: O efeito da atmosfera pode ser drástico para a densificação. Em alguns casos a atmosfera pode favorecer a difusividade. Além disso, a solubilidade do gás no sólido exerce uma pressão no interior dos poros, o que aumenta à medida que eles diminuem.

d) Impurezas: As impurezas geralmente não são desejadas, mas em alguns casos ocorrem adições de outros materiais que ajudam ao processo de sinterização, por exemplo, para obtenção de fase líquida. A presença de impurezas pode formar pontos eutéticos, compostos que apresentam ponto de fusão menor que seus componentes separados. Com isso resulta-se em uma sinterização reativa, mesmo em pequenas concentrações.

e) O tamanho das partículas: Achava-se que o uso de partículas muito finas seria favorável a sinterização, mas esta teoria pode levar a aglomeração. Pois, após o aquecimento, os aglomerados têm a tendência de sinterizar-se isoladamente formando partículas maiores. Este fenômeno além de dissipar a força motriz para a densificação gera grandes poros entre os aglomerados que são posteriormente difíceis de eliminar.

2.2.3 Sinterização por Plasma Pulsado (Spark Plasma Sintering - SPS)

O nome desta técnica (SPS) é apenas comercial, pois se sabe que não ocorre a presença de plasma no processo de sinterização (HULBERT et al., 2008; HITCHCOCK et al., 2015). Esta técnica consiste em ser assistida por um campo elétrico alternado sobre as amostras, caracterizada pela aplicação simultânea de pressão uniaxial e corrente contínua pulsada (on-off) através de uma amostra comprimida em matriz de grafite, o que torna possível sinterizações a temperaturas relativamente baixas e em curto tempo (HUGHES, 2017; GROZA et. al., 2001; MUNIR et. al., 2006). É uma técnica relativamente fácil de ser manuseada, considerando que existem programas de simulação que permitem melhor operação. A figura 2.5 mostra esquematicamente o aparato da sinterização SPS aplicado em um bicristal.

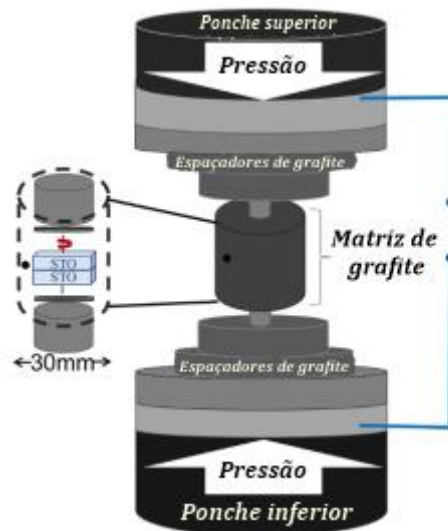


Figura 2.5: Figura esquemática do aparato SPS aplicado em um bicristal (Adaptado, CALLISTER, 2000).

Embora a aplicação de uma alta pressão uniaxial e alta taxa de aquecimento por meio de SPS melhore a consolidação de pós e compósitos, o fenômeno que causa essa densificação aprimorada ainda é bastante debatido na literatura (CHEN, 2005; HOLLAND, 2013; DUPEUX, 1984; CASTRO, 2012; HUGHES, 2017). A amostra se coloca em um molde ou matriz geralmente de grafite de alta densidade e o aquecimento é produzido quando a corrente passa através do molde. Em comparação com outras técnicas, é possível utilizar uma pressão mais baixa (~100 MPa), um tempo de sinterização mais curto e rampas de aquecimento/resfriamento mais altas e, ainda assim, conseguir amostras com densificação total e tamanho de grão nanométrico (GOVEA et. al., 2015; PEÇANHA JUNIOR, 2014; MUNIR et. al., 2006). A figura 2.6 mostra a representação da dissipação de energia em escala microscópica no processo SPS entre os grãos.

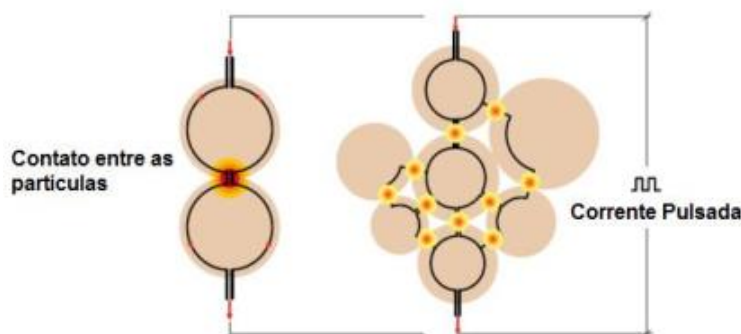


Figura 2.6: Dissipação de energia em escala microscópica no processo SPS (SUÁREZ et. al., 2013).

Dada a facilidade de obter nanomateriais com esta técnica, é fundamental a utilização de materiais de partida com tamanhos de partícula manométricos, portanto, a sinterização por SPS se acostuma a combinar com técnicas de processado de pó. Uma das técnicas que mais se utiliza para o processado de pó é a moída de alta energia. A combinação dessas duas técnicas tem dado resultados excelentes na obtenção de nanomateriais ferro-piezoelétricos (KONG et. al., 2008; HUANG e MCCORNICK, 1997) e multiferróicos (ZHANG et. al., 2017).

Embora os trabalhos publicados sobre preparação de cerâmicas de titanato de lítio por SPS sejam escassos, os resultados obtidos até agora têm sido prometedores (DANCER, 2016; BOTROS e DJENADIC, 2016; MORALES-RODRÍGUEZ et. al., 2013; KOBAYASHI et al., 1999) já que foi possível a sinterização de cerâmicas à temperaturas de 200 °C (que são mais baixas (DANCER, 2016) que as usadas na sinterização convencional), com densificação total (DANCER, 2016) ou muito próxima da total (MORALES-RODRÍGUEZ et al., 2013). Este aumento da densificação das cerâmicas implica uma melhora na condutividade iônica.

Nesses estudos (DANCER, 2016; BOTROS and DJENADIC, 2016; MORALES-RODRÍGUEZ et al., 2013) o pó de partida foi preparado por reação de estado sólido, portanto, apesar de aplicar a sinterização por SPS, não foi obtido um tamanho de grão manométrico (MORALES-RODRÍGUEZ et al., 2013). Logo, a ideia de combinar as técnicas de ativação mecânica e a sinterização por SPS, proposta no presente projeto de pesquisa deve levar à obtenção de cerâmicas com alta densidade, com tamanho de grão nanométrico e melhores propriedades de condutividade iônica.

Por outro lado, a modelagem do processo SPS é muito complexa, já que deve combinar três fenômenos: (a) o elétrico, que gera calor por efeito joule, (b) a transferência de calor e (c) o efeito da pressão. A distribuição de corrente e temperatura no interior do molde e da amostra podem ser calculadas resolvendo simultaneamente as equações em derivadas parciais (ZHANG et al., 2013):

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (2.12)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (k \nabla T) = q_i \quad (2.13)$$

Onde $J = \sigma E$ é a densidade de corrente, E o campo elétrico, e σ a condutividade elétrica, que depende da temperatura e do tipo de material. Na Eq. (2.13), o termo $-k \nabla T$

representa o fluxo de calor, T é a temperatura, k a condutividade térmica, que depende do tipo de material, c_p é a capacidade calorífica, e $q_i = JE$ o calor gerado por efeito Joule por unidade de volume e por unidade de tempo.

Além das equações mencionadas acima, devem ser consideradas outras condições, como o deslocamento das partes relativas aos esforços mecânicos, os quais são produtos da pressão uniaxial (ZHANG et al., 2013). Incluindo esta última consideração, a modelagem se torna muito mais complexa e é onde serão realizados os estudos do efeito do processo SPS em diferentes partes das amostras.

O sistema SPS (figura 2.5) consiste em uma máquina de sinterização SCP/SPS com um mecanismo de pressurização vertical uniaxial, contendo: eletrodos de pressão, especialmente projetados com refrigerador incorporado à água, câmara de vácuo refrigerada à água, mecanismo de controle de atmosfera de vácuo/ar/argônio, gerador especial de energia para DC (corrente contínua) para sinterização por pulso, matriz e pistões de grafite. Além de unidades de controle de água de resfriamento, medição de posição das punções, medição de temperatura, exibição da pressão aplicada e várias unidades de segurança para intertravamento do sistema (TOKITA, 1997).

2.3 Condutores Iônicos

Os condutores iônicos são materiais nos quais é possível o deslocamento de largo alcance de íons na estrutura cristalina de um dado material. Neste tipo de materiais os elétrons devem estar fortemente ligados aos seus átomos (isolantes para elétrons) (ERAZO, 2013). Materiais que apresentam condução mútua de íons e elétrons chamam-se de condutores mistos (ERAZO, 2013). No mecanismo de condução em condutores iônicos, os íons geralmente não se movem de forma uniforme na direção do campo elétrico (\vec{E}) aplicado. Pelo contrário, eles se movimentam de forma aleatória entre as posições equivalentemente energéticas no condutor, pois a estrutura cristalina nem sempre apresenta buracos disponíveis na direção do campo aplicado. Entretanto, se há buracos disponíveis na mesma direção do \vec{E} , esta será favorecida. (ERAZO, 2013).

Os materiais condutores iônicos podem ser empregados em sensores, baterias recarregáveis, pilhas de combustível, automóveis elétricos, etc (GORIPARTI et al., 2014). O intuito de muitos pesquisadores nesse tipo de material se resume em: estender a duração ou capacidade de baterias de lítio atuais, reduzir a temperatura de funcionamento das células de combustível de oxigênio até temperatura ambiente,

diminuir a oposição ao deslocamento dos íons, maior segurança de funcionamento, diminuir o aquecimento das baterias, eliminar a corrosão, etc (YANG et al., 2015; AGRAWAL et al., 1999; ERAZO, 2013). Dentre estes, os materiais baseados em lítio despertam grande interesse devido sua possível aplicação em baterias de altas energias e dispositivos eletroquímicos (MAUGER et al., 2017; YANG et al. 2015; TSURUI et al., 2009).

Esses condutores iônicos têm uma complexa dinâmica de carga, o que se reflete nas diferentes grandezas que podem ser medidas como, por exemplo: a condutividade, a permissividade, a capacitância, a resistência, etc. (CALZADA, 2003). Existem diferentes técnicas experimentais que permitem caracterizar as propriedades elétricas e estruturais destes materiais, dentre as quais estão a dispersão quase-elástica de nêutrons, difração de Raio-X (DRX), espectroscopia Ramam, espectroscopia de impedância complexa, ressonância magnética nuclear (RMN), entre outros (JONSCHER, 1983; FUNKE, 1993; DYRE, 2000).

A resposta ideal de um condutor iônico seria uma na qual os íons transportadores de cargas não interagissem (análogo aos elétrons livre em condutores elétricos) e se movessem livremente. Assim haveria uma condutividade elétrica com um valor constante para todas as frequências de campo elétrico aplicado, correspondente ao valor da condutividade DC do bulk (σ_{DC} - condutividade intrínseca) relacionado ao transporte de carga de longo alcance. Contudo, quando estudada a condutividade elétrica desses materiais, verifica-se um comportamento comum de dispersão, isto é, de aumento da condutividade na medida em que se aumenta a frequência do campo elétrico alternado. A condutividade aumenta devido à diminuição de barreiras sentidas pelos íons de condução, pois o caminho percorrido é menor. Essa dispersão geralmente obedece ao que se chama a primeira lei universal ou lei de Jonscher (equação 2.14) (JONSCHER, 1983).

$$\sigma'(f) = \sigma_{DC}[1 + Af^n] \quad (2.14)$$

Onde $\sigma'(f)$ é a condutividade como função da frequência linear da tensão aplicada f e A uma constante característica. Essa dispersão é caracterizada por

dependências exponenciais sobre a frequência por meio de uma potência fracionária que varia de 0 a 1 (MCDONALD, 1987; JONSCHER, 1983, CALZADA, 2004).

O mais interessante é a extensão desta lei a outros tipos de materiais condutores iônicos (monocristais, vidros, cerâmicas, líquidos, entre outros condutores iônicos), incluindo desde polímeros a semicondutores (JONSCHER, 1983; FUNKE, 1993; DYRE, 2000). A figura a seguir mostra dados experimentais como maneira de exemplo da dispersão descrita pela equação 2.7.

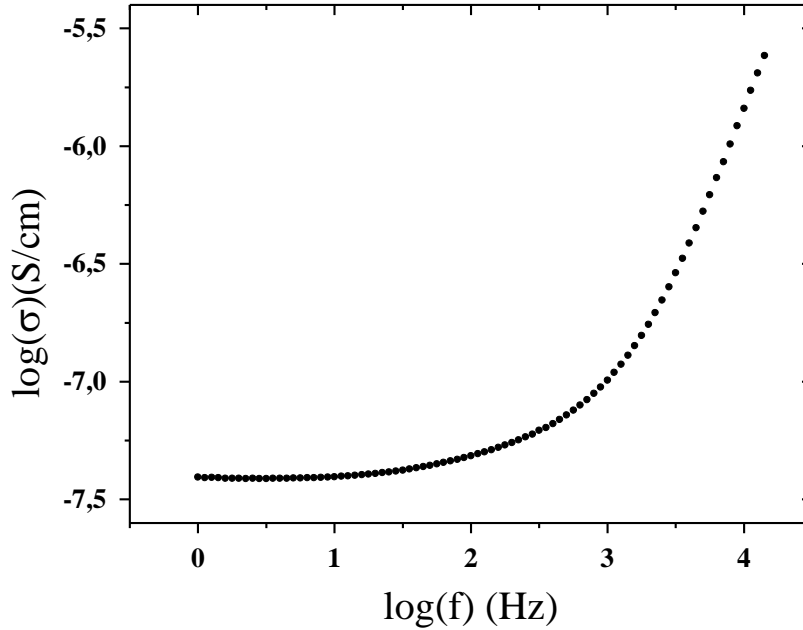


Figura 2.7: A dispersão descrita pela equação 2.14 da condutividade iônica.

O valor da condutividade de dc é termicamente ativado, ou seja, depende da temperatura segundo a lei do tipo Arrhenius:

$$\sigma_{DC} = \sigma_{\infty} e^{-(E_a/k_B T)} \quad (2.15)$$

Onde σ_{∞} é um fator pre-exponencial que corresponde a condutividade iônica de dc quando a temperatura T tende ao infinito, E_a é a energia de ativação e k_B é a conhecida constante de Boltzmann (JONSCHER, 1983; FUNKE, 1993; DYRE, 2000).

Alguns eletrólitos de estado sólido inorgânicos apresentam alta condutividade iônica à temperatura ambiente (10^{-3} a 10^{-4} S/cm) e boa estabilidade química aos eletrodos (YANG et al., 2015; TSURUI et al., 2009). Dentre os eletrólitos do estado sólido baseados em lítio, o eletrólito sólido Titanato de Lítio Lantânio com estrutura perovskita (LLTO) tem sido muito estudado (YANG et al., 2015; ABHILASH et al., 2013; TSURUI et al., 2009; MEI et al., 2009). Ele apresenta condutividade iônica de dc

intrínseca relativamente elevada à temperatura ambiente, chegando a alcançar valores de até 10^{-3} S/cm (YANG et al., 2015; MEI et al., 2009; THANGADURAI et al., 2006; INAGUMA et al., 2013).

2.4 Titanato de Lítio Lântanio, $La_{(\frac{2}{3}-x)}Li_{3x}TiO_3$

Os pós com fórmula $La_{(\frac{2}{3}-x)}Li_{3x}TiO_3$ podem ser preparados por diferentes métodos de sínteses em estado sólido (LEYET et al., 2016; MEI et al., 2009; YANG et al., 2015). Mistura-se quantidades estequiométricas de óxidos precursores, como óxido de lantânio (La_2O_3) e carbonato de lítio (Li_2CO_3) e óxido de titânio (TiO_2), levando-se em consideração o máximo de concentração possível de cada material. Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), os pós-precursores podem ser submetidos a uma operação de moagem de alta energia (MAE), utilizando um sistema de moinho planetário com esferas (TAKIMI, 2004), com a finalidade de promover a síntese mecânica. Após a moagem, o material pode ser sinterizado por meio de Spark Plasma Sintering (SPS) (LEYET et al., 2016) para manter um tamanho de grão pequeno nas cerâmicas obtidas. Outros métodos tradicionais podem ser utilizados para a obtenção do LLTO (MEI, 2009; YANG 2015).

Como foi dito, anteriormente, este condutor iônico tem grande potencial para ser utilizado em baterias de estado sólido. Entender as características estruturais deste material é imprescindível para estudar a dinâmica dos portadores de carga responsáveis pelo processo condutivo no material.

O titanato de lítio lantânio (LLTO) apresenta estrutura do tipo perovskita de fórmula ABO_3 . Esta estrutura tem como característica principal a de ser formada por octaedros de oxigênio com titânio (posição B) em seu centro (figura 2.8). Os cátions lantânio (posição A) são rodeados por 12 oxigênios (posição X da figura 2.8, onde o lantânio pode estar ausente e formar sítios vazios (buracos de lantânio) dependendo da estequiometria usada na mistura dos pós precursores para a sua formação. A porcentagem de lantânio (La) ausentes é representado por x , e a fórmula estequiométrica, portanto fica: $La_{(\frac{2}{3}-x)}Li_{3x}TiO_3$. A ausência de x íons lantânio torna necessário a presença de $3x$ íons de lítio (de ionização simples) para que o sistema cristalino se torne eletricamente neutro (ERAZO, 2013).

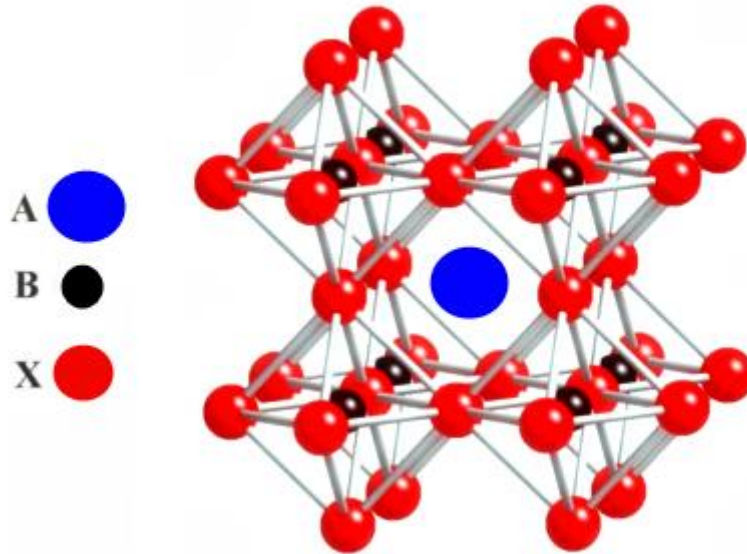


Figura 2.8: Estrutura perovskita (ABO_3) com octaedros BX_6 . O cátion A ocupa o centro do cubo octahedral (SOUZA, 2009 adaptado)

Literaturas mostram (MEI, et al., 2009; ERAZO, 2015; GAO et al., 2014, GAO et al., 2013), por meio de difração de raio x, que as amostras com menor conteúdo de lítio ($x < 0.1$) apresentam, na estrutura cristalina, sítios livres de La de forma alternada ao longo do eixo z, contudo esta estrutura perde a simetria a medida que o teor de lítio aumenta. A estrutura cristalina do LLTO depende, além do teor de lítio, da forma como a amostra sofre resfriamento e da temperatura submetida no tratamento térmico (MEI et al., 2009; GAO et al., 2013). Há muitas controvérsias quanto à estrutura cristalina do LLTO, contudo o tipo de estrutura mais reportada é tetragonal de grupo espacial $P4/mmm$ (para $x > 0.1$), seguida da estrutura ortorrômbica (para $x < 0.1$), além de outras estruturas reportadas como monoclinico, trigonal e cúbica, porém com menos frequência (MEI et al., 2009; ERAZO, 2013; GAO et al., 2014; GAO et al., 2013; KANG et al., 2003; GARCIA-MARTIN et al., 2003). A perovskita rica em lítio, correspondente a $x \approx 0.11$, foi relatado a ter estrutura tetragonal com simetria do grupo espacial (GE) de $P4/mmm$, mas mudando para o grupo espacial $P4/nbm$ quando $x = 0.10$, (FOURQUET et al., 1996; CATTI et al., 2007; GAO et al., 2013). No último caso, foi relatado para o lítio estar localizado em sítios de janela quadrada O_4 (GAO et al., 2013).

A localização dos íons pesados da rede rígida é mais fácil de detectar devido seus grandes raios atômicos e localização “fixa”. Entretanto, a localização do íon lítio requer estudos com técnicas mais apuradas (GAO et al., 2013). A localização do íon

lítio foi reportada na literatura e verificou-se que na medida em que o seu estudo foi evoluindo (com o avanço das técnicas experimentais) foi possível refutar alguns resultados referentes à localização do lítio, pois achava-se que o íon lítio ocupava os sítios de lantânio (GARCIA- MARTINS, 2003; RIVERA et al., 2002; JAIN AND KRISHNASWAMI, 1998; CHRYSSIKOS et al., 1998). Sabe-se, atualmente, que não é possível o lítio ocupar os sítios “A” da estrutura perovskita devido seu pequeno raio atômico, que causaria grandes distorções na estrutura e não seria viável energeticamente ao sistema cristalino manter-se nesta localização (ERAZO, 2013; GAL et al., 2013; CAZALDA, 2003;).

Segundo Gal et al. (2013), resultados de imagem via campo brilhante anular direto (ABF – em inglês) mostram que, para o LLTO ($x < 0.1$), os átomos de Li estão localizados perto das posições da janela quadrada O_4 entre 4 oxigênio (figura 2.9), enquanto que na perovskite rica em lítio ($x > 0.1$) os lítios ocupam posições ligeiramente deslocadas das posições dos buracos de La (sítios A). O deslocamento de átomos de Li das posições ideais de sítios A pode ser explicado em termos das várias modificações estruturais e químicas locais observadas no nível atômico.

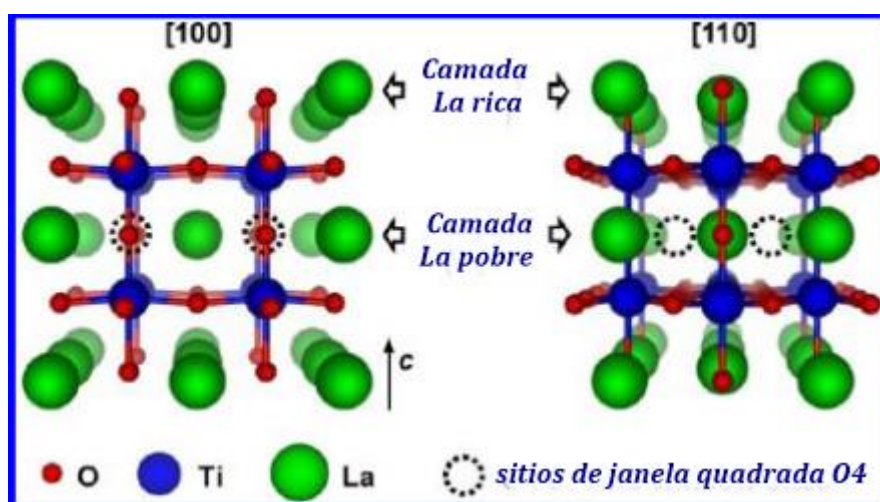


Figura 2.9: Representação da rede de perovskita de LLTO ao longo das direções $[100]_p$ e $[110]_p$ (onde ‘p’ refere-se à estrutura pseudoperovskita cúbica). Átomos de lítio não são mostrados devido as incertezas na literatura (11, 12, 15-17, 21-23). Sítios na janela quadrada de O_4 são indicados pelos círculos tracejados (GAO et al., 2013).

Quanto à mobilidade do lítio se faz necessário estudar a microestrutura do LLTO para propor quais caminhos mais viáveis à sua condução (GAO et al., 2013). A figura 2.10 exibe imagem do LLTO pobre em lítio reportada por Moriwake et al. (2015) via

microscopia eletrônica de varredura por transmissão corrigida por aberração esférica (C_s – em inglês) e interpretada por campo escuro de alto ângulo (HAADF – em inglês). Nela são mostradas as camadas ricas e pobres de lantânio (La1 e La2, respectivamente), bem como as camadas de titânio e buracos de lantânio. A camada La1 é muito mais brilhante do que a camada La2 devido aos buracos de La e presença de Li na camada pobre em lantânio. Os íons lítios ($Z = 3$) e oxigênio ($Z = 6$) não podem ser distinguidos por esta imagem devido às suas pequenas massas atômica. Os domínios de tamanhos e orientações diferentes encontram-se formando o que se chama fronteira de domínios de 90° (FDs de 90°), como se pode ver na figura 2.10 as linhas brancas tracejadas em forma de degraus. Estas fronteiras aparecem com grande frequência, variando em quantidade e tamanho dependendo do teor de lítio (MORIWAKE et al., 2015).

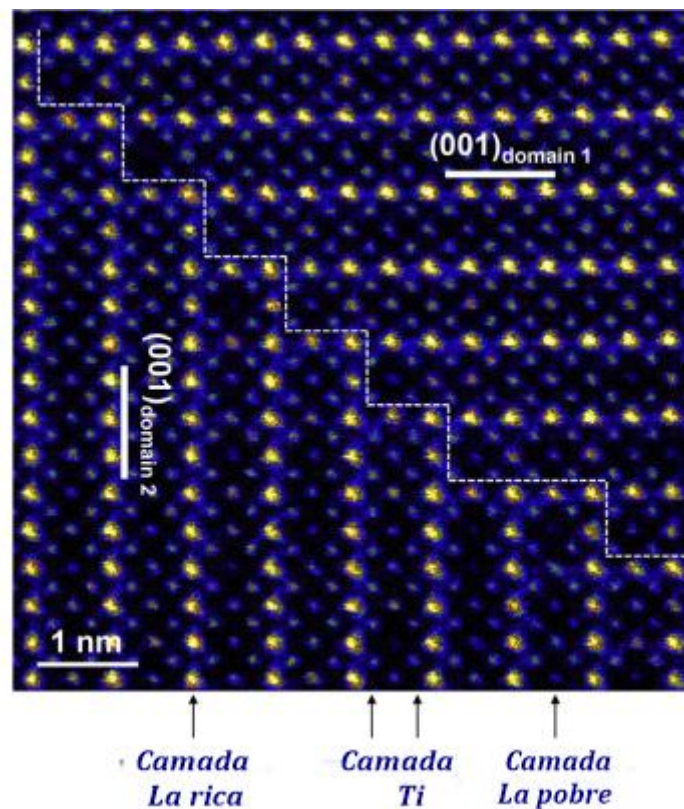


Figura 2.10: Imagem da estrutura da fronteira de domínio (domain) de 90° de um grão de LLTO pobre em lítio obtido via C_s -corrected HAADF STEM. Os pontos mais brilhantes são as camadas (layer) ricas em lantânio. Camadas pobres de La e camadas de titânio também é explicitada (GAO et al, 2013).

Segundo Moriwake et al. (2015), devido ao conhecimento do comportamento da microestrutura (FDs de 90°), foi possível fazer cálculos de primeiros princípios baseado em DFT (Teoria do funcional densidade) para a localização do íon lítio levando em

consideração as fronteiras de domínios, como mostrado na figura 2.10, permitindo examinar várias vias de migração do Li. A simulação foi realizada em três tipos de camadas: La1, La2 e de mistura entre L1 e L2. A que apresentou menor energia de ativação (0.26 eV) foi a da camada La2. Isso indica que é mais viável ao lítio migrar nas camadas pobres em lantânio, como mostra a figura 2.11.

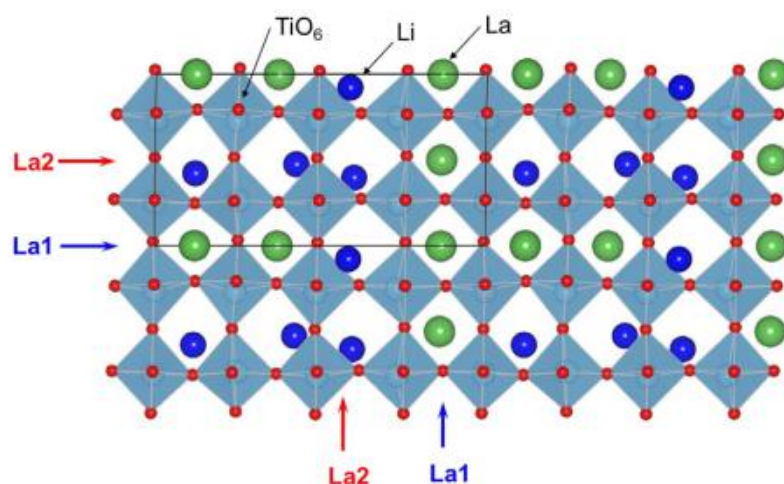


Figura 2.11: imagem ilustrativa da estrutura da fronteira de domínio de 90° de um grão de LLTO para cálculo da migração de lítio baseado na estrutura reportada na figura 2.13 (MORIWAKE et al., 2015).

Na figura 2.12 (a), (b) e (c), o íon Li^+ migrante é indicado por uma seta vermelha. Dependendo da posição deste íon Li^+ , a estrutura local varia muito. O octaedro TiO_6 próximo ao íon lítio sofre uma rotação. A instabilidade rotacional do octaedro TiO_6 , é benéfica para a condução de íons de lítio neste material (MORIWAKE et al., 2015).

Um dos fatores determinantes para a estrutura cristalina é o conteúdo de lítio na amostra de LLTO, que afeta diretamente os tamanhos dos domínios e de suas fronteiras dentro do cristal (GAO et al., 2014; MEI et al., 2009). Como exemplo, abaixo segue uma figura (2.13) esquemática da estrutura cristalina do LLTO com $x \ll 0.1$ do qual mostra-se como o teor de lítio pode afetar a organização dos buracos de lantânio (ERAZO, 2013, GAO et al., 2014).

Geralmente classifica-se o LLTO de acordo com o valor de x , LLTO com $x < 0.1$ (pobre em lítio) e $x > 0.1$ (rico em lítio). Devido à quebra de simetria da organização das camadas de buracos de lantânio à medida que se aumenta o teor de lítio ($x > 0.1$), há mudanças estruturais do LLTO. Estudos recentes (MEI et al., 2009; GAO

et al., 2014) mostram que a estrutura cristalina muda do tipo ortorrômbica ($x < 0,1$) para tetragonal ($x > 0,1$) quando se aumenta o teor de lítio, bem como diminui o tamanho dos domínios e aumenta a quantidade de suas fronteiras de domínios dentro do cristal que forma o grão (GAO et al., 2014).

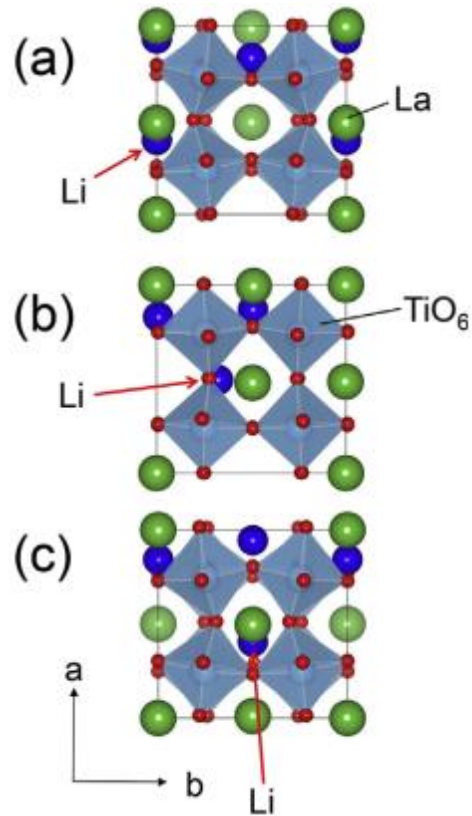


Figura 2.12: Migração do íon lítio é indicada pela seta vermelha. Octaedros vizinhos ao lítio migrante apresenta rotação significativa dependendo da localização do lítio, facilitando sua mobilidade e diminuindo a energia de ativação (MORIWAKE et al., 2015).

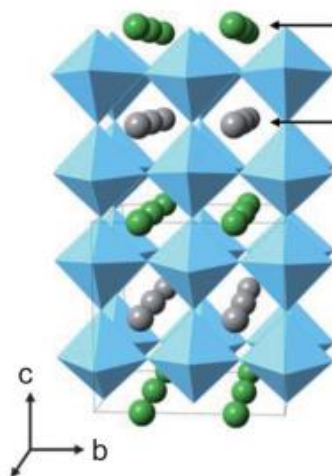


Figura 2.13: Figura esquemática da estrutura do tipo perovskite com camadas alternadas de lantânio (verde) e buracos de lantânio (cinza) (GAO et al., 2013).

A condutividade elétrica do LLTO parece depender fortemente da composição exata e da microestrutura, por isso um estudo dos domínios torna-se importante neste sentido (GAO et al., 2014; GAO, et al., 2013; GARCIA-MARTIN et al., 2003). Domínios com diferentes orientações da célula unitária formam todo o cristal e o tamanho dos domínios depende do tratamento térmico e da composição dos óxidos (GARCIA-MARTIN et al., 2003). As fronteiras dos domínios influenciam fortemente na energia de ativação do grão e conseqüentemente serve como bloqueio à migração de lítio. Portanto se fosse possível eliminar tais fronteiras, a condutividade poderia aumentar em torno de três ordens de magnitude (MORIWAKE et al., 2015).

2.5 Titanato de Lítio, Li_2TiO_3

O Li_2TiO_3 policristalino é um composto em estado sólido que vem sendo estudado para ser utilizado como eletrodo. Entretanto poucos trabalhos estudam este material como candidato a eletrólito, por esse motivo um estudo nessa direção se torna interessante. Vale salientar também que o mesmo vem sendo considerado como forte candidato a reprodutor de trítio (SAHU, 2010; CARELLA, 2014; DASH et al., 2014).

Kleykamp et al. (2002; 2001) estudou a fase de equilíbrio do sistema pseudo-binário $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ e a alteração estequiométrica do Li_2TiO_3 durante a transmutação de lítio. O sistema pseudo-binário $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ é caracterizado por quatro óxidos ternários: Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ e a fase em alta temperatura $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. O Li_2TiO_3 (LTO) existe em três modificações, chamadas de α , β , e γ (IZQUIERDO e WEST, 1980; MIKKELSEN, 1980). A fase α é metaestável e se transforma na fase β por aquecimento acima de 300 °C (SAHU, 2010).

A fase β tem estrutura monoclínica estável com grupo espacial C2/c e cristaliza na estrutura do tipo Li_2SnO_3 , precisamente esta é a fase estudada neste trabalho. Os parâmetros de rede são: $a = 5.041 \text{ \AA}$, $b = 8.806 \text{ \AA}$, $c = 9.727 \text{ \AA}$ e $\beta = 100.08$ (SAHU, 2010). A 1200 °C há outra transformação, que vai da fase β para a fase γ (CARELLA; 2014). Esta transformação ocorre para a fase cúbica e cristaliza na estrutura do tipo *NaCl*. A temperatura de transição ordem-desordem é encontrada em torno de 950 °C (SAHU, 2010).

A fase β do LTO tem homogeneidade na faixa de 47 a 51% em mol de TiO_2 . A Figura 2.14 mostra 52% em mol de TiO_2 . Sob temperatura ambiente a densidade teórica

é de $3,43 \text{ g/cm}^3$. A mudança da fase monoclinica para a fase cúbica foi reportada a $1155 \text{ }^\circ\text{C}$, bem próximo da teórica.

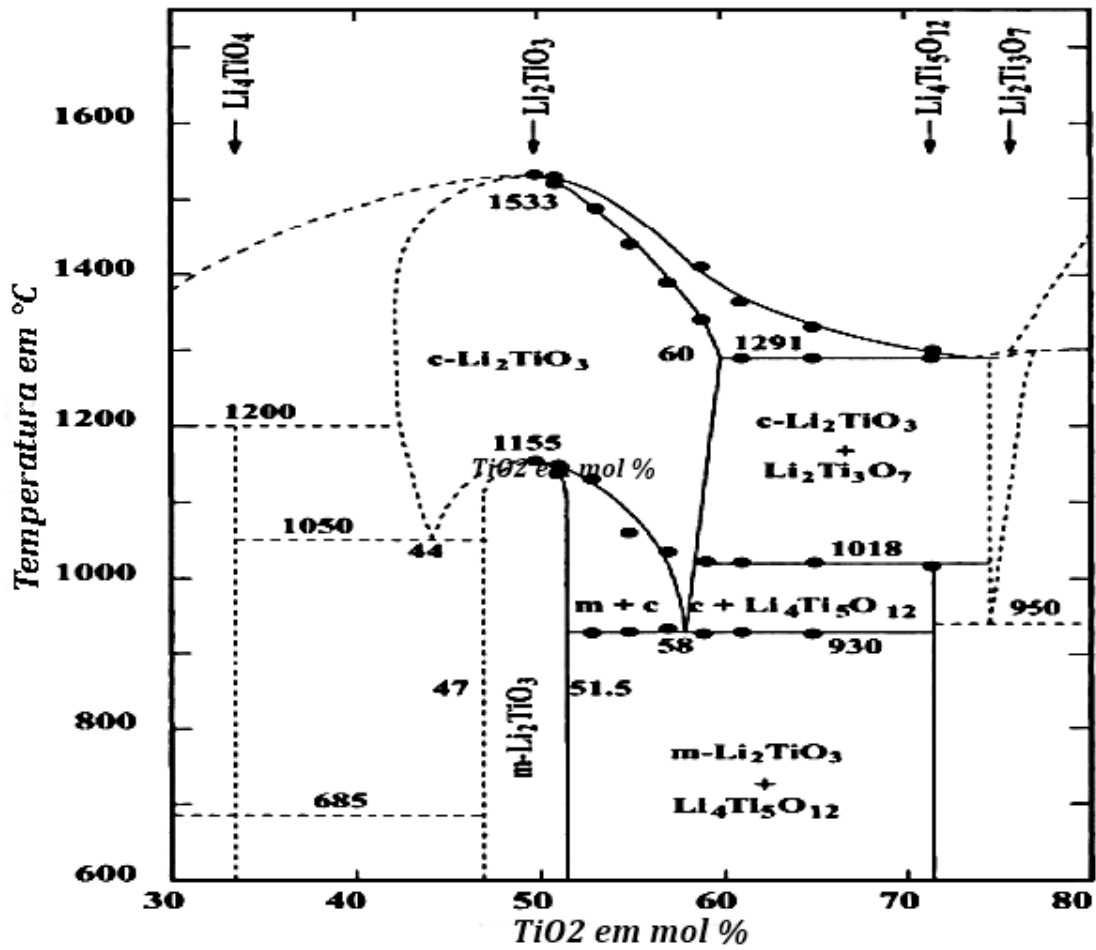


Figura 2.14: Diagrama de fase do sistema $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ (CARELLA, 2014)

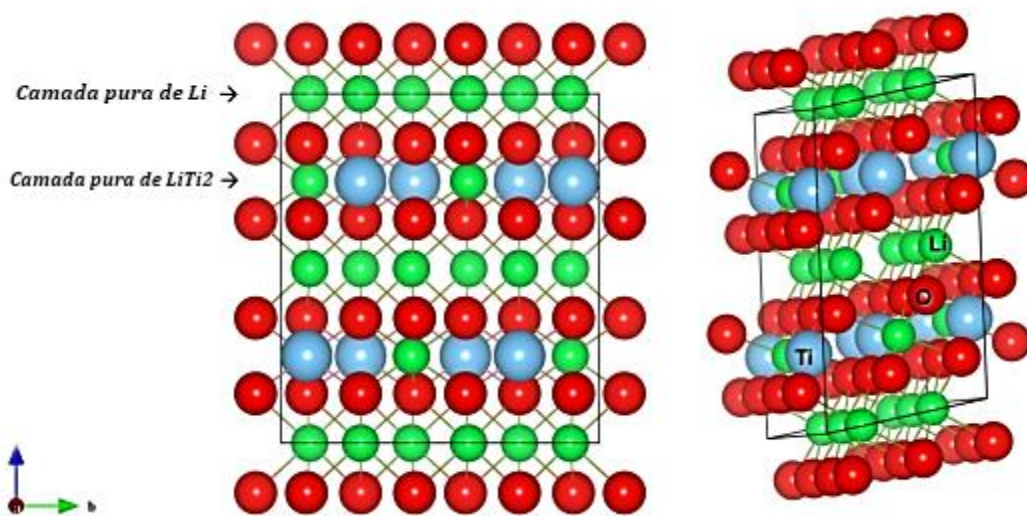


Figura 2.15: Estrutura cristalina de uma célula unitária do composto Li_2TiO_3 (grupo espacial C2/c), onde a camada pura de Li e a camada do Li_2Ti podem ser apreciados (CARELLA, 2014).

Quanto à estrutura cristalina do LTO, observa-se que o Li e Ti são distribuídos aleatoriamente nos locais dos cátions. Propõe-se que LTO em dois tipos de estrutura de camadas: um composto apenas por octaedro ocupado apenas com lítio e o outro ocupado com lítio e titânio em uma proporção de 1:2 (CARELLA; 2014). Como pode ser observado a partir da estrutura do cristal na Figura 2.15, o grupo espacial C2/c é formado por uma estrutura sal-gema distorcida alternando planos de Li e planos de Li₂Ti (111).

2.6 Espectroscopia de impedância complexa

A espectroscopia de impedância complexa (EIC) é uma técnica de caracterização de materiais (vidros, cerâmicas, semicondutores, etc.) que envolve um estímulo elétrico sobre a amostra, aplicando uma tensão elétrica oscilante. Ocorre por meio de medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas complexas, tais como: condutividade, resistividade, resistência, capacitância, módulo elétrico, permissividade elétrica, transporte de massa, taxas de reações químicas, efeitos de polarização e influências composicionais na condutividade de sólidos (SALES, 2016).

Na técnica de EIC aplica-se uma perturbação no sistema que geralmente consiste numa tensão alternada, proporcionando a corrente alternada (AC) através da amostra. Com isso, avalia-se a resposta elétrica devido à tensão aplicada em função da frequência (KAO, 2004; RODRIGUES, 2010). Através da razão entre tensão elétrica e corrente alternada, obtemos a impedância, que pode ser definido na forma:

$$Z^*(\omega) = V^*(t)/I^*(t), \quad (2.16)$$

Onde os asteriscos em questão, representam grandezas complexas.

A impedância complexa (Z^*) é uma grandeza resistiva mais geral para mobilidade de carga do que a resistência elétrica (R), pois leva em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema, bem como os efeitos capacitivos e indutivos do material. Os resultados obtidos a partir da parte real e imaginária da impedância complexa permitem obter informações das propriedades físicas e químicas dos materiais estudados

(SILVEIRA, 2010). Desta forma, as medidas elétricas podem ser conduzidas sob uma ampla faixa de frequência que dependerá das propriedades específicas do material, sendo que os valores mais utilizados estão na faixa de 10^{-4} e 10^7 Hz (RODRIGUES e GUERRA, 2015).

Para materiais dielétricos, a resposta do material não ocorre de forma instantânea devido a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema (RODRIGUES e GUERRA, 2015). A aplicação de um campo elétrico alternado em cerâmicas causa dispersão dos íons no material e uma redistribuição da carga espacial difusa em sua estrutura. Esse processo requer uma defasagem de tempo para que se estabeleça uma nova configuração dos íons após a aplicação do campo. Esse tempo é chamado de tempo de relaxação (τ) (MACDONALD, 2005).

Com a medida da impedância complexa em função da frequência pode-se determinar o valor da capacitância e, conseqüentemente, determinar a permissividade complexa do material estudado (MACDONALD, 2005). Além disso, por meio do gráfico da parte real da permissividade em função da parte imaginária da permissividade permite-se estimar o tempo de relaxação do material estudado e através de equações empíricas é possível identificar qual modelo é mais adequado para descrever as características dielétricas. Portanto, existem outros formalismos complexos, que se relacionam com impedância e que são funções da frequência angular (MACDONALD, 2005, BUCHELI et al., 2012), sendo elas:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad 2.17$$

$$M^* = M' + jM'' = 1/\varepsilon^* \quad 2.18$$

$$Y^* = Y' + jY'' = j\omega\varepsilon_0\varepsilon^* = 1/Z^* \quad 2.19$$

Onde $j = \sqrt{-1}$, ε^* é a permissividade complexa, M^* é o módulo complexo: Y^* admitância complexa, e ε_0 é a permissividade no vácuo.

Para materiais policristalinos ou cerâmicos, por exemplo, podem ser observadas contribuições intragranular (bulk) e intergranular (contorno do grão), para materiais vítreos, pode existir a contribuição de uma segunda fase precipitada, ou também, efeitos de eletrodo podem ser evidenciados. Finalmente, tem-se que a condutividade total é dependente das características da amostra, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos, tamanho de

grãos etc. (MARTINEZ, 2006).

2.7 Modelos matemáticos para caracterização elétrica do LLTO e LTO

Os Os modelos matemáticos de tratamento de dados normalmente usados para caracterização elétrica das amostras de *LTO* e *LLTO* são: modelo do circuito equivalente (*CE*), a lei universal de Jonscher estendida (*JE*) e o método da derivada (*MD*). Todos estes modelos podem ser aplicados segundo os dados experimentais de espectroscopia de impedância complexa.

Além da impedância complexa, há muitas maneiras de representar a resposta elétrica de um material quando ele é submetido à corrente alternada por meio de outros formalismos, apresentado na sessão 2.6 (BUCHELI et al., 2012). Para condutores iônicos cerâmicos a admitância complexa Y^* (inverso da impedância, $1/Z^*$) é a mais indicada, pois este tipo de material comporta-se como um circuito com resistores em série (JONSCHER, 1983). Por esse motivo, o uso do circuito equivalente se faz necessário nesse caso.

Obtendo a impedância real (resistência) em cada frequência de tensão aplicada e as dimensões da amostra (área e espessura), pode-se calcular os valores de condutividade ac. A partir de dados experimentais da Z^* , cuja admitância real é calculada, pode-se calcular a condutividade real de AC segundo a equação (2.20):

$$\sigma' = \frac{e}{S} Y' = \frac{e}{S} \frac{Z'}{|Z^*|^2} = \frac{e}{S} \frac{Z'}{(Z'^2 + Z''^2)} \quad (2.20)$$

Onde e é a espessura e S é a área da superfície da amostra (DYRE et al 2009; LANGARA et al, 2017).

2.7.1 Circuito equivalente

Para a análise da resposta elétrica por meio EIC, geralmente usa-se o diagrama de Nyquist (YANG et al., 2015; BUCHELI et al., 2012), uma função no plano complexo, (Z' vs. Z'') geralmente em forma de semicírculo (alta frequência) seguido de uma parte crescente (baixa frequência) para amostras cerâmicas entre dois eletrodos, como mostra a figura 2.16 (MEI et al., 2009; MACDOANLD, 2005).

O modelo do circuito equivalente (*CE*) é comum para o estudo da resposta elétrica em condutores iônicos sólidos. Consiste em ajustar o gráfico de Nyquist

(MACDONALD, 2005). A partir deste modelo pode ser construído um circuito cuja resposta elétrica seja semelhante às das amostras estudadas, tendo como elementos do circuito: a resistência (R) e o capacitor (C) em paralelo (MACDONALD, 2005).

Em condutores iônicos a resistência e a capacitância variam com o aumento da frequência devido ao fenômeno de dispersão. Para descrever esse comportamento através de um circuito equivalente, normalmente, seria necessária uma malha complicada com vários resistores e vários capacitores. Este problema foi resolvido definindo um novo elemento “Q” chamado de “elemento de fase constante - CPE” (ou capacitor universal) que simplifica muito a malha do CE , facilitando a sua interpretação física (MACDONALD, 2005).

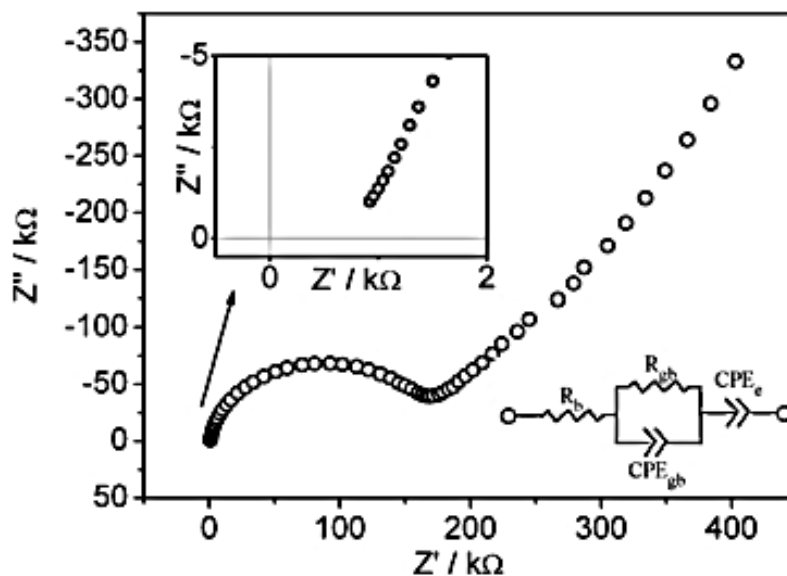


Figura 2.16: EIC típico da cerâmica LLTO a 30°C, onde a inserção a direita é o circuito equivalente. R_b é a resistência do bulk (grão), R_{gb} é a resistência do contorno do grão, CPE_{gb} é o elemento de fase constante do contorno do grão e CPE_e do eletrodo. A inserção a esquerda é a ampliação do gráfico próximo à origem (MEI et al., 2009).

A polarização do eléctrodo é modelada por um elemento de fase constante (CPEe) como mostra a inserção da figura 2.16. Esse circuito equivalente simplificado é utilizado em células do tipo Au||cerâmica de LLTO||Au (MEI et al., 2009).

Por meio de um ajuste usando o modelo do circuito equivalente (CE) em amostras cerâmicas determinam-se os parâmetros do circuito (resistências, capacitâncias, elementos de fase constante, etc). O CE permite separar as diferentes contribuições da resistência total da amostra (grão, contorno do grão) (MACDONALD, 2005; UHLMANN et al., 2016; BUCHELI et al., 2014).

A condutividade dc total da amostra pode ser obtida por meio da equação 2.21, cuja resposta depende da resistência do grão e fronteira do grão obtida pelo modelo do CE:

$$\sigma'_{CE} = \frac{e}{S} \left(\frac{1}{R_1 + R_2} \right) \quad (2.21)$$

Sendo σ'_{CE} a condutividade real do volume obtida por CE, R_1 a resistência do grão e R_2 a resistência da fronteira do grão.

2.7.2 Equação de Jonscher Estendida

Através da equação de Jonscher Estendida (2.22) é possível representar a dependência em frequência da condutividade (JONSCHER, 1983). A equação 2.22 é composta por dois termos: o primeiro descreve o que se chama a primeira universalidade, associada à condutividade DC das baixas frequências e ao início da dispersão regida pelo expoente n nas frequências intermediárias (MACDONALD, 2005; JONSCHER, 1983; DYRE et al 2009; GENG et al., 2011). O segundo termo descreve a segunda inclinação (ver figura 2.17) da dispersão governada pelo expoente p em frequências mais altas, relacionadas à "perda quase constante" (NCL) (JONSCHER, 1983; MACDONALD, 2005; DYRE et al 2009; BUCHELI et al., 2014).

$$\sigma'(f) = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^n \right] + A(2\pi f)^p \quad (2.22)$$

Onde σ_0 é a condutividade dc, f é a frequência linear da voltagem aplicada, f_0 é a frequência em que a dispersão começa, A é um parâmetro dependente da temperatura, n e p são parâmetros exponenciais, onde n assume valores entre 0 e 1 e p está próximo a 1, respectivamente.

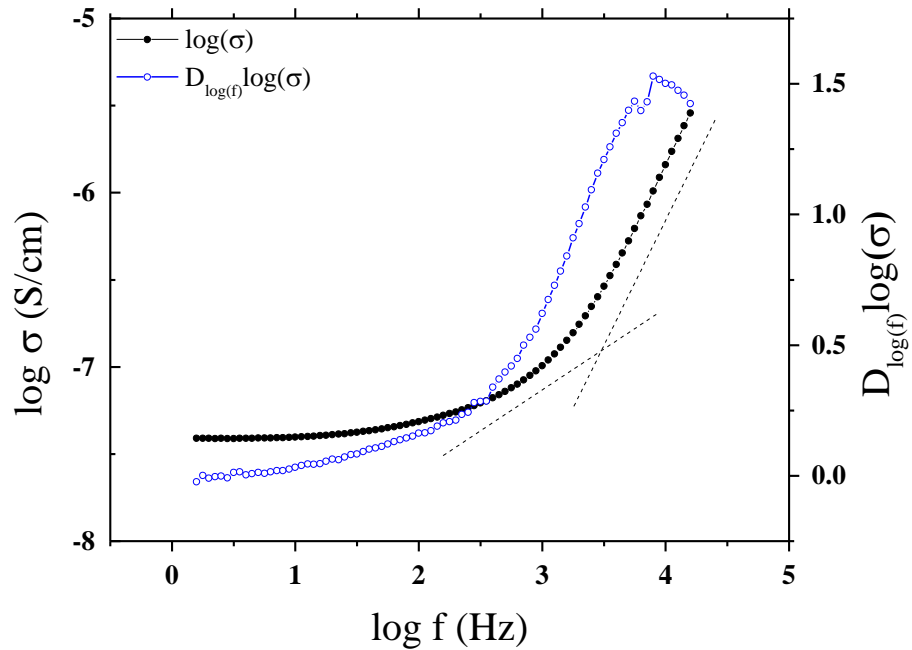


Figura 2.17: Transição entre o comportamento de Josncher e o regime NCL.

Quando $p = 1$, a permissividade imaginária é constante (BUCHELI et al., 2012; BUCHELI et al., 2014). Esta equação mostra o comportamento total do σ_{AC} , mas não permite diferenciar os tipos de contribuições. Portanto, é necessário usar outro método para obter a condutividade do grão e de seu contorno.

2.7.3 Método da derivada

O método da derivada da condutividade em função da frequência ($\sigma'(\omega)$) é uma alternativa para obter a contribuição da condutividade dc do grão e da fronteira do grão (BUCHELI et al., 2012; BUCHELI et al., 2014). Para encontrarmos a condutividade dc do grão, associa-se em que frequência ocorreu o mínimo da derivada e o relacionamos ao valor da condutividade naquela frequência. Quanto mais próximo de zero o mínimo da derivada for, mais confiável é seu resultado (BUCHELI et al., 2012). Além disso, este método nos permite observar com mais detalhes as inclinações associadas aos parâmetros exponenciais n e p , como se mostra na figura 2.17. Além disso, podemos saber em que faixa de frequência há o ponto de inflexão associado ao valor máximo da derivada, indicando que o contorno do grão começa a perder efeito sobre a condutividade total, dando lugar à contribuição do grão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho baseia-se na pesquisa experimental de caracterização elétrica de dois tipos de materiais baseados em lítio, o titanato de lítio lantânio ($\text{La}_{(2/3-x)}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$) e o titanato de lítio (Li_2TiO_3). O primeiro tipo foi sintetizado por moagem de altas energias utilizando um moinho planetário. A densificação das cerâmicas aconteceu por via SPS com a mesma fórmula estequiométrica, mas apresentando concentrações de lítio diferentes. O segundo sistema é um pó comercial dividido em duas amostras com mesma fórmula nominal, porém uma delas foi sometida a um processo de moagem de altas energias também em moinho planetário e a outra não sofreu nenhum tratamento antes da sinterização, a qual aconteceu por método tradicional (BRITO et al., 2008; EXNER, 1979). O detalhe de obtenção e tratamento, bem como as técnicas experimentais de caracterização usadas em cada tipo de material estudado será descrito a seguir. Abaixo segue um diagrama que mapeia o processo e tratamentos matemáticos utilizado para caracterizar as amostras (Fig. 3.1 e 3.2).

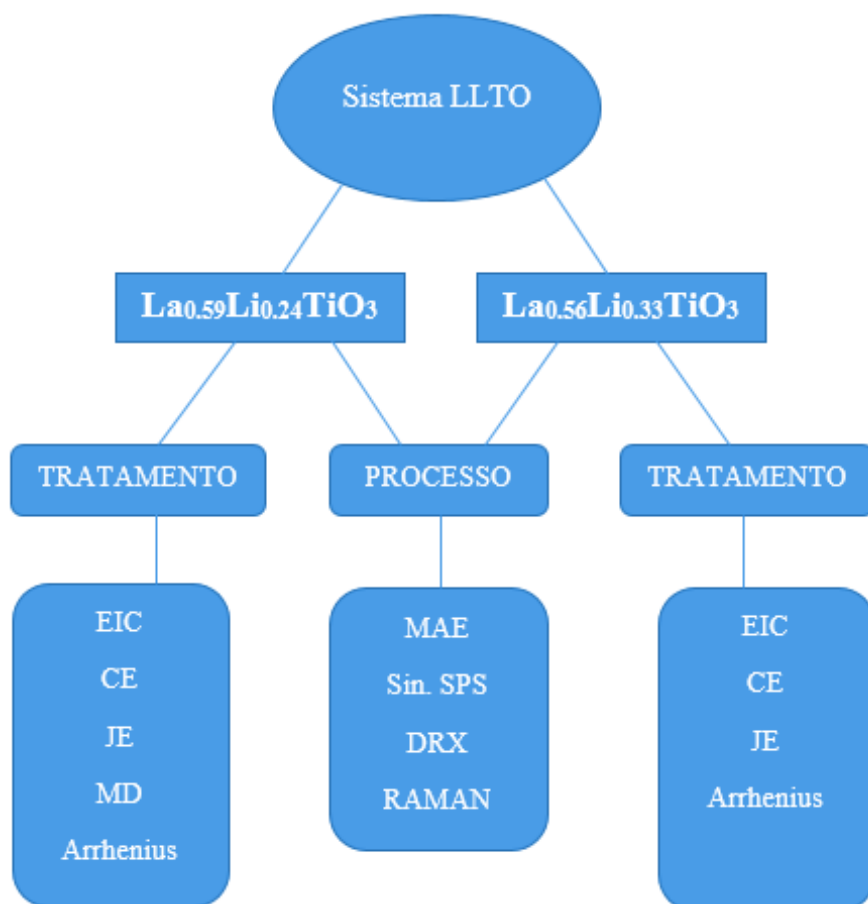


Figura 3.1: Diagrama sobre os processos e tratamentos de dados aplicados nas duas amostras do sistema LLTO.

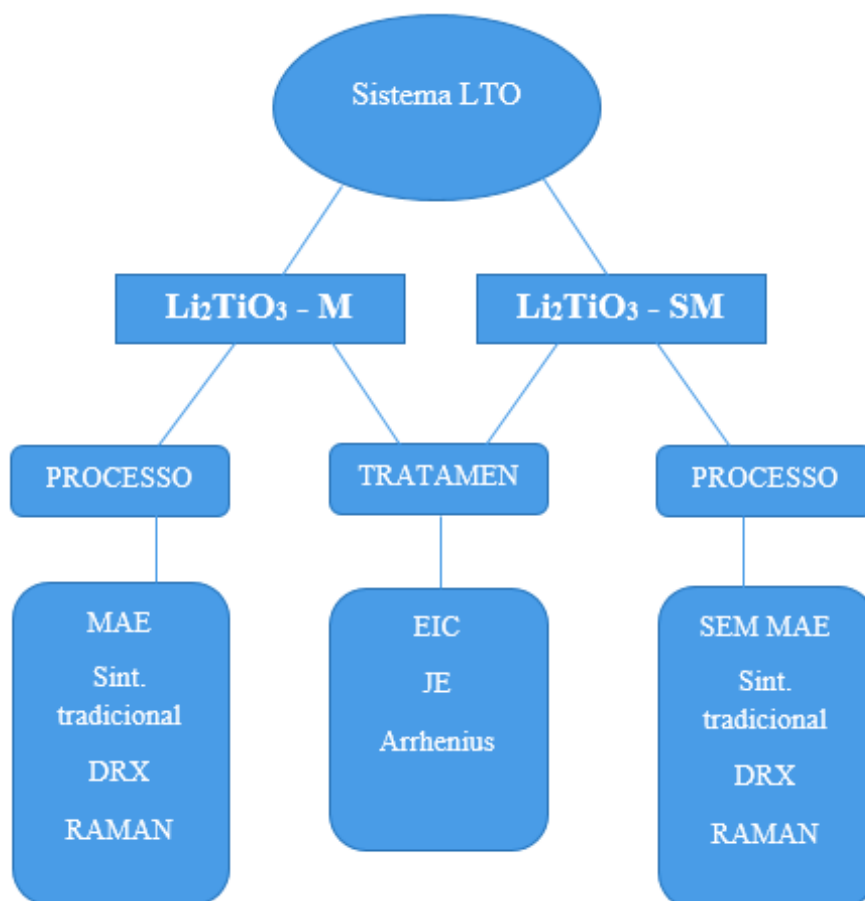


Figura 3.2: Diagrama sobre os processos e tratamentos de dados aplicados nas duas amostras do sistema LTO.

3.1 Procedimentos experimentais

A temperatura ambiente e condições normais de pressão em ar, o pó comercial Li_2TiO_3 (Alfa Aesar 99%) moído foi submetido à operação moagem de altas energias para reduzir o tamanho das partículas. Para tal fins foi usado um moinho planetário Rautech 2. Esferas de aço (8) com 10 mm de diâmetro foram usadas em um contêiner de moagem contendo 10g do material. A velocidade de moagem foi de 300 rpm por 20 horas. Para evitar o superaquecimento, o sistema de moagem foi desligado durante 5 minutos após 60 minutos de funcionamento, o que levou a um tempo total de 24 horas de moagem. O pó então foi prensado em forma de disco e sinterizado pelo método convencional a uma temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Depois as amostras foram caracterizadas estrutural e elétrica.

Para o sistema cerâmico LLTO, a técnica de moagem de altas energias foi usada para obter os pós-ultrafinos com estequiometria nominal $\text{La}_{0,59}\text{Li}_{0,24}\text{TiO}_3$ e $\text{La}_{0,56}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$. Como materiais precursores foram usados La_2O_3 (Aldrich - 99.9%),

Li_2CO_3 (Aldrich - 99.9%) e TiO_2 (Aldrich - 99.7%). Os precursores foram moídos em um moinho planetário usando 5 esferas de aço com 15 mm de diâmetro e velocidade de moagem de 400 rpm por 40 horas. Para a sinterização, a cerâmica foi compactada em forma de disco e sinterizada via técnica “Spark Plasma Sintering” por $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos (SPS – Dr. Sinter Inc. modelo 515S, Kanagawa, Japan).

A caracterização estrutural foi realizada através de um difractômetro Rigaku D-max, usado para determinações de padrões de difração de raios X (XRD). Para isso, utilizaram-se os seguintes parâmetros: radiação $\text{CuK}\alpha$ e modo contínuo de 10° a 90° em 2θ . Por outro lado, um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 permitiu determinar espectros Raman não polarizados da amostra de cerâmica. A linha polarizada de 614 nm de um laser Ar^+ foi utilizada para a excitação, com uma potência incidente de cerca de 20 mW que invade a amostra, a fim de evitar o aquecimento local. A largura da fenda espectral foi de $\sim 1,5\text{ cm}^{-1}$. Os estudos Raman não polarizados da amostra foram realizados na faixa de frequência de 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , com as amostras situadas em uma configuração de micro-Raman.

A técnica de espectroscopia de impedância complexa permitiu a caracterização elétrica das amostras, em uma ampla gama de temperatura e frequência, de LLTO (de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $270\text{ }^\circ\text{C}$ e de 1Hz a 10 MHz) e de LTO (de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e de 1 Hz a 1 MHz). Para este propósito, utilizou-se o Solartron 1260 Impedance Analyzer acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296A controlada por um computador pessoal.

Por meio da EIC, foi possível plotar o gráfico de Nyquist ($Z' \times Z''$) para aplicar o modelo matemático de circuito equivalente (CE) por meio do software Zview. Parâmetros pertinentes às contribuições (grão e fronteira do grão) das amostras foram obtidos pelo ajuste do circuito equivalente (Resistência, Capacitância e o elemento de fase constante) sobre o gráfico de Nyquist. O parâmetro de resistência elétrica calculado por CE e os parâmetros geométricos de cada amostra permitiu calcular a condutividade iônica de cada contribuição para a condutividade total das mesmas (eq. 2.5).

Por meio da EIC também foi possível calcular a condutividade real como função da frequência para plotar gráficos de condutividade de AC para aplicar os modelos de Josncher estendida (JE) e método da derivada (MD), ambos aplicados usando o Software Origin. O ajuste de JE permitiu calcular a condutividade DC total (eq. 2.7), enquanto o método da derivada (MD) apresentou-se como método alternativo para calcular a condutividade do grão. O ajuste de Arrhenius (eq. 2.2) foi usado para calcular

a energia de ativação determinar o tipo de mecanismo de condução presente em nas amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural por Raio-x e espectro Raman das cerâmicas de $\text{La}_{0,59}\text{Li}_{0,24}\text{TiO}_3$ e $\text{La}_{0,57}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$

As amostras de cerâmicas foram obtidas a partir de pós-amorfos ultrafinos de $\text{Li}_3\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ $x = 0,08$ (LLTO-01) e $x = 0,11$ (LLTO-02) logrados por moagem de alta energia. A figura 4.1 mostra os padrões de difração de raios X das cerâmicas $\text{Li}_3\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ dopadas com $x = 0,08$ (LLTO-01) e $x = 0,11$ (LLTO-02), figura 4.1 (a) e 4.1 (b), respectivamente. Da figura 4.1 (a) identificou-se, como fase principal, uma estrutura tetragonal com grupo espacial P4/mmm, indexado de acordo com as referências (YANG et al., 2015; MEI et al., 2009) para ambas as amostras. Os picos adicionais correspondentes a uma fase secundária foram identificados como estruturas isomorfas do $\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{16}$ (BERTAUT, 1953). Uma leve variação na posição e intensidade dos picos de difração pode ser motivada por um aumento na concentração de íons Li^+ na estrutura cristalina do material.

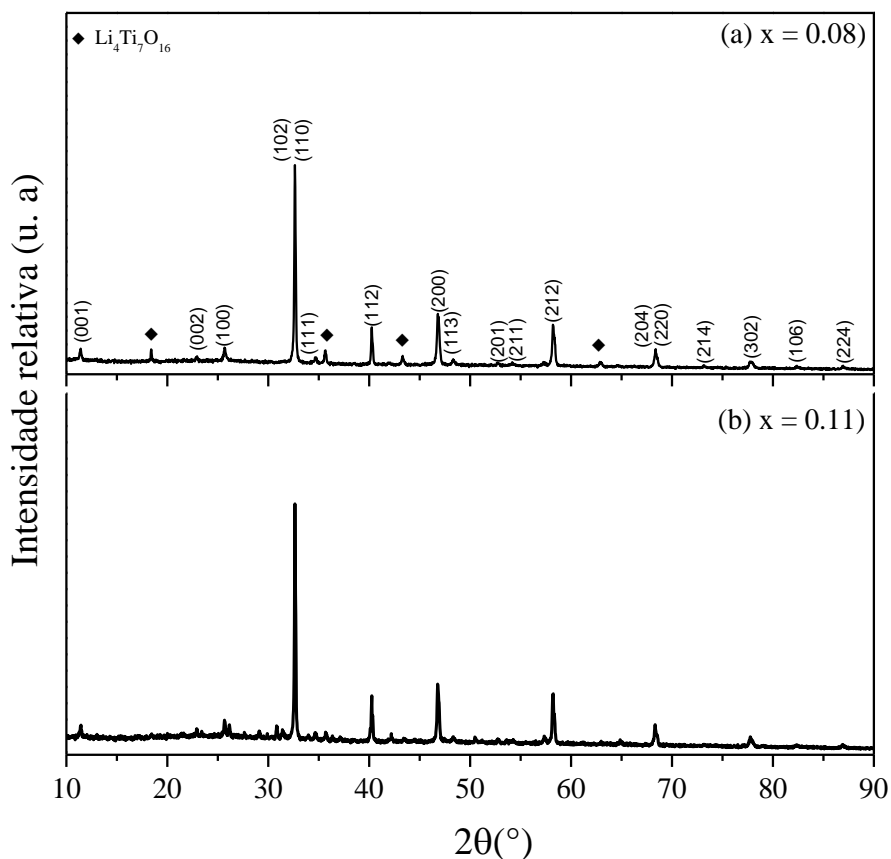


Figura 4.1: Padrões de difração de raios X das cerâmicas $\text{Li}_3\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ obtidas vias SPS, $x = 0,08$ (a) e $x = 0,11$ (b). Os picos marcados (◆) correspondem à fase secundária da cerâmica $\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{16}$.

Para corroborar a estrutura cristalina presente nas amostras assim como as interações atômicas foi usada a Espectroscopia vibracional Raman. Os espectros Raman a temperatura ambiente da cerâmica LLTO-01 e LLTO-02 são mostrados na Fig. 4.2 (a) e 4.2 (b), respectivamente.

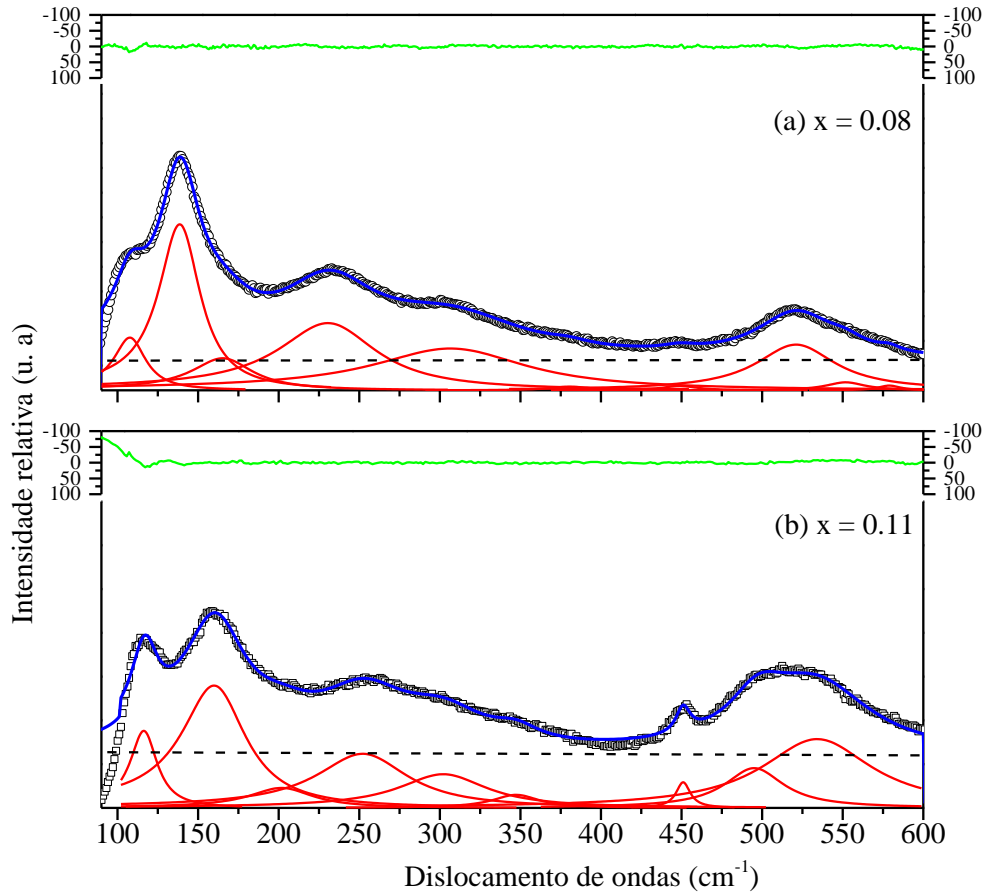


Figura 4.2: Espectro Raman das cerâmicas de $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ com (a) $x=0,08$ e (b) $x=0,11$.

As principais bandas desses espectros Raman semelhantes às relatadas por Laguna et al. (2002) e Swamy et al. (2013). O ajuste do espectro Raman foi obtido por uma função de osciladores, com programa IGOR PRO 6.0 onde foram localizadas as bandas a 140, 234 e 521 cm^{-1} com simetria E_g , enquanto que as bandas 315, 448, 557 e 580 cm^{-1} aos modos A_{1g} . As bandas Raman a 108, 166 e 376 cm^{-1} não foram relatadas. Assim, a banda a 140 cm^{-1} está associada, principalmente, a cátions de Ti, mais precisamente à vibração de Ti no plano. A banda a 230 cm^{-1} está associada à flexão da ligação O-Ti-O. As bandas a 315 cm^{-1} são constituídas, principalmente, por vibração de Ti ao longo do eixo c e as faixas 448 cm^{-1} pertencem à simetria tetragonal. A banda a 521 cm^{-1} parece mais provável de ser devido ao estiramento da ligação Ti-O. Finalmente, os dois componentes de alta frequência a 557 e 580 cm^{-1} consistem

basicamente em movimento de O(3) ao longo do eixo c, perturbado pela presença de átomos de lítio próximos. Um resumo das bandas é observado na tabela 4.1, as mesmas são obtidas do melhor ajuste dos espectros.

As bandas Raman obtidas para a amostra LLTO-01 são compatíveis com a estrutura tetragonal P4/mmm, evidenciada a partir da análise do padrão de raios-X. No entanto, espectros Raman da amostra LLTO-02 tem um deslocamento das bandas Raman como é observado na Figura 4.2 (b), produto de uma maior concentração dos íons Li⁺ na estrutura cristalina das amostras. Resultado similar ao obtido por difração de raios X.

Tabela 4.1: valores obtidos dos ajustes dos espectros Raman das amostras de LLTO ($x = 0,08$ e $x = 0,11$).

x = 0.08	x = 0.11	Simetria	Deslocamento atômico
118	117		
150	163	E _g	Ti - no plano
178	215		
247	256	E _g	O(3) - no plano
324	305	A _{1g}	Ti – ao longo do eixo c
389	348		
459	451	A _{1g} (Proibido)	O(1,2) – ao longo do eixo c
	498		
532	537	E _g	O(3) - no plano
562		A _{1g} (Permitido)	O(3) – ao longo do eixo c
589		A _{1g} (Permitido)	O(3) – ao longo do eixo c

4.2 Caracterização elétrica do sistema cerâmico La_{0,59}Li_{0,24}TiO₃

A partir do diagrama de Nyquist (Z' vs Z''), mostrado na figura 4.3 (a), observa-se duas regiões: uma correspondente a resposta elétrica de baixa frequência (direita do gráfico) e uma outra região correspondente as mais altas frequências (parte esquerda do gráfico). Para a temperatura de 25 °C um semicírculo mais largo e um outro muito menor (mostrado na inserção) podem ser observados. O semicírculo maior pode estar associado à resistência/capacitância da fronteira do grão do LLTO-01, enquanto o outro semicírculo está relacionado ao grão em altas frequências, ambos são contribuições para

a resistência total (INAGUMA e NAKASHIMA, 2013; MACDONALD, 2005). O semicírculo maior está mais à direita do eixo real, que é associado à resistência elétrica da amostra. Logo os pontos nesta parte do gráfico estão relacionados aos maiores valores de resistência, por esse motivo pode-se associar o semicírculo maior ao contorno do grão mais resistivo.

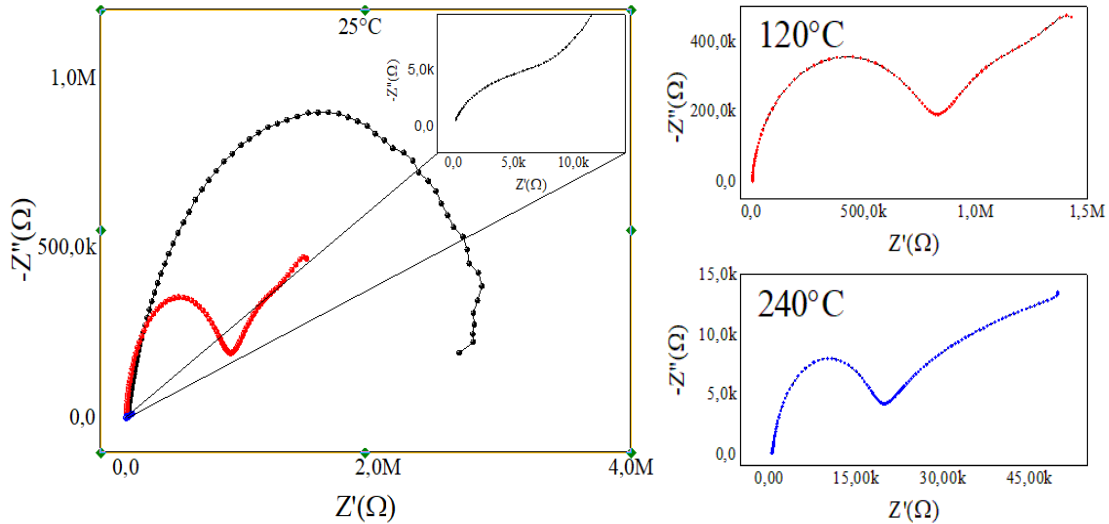
Nas temperaturas mais altas (a partir de 120 °C), os dois semicírculos tornam-se mais evidentes, entretanto, seus diâmetros diminuem com o aumento da temperatura. Por consequência, há diminuição da resistência dos grãos nestas temperaturas mais elevadas. Como pode ser observada, a região de baixa frequência mostra um grande efeito capacitivo relacionado ao eletrodo que bloqueia os portadores de carga, sugerindo que a condução na amostra é de natureza iônica (DEVIANNAPOORANI et al., 2013). Neste limite de baixas frequências e baixas temperaturas, considera-se que a condutividade é inversamente proporcional à parte real da impedância (YANG et al., 2015; UHLMANN et al., 2016). Matematicamente, é fácil observar isso por meio da equação 2.20, uma vez que a parte imaginária da impedância se torna insignificante em relação à sua parte real nesse limite.

O modelo de CE foi aplicado no gráfico de Nyquist citado a modo de exemplo, onde o resultado é apresentado na Figura 4.3 (a) para três valores de temperatura 25 °C, 120 °C e 240 °C. Observa-se que o diâmetro do semicírculo associado ao contorno do grão diminui para as temperaturas mais elevadas. O circuito proposto para representar o comportamento da amostra é representado na Figura 4.3 (b), onde as malhas paralelas (R1-C1) e (R2-CPE1) estão em série e representam o comportamento do grão e da fronteira do grão, respectivamente (MACDONALD, 2005). O C1 é a parte capacitiva relacionada ao grão e Q (CPE) à polarização na amostra.

As diferentes contribuições para a resistência total, isto é, a resistência do grão e da fronteira do grão, foram determinadas a partir do modelo de CE. Os valores de condutividade foram determinados a partir da proporcionalidade inversa com a resistividade, considerando os parâmetros geométricos (MEI et al., 2009; MACDONALD, 2005; GENG et al., 2011). A Tabela 4.2 mostra os valores de condutividade DC da fronteira do grão e do grão obtidos a partir dos parâmetros elétricos encontrados pelo modelo de CE (σ_{g-CE} e σ_{fg-CE} , respectivamente). Os valores de condutividade do grão variam de 10^{-5} a 10^{-4} S/cm ao longo da faixa de temperatura estudada, sendo consideravelmente maior para a região da fronteira de grão. Isso pode

ser considerado um bom resultado para a concentração de Li^+ ($x = 0,08$) usado, que é menor quando comparada à concentração utilizada em outros trabalhos ($x \geq 0,10$) (YANG et al., 2015; ABHILASH et al., 2013; GENG et al., 2011).

(a)



(b)

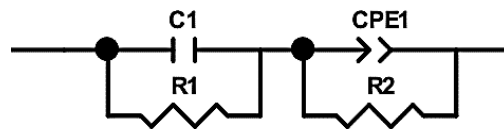


Figure 4.3: (a) Gráfico de Nyquist a 25 °C (à esquerda com Inserção do comportamento Z' vs Z'' em altas frequências), 120 e 240 °C (à direita). (b) O circuito representando o comportamento da cerâmica LLTO das duas amostras.

Um possível efeito indesejado na resposta elétrica deste material pode ocorrer pelo fato de que as amostras cerâmicas são obtidas a partir de uma fase amorfa e, além disso, pode ser devido à presença da fase secundária identificada por XRD. De acordo com Geng et al. (2011), quanto maior teor de lítio (até um certo limite de saturação), maior a condutividade do grão de LLTO devido à existência de uma maior densidade de portadores de carga disponíveis para se mover. Por esse motivo, a menor concentração de lítio na amostra pode também contribuir para uma condutividade menor que a esperada.

O baixo valor da condutividade total (σ_T) deve-se ao fato dos baixos valores da condutividade da fronteira do grão, principalmente, em baixas frequências e baixas temperaturas, como mostra a tabela 4.2. Além disso, os condutores iônicos cerâmicos apresentam bloqueadores de corrente na interface eletrodo-eletrólito e nas interfaces internas do material, como limites de grão ou defeitos de amostra (fissuras internas) (BUCHELI et al., 2012). Esses bloqueadores afetam diretamente a condutividade total

da amostra, especialmente abaixo de uma frequência característica, f_0 , em que as cargas apresentam menos amplitude de deslocamento. No entanto, acima de f_0 , os bloqueadores afetam menos a condutividade total conforme a frequência aumenta, associando-a apenas ao grão (BUCHELI et al., 2012).

Os valores da condutividade total da cerâmica de LLTO obtidos de acordo com a equação Jonscher estendida (Eq. 2.22) são comparados também na Tabela 4.2 com os valores obtidos pelo modelo de CE, de acordo com a equação 2.21.

A Tabela 4.2 mostra a condutividade iônica do grão, da fronteira do grão e da amostra total de LLTO em diferentes temperaturas obtidas pelo modelo de CE e da condutividade total obtida por JE. Os resultados obtidos por CE e JE apresentam boa concordância quanto aos valores, portanto pode-se usá-los de forma independente. A partir destes modelos, observa-se o aumento da condutividade iônica total da amostra com o aumento da temperatura, isto é, é um processo térmico ativado. No intervalo de 25 a 240 °C, encontramos ordens de grandezas variando de 10^{-8} a 10^{-5} S/cm. Esse comportamento é fortemente influenciado pela condutividade da fronteira dos grãos que se sobrepõe ao comportamento do grão. A contribuição da resistência da fronteira de grão é determinante neste caso na resistência total (MEI et al., 2009).

Tabela 4.2: Valores da condutividade (grão, fronteira do grão e total), obtido pelo modelo de CE e a condutividade total obtido pelo modelo de JE para diferentes temperaturas.

T (°C)	$\sigma_{g-CE}(S/cm)$	$\sigma_{fg-CE}(S/cm)$	$\sigma_{T-CE}(S/cm)$	$\sigma_{T-JE}(S/cm)$
25	$2,18 \times 10^{-05}$	$9,55 \times 10^{-09}$	$9,50 \times 10^{-09}$	$9,55 \times 10^{-09}$
65	$3,80 \times 10^{-05}$	$8,77 \times 10^{-08}$	$8,75 \times 10^{-08}$	$8,06 \times 10^{-08}$
90	$6,62 \times 10^{-05}$	$9,17 \times 10^{-08}$	$9,16 \times 10^{-08}$	$8,30 \times 10^{-08}$
120	$1,23 \times 10^{-04}$	$2,92 \times 10^{-07}$	$2,92 \times 10^{-07}$	$2,72 \times 10^{-07}$
150	$1,88 \times 10^{-04}$	$7,17 \times 10^{-07}$	$7,14 \times 10^{-07}$	$7,14 \times 10^{-07}$
180	$2,99 \times 10^{-04}$	$2,21 \times 10^{-06}$	$2,20 \times 10^{-06}$	$1,99 \times 10^{-06}$
210	$4,18 \times 10^{-04}$	$5,24 \times 10^{-06}$	$5,17 \times 10^{-06}$	$5,10 \times 10^{-06}$
240	$5,93 \times 10^{-04}$	$1,22 \times 10^{-05}$	$1,20 \times 10^{-05}$	$1,22 \times 10^{-05}$
270	$9,66 \times 10^{-04}$	$3,23 \times 10^{-05}$	$3,13 \times 10^{-05}$	$2,97 \times 10^{-05}$

A figura 4.4 (a) mostra um comportamento, da parte real da condutividade a 120°C como função da frequência ($\sigma'(f)$), típico dos condutores iônicos, onde a curva vermelha representa um ajuste de acordo com a equação de Jonscher estendida. A

evolução da condutividade AC a diferentes temperaturas é mostrada na figura 4.4 (b). Na região das baixas frequências (de 1 a 103 Hz), existe um comportamento praticamente constante da condutividade que corresponde aos processos de relaxamento nas fronteiras dos grãos e ao bloqueio iônico do eletrodo (DEVIANNAPOORANI, et al., 2013).

A partir de uma frequência característica ($f_0 \sim 4422$ Hz a 120 °C, a maneira de exemplo), um comportamento dispersivo relacionado à equação de Jonscher é observado. Tal comportamento é atribuído aos processos de relaxação nos grãos, geralmente observados em condutores iônicos. Todos esses processos são ativados termicamente. Estas regiões de dispersão se deslocam para frequências mais altas com o aumento da temperatura, como visto na fig. 4.4 (b), ou seja, a frequência característica é maior em temperaturas maiores (DEVIANNAPOORANI, et al., 2013).

Após o comportamento de Jonscher, o regime NCL começa na faixa de frequência de 10^4 a 10^5 Hz, onde temos um crescimento quase linear da condutividade iônica. Esse comportamento da segunda inclinação é governado pelo expoente p , que tem valor próximo de 1 (SUK et al., 2016; BUCHELI et al., 2014). Este declive com a horizontal diminui à medida que a temperatura aumenta devido à diminuição do efeito do regime NCL.

De acordo com Ngai (1999), o regime NCL está relacionado a um fenômeno intrínseco dependente da concentração de Li^+ a baixas temperaturas. Funke (2009) associa o comportamento NCL com as vibrações locais dos íons, assumindo que estão confinados a dois poços de potenciais simétricos, onde o íon é livre para saltar entre os dois sítios vazios.

Em todas as temperaturas é possível observar a presença de uma região plana quase horizontal em altas frequências (10^5 a 10^7 Hz) associadas à condutividade do grão, onde há um movimento de longo alcance dentro do mesmo de condução de íons (SUK et al., 2016; BUCHELI et al., 2012; FUNKE, 2009). Esta região desloca-se para faixa de frequências maiores à medida que a temperatura aumenta.

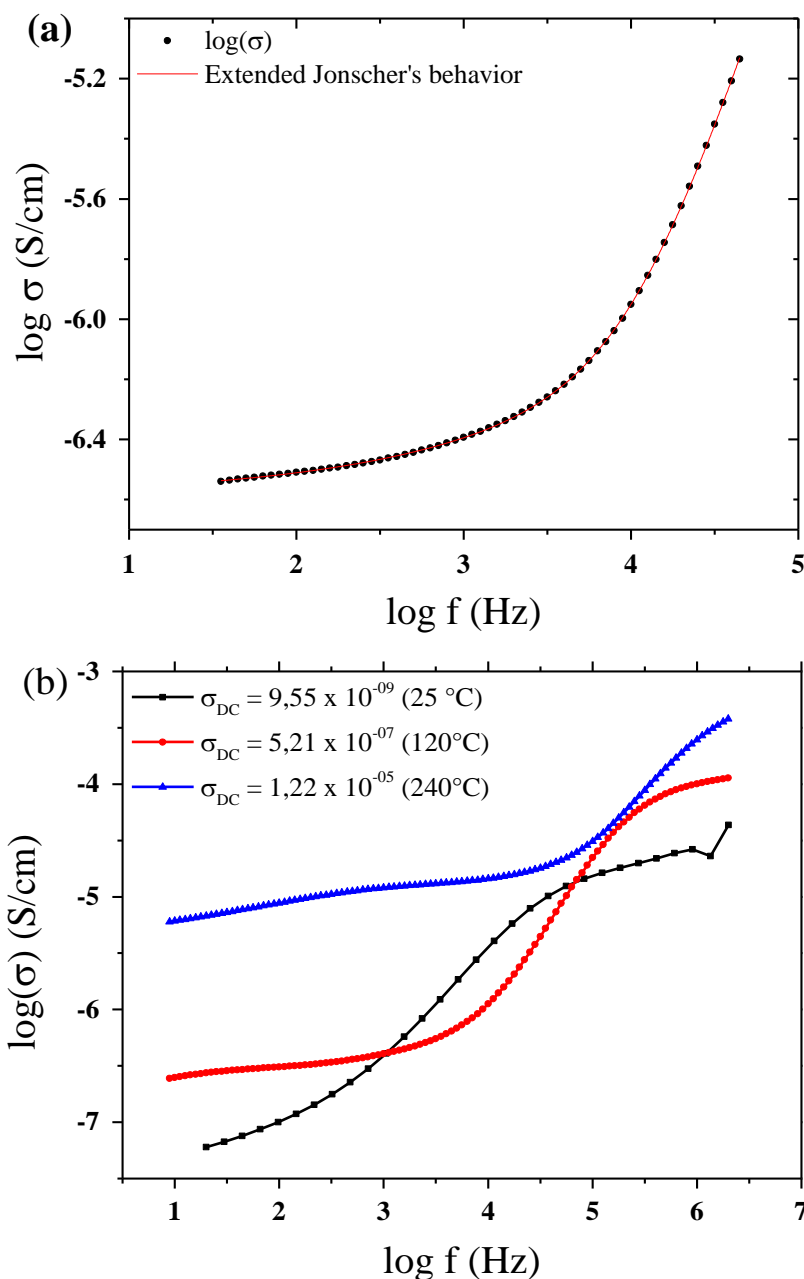


Figura 4.4: (a) Condutividade AC a 120 °C com ajuste matemático obtido por JE. (b) Evolução da condutividade AC a diferentes temperaturas (25, 120 e 240 °C).

Os valores dos parâmetros n obtidos pela equação Jonscher estendida na faixa de temperatura estudada foram em média de 0,53, sendo que os valores de n variaram de modo decrescente com a temperatura. A diminuição no valor do parâmetro n pode indicar uma diminuição no grau de correlação entre os íons com o aumento da temperatura. (NGAI, 1999). Entretanto, o valor de p é pouco reportado na literatura quando se diz respeito ao seu significado físico.

O "método derivativo", como meio alternativo, também pode ser usado para calcular a condutividade intrínseca da amostra (BUCHELI et al., 2012; BUCHELI et al., 2014). A figura 4.5 mostra a derivada da condutividade de AC para a amostra medida a 120 °C, a modo de exemplo. O mesmo comportamento observa-se para os outros valores de temperatura. Na faixa de altas frequências, observa-se uma região plana (platô) associada à condutividade de dc do grão.

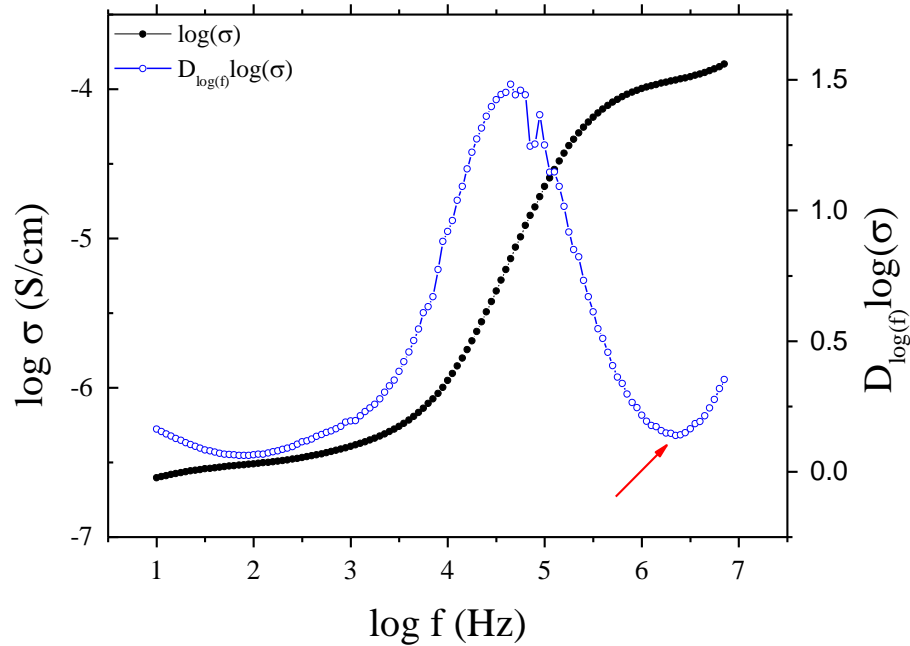


Figure 4.5: A derivada da condutividade de AC em função da frequência do LLTO-01 a 120°C. O mínimo da derivada em altas frequências é mostrado (seta vermelha).

Os valores obtidos pelo MD para o grão estão de acordo com os resultados obtidos pelo CE em ordem de magnitude. Os valores das condutividades do grão em S/cm obtidos por ambos são representados na tabela 4.3.

Kali et al. (2014) compararam vários materiais cerâmicos sinterizados através de SPS e métodos convencionais de sinterização. Essa comparação mostrou uma maior condutividade das amostras quando sinterizadas por meio de SPS. A partir deste estudo, verificou-se que, para um grande número de materiais cerâmicos com base em íons Li^+ , uma diminuição do tamanho de grão está relacionada ao aumento da condutividade. Este fato é justificado devido à maior densificação das amostras, diminuição do tempo para o processo de difusão e, conseqüentemente, retenção de crescimento de grãos e menor perda de Li^+ (MEI et al., 2009). Entretanto, consideramos que um fator que pode

estar influenciando de forma negativa os valores de condutividade de DC é a presença da fase secundária ($\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{16}$) mostrada na XRD. Uma série de íons de Li^+ que poderiam contribuir para o processo de condução de longo alcance faz parte da estrutura cristalina de $\text{Li}_4\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ e, portanto, fica retida nela.

Tabela 4.3: Valores de condutividade de dc do grão (σ_g) obtidos pelo modelo de CE e DM em diferentes temperaturas.

$T (^{\circ}\text{C})$	$\sigma_{g\text{-MD}}(\text{S/cm})$	$\sigma_{g\text{-CE}}(\text{S/cm})$
25	$2,58 \times 10^{-05}$	$2,18 \times 10^{-05}$
65	$2,29 \times 10^{-05}$	$3,80 \times 10^{-05}$
90	$5,58 \times 10^{-05}$	$6,62 \times 10^{-05}$
120	$1,15 \times 10^{-04}$	$1,23 \times 10^{-04}$
150	$1,88 \times 10^{-04}$	$1,88 \times 10^{-04}$
180	$2,90 \times 10^{-04}$	$2,99 \times 10^{-04}$
210	$3,93 \times 10^{-04}$	$4,18 \times 10^{-04}$
240	$5,24 \times 10^{-04}$	$5,93 \times 10^{-04}$
270	$8,22 \times 10^{-04}$	$9,66 \times 10^{-04}$

O valor de energia de ativação (E_a) foi calculado pela equação de Arrhenius para a região de grãos e contorno do grão. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação

2.15. A Figura 4.6 mostra o comportamento de Arrhenius da condutividade de DC como função da temperatura. A partir dos valores obtidos e apresentados na figura, podemos associar esses valores de E_a ao movimento de íon Li^+ como principal portador de carga (DEVIANNAPOORANI, et al., 2013).

O comportamento de Arrhenius para a condutividade iônica total (T) mostra um aumento apreciável na condutividade com o aumento da temperatura. Isso corrobora a ideia de que estamos na presença de um processo ativado termicamente. A partir da curva, pode-se apreciar o mesmo comportamento e valores semelhantes de E_a da fronteira do grão e da amostra total, o que indica que os modelos utilizados (JE e CE) estão em equivalência completa, já que foram obtidos de formas independentes. O valor de $E_a \cong 0,39 \text{ eV}$ para ambos indica que há um efeito da fronteira do grão bloqueando os portadores de carga.

A energia de ativação do grão é praticamente metade do valor total. Esse fato pode ser justificado considerando que o processo de condução iônica dentro do grão ocorre de maneira mais eficiente do que no limite de grãos, onde as impurezas do material estão concentradas. Outros autores relataram valores de E_a semelhantes para ambas as regiões (YANG et al., 2015; THANGADURAI e WEPPNER, 2006; INAGUMA e NAKASHIMA, 2013; UHLMANN et al., 2016; BUCHELI et al., 2012; ŠALKUS et al., 2011).

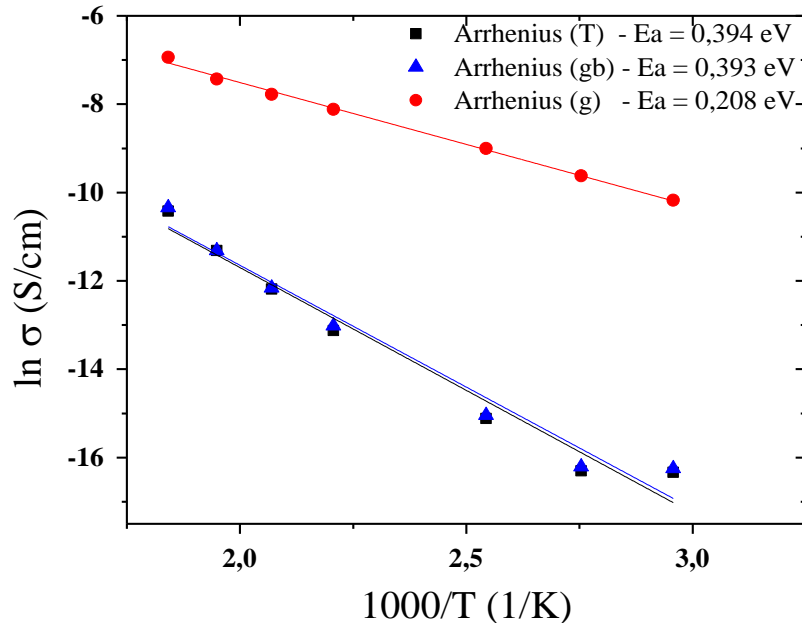


Figura 4.6: Comportamento tipo Arrhenius de condutividade de DC em função da temperatura do grão, do contorno do grão e total de LLTO.

4.3 Caracterização elétrica do sistema cerâmico $\text{La}_{0,57}\text{Li}_{0,33}\text{TiO}_3$

Como é conhecido, a introdução de elementos dopantes na estrutura cristalina dos materiais introduz algumas mudanças nas propriedades físicas, no caso do teor de lítio afeta diretamente as propriedades estruturais e as características elétricas do sistema LLTO (MEI et al., 2009; GAO et al., 2014). Com intuito de fazer uma análise nesta direção, foram preparadas duas amostras com as mesmas condições, entretanto foram usados teores de lítio diferentes. Com isso, tornou-se possível realizar uma comparação a partir das características elétricas de ambas as amostras.

A figura 4.7 (a) mostra o gráfico de Nyquist da amostra LLTO-01 (triângulos) e da amostra LLTO-02 (bolas) à temperatura ambiente. Fazendo a comparação do gráfico de Nyquist com as duas amostras, observa-se comportamentos similares, mas percebe-se uma diferença significativa em seus valores máximos da parte imaginária da

impedância, que é maior para a amostra com o menor teor de lítio. A janela da parte real da impedância também é maior para a amostra com menor teor de lítio. Devido a isso, o arco da amostra com maior teor de lítio (LLTO-02) tem menor diâmetro do que o arco da amostra LLTO-01. Este comportamento se repete nas demais temperaturas, evidenciando a melhora das propriedades elétricas de condutividade da amostra, pois uma diminuição do raio do arco implica em menor resistência (eixo real) e menor capacitância (eixo imaginário).

A figura 4.7 (b) mostra a evolução do gráfico de Nyquist, de acordo com o aumento da temperatura para a amostra LLTO-02, onde se exibe a inserção de um arco menor a temperatura ambiente nas altas frequências, similar ao que ocorre no gráfico da amostra LLTO-01. Apesar da semelhança de comportamento dos arcos de ambas as amostras a temperatura ambiente, nas demais temperaturas isto não ocorre. A figura 4.7(b) não mostra o semicírculo ou pico em baixas frequências (lado direito do gráfico de 120 °C e 240 °C). Para temperaturas de 120 °C e 240 °C os dois semicírculos, associados ao grão e fronteira do grão, ficam evidentes na amostra LLTO-01. Isso indica que a maior quantidade de lítio na amostra inibe o efeito capacitivo relacionado ao eletrodo, pois com a mudança na estequiometria há alteração nas propriedades estruturais, mais precisamente nos tamanhos dos domínios e distribuição das fronteiras dos domínios (GAO et al., 2014). Ao final desta seção será discutido sobre este efeito na condutividade.

O modelo do CE foi aplicado sobre o gráfico de Nyquist da amostra LLTO-02 para calcular as resistências do grão e do contorno do grão. O circuito proposto para representar o comportamento da amostra é semelhante ao do LLTO-01 na figura 4.3.

A partir dos valores das resistências, calculadas pelo modelo de CE, e do fator geométrico da amostra, tornou-se possível obter os valores da condutividade dc do grão. A tabela 4.4 mostra os valores da condutividade iônica do grão obtida para o LLTO-02 por meio do modelo de CE em diferentes temperaturas, cujos valores podem ser comparados com os valores obtidos para o LLTO-01 (Tab. 4.2). Com isso, percebe-se a melhora em todas as temperaturas. Entre 25 a 150 °C a diferença entre os valores aumenta, no entanto decresce a partir de 150 °C em diante, ficando cada vez mais aproximados. O comportamento apresentado pela condutividade na tabela 4.4 poderia estar associado com o fato de que para menores temperaturas se consegue uma maior

densidade de portadores de cargas disponíveis para se movimentar no sistema LLTO-02, quando comparado com o sistema LLTO-01.

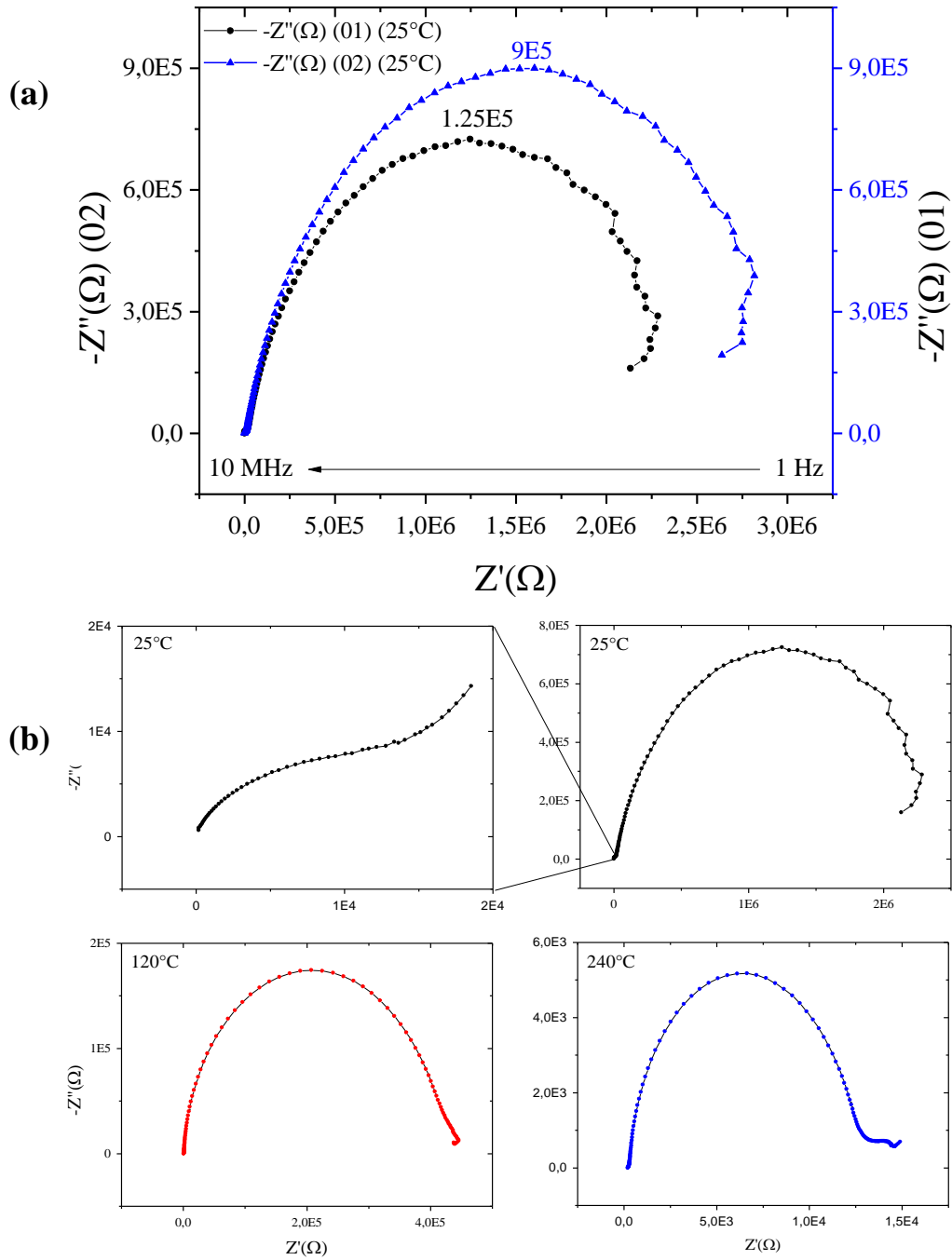


Figura 4.7: (a) Comparação do gráfico de Nyquist a temperatura ambiente do LLTO-01 e LLTO-02. (b) Gráfico de Nyquist em diferentes temperaturas (25, 120 e 240 °C) do LLTO-02, bem como da inserção do arco em altas frequências a 25 °C.

$T(^{\circ}C)$	$\sigma_{g-CE}(S/cm)$
25	$2,54 \times 10^{-05}$
65	$6,17 \times 10^{-05}$
90	$1,48 \times 10^{-04}$
120	$2,85 \times 10^{-04}$
150	$4,5 \times 10^{-04}$
180	$6,39 \times 10^{-04}$
210	$7,96 \times 10^{-04}$
240	$9,33 \times 10^{-04}$
270	$1,09 \times 10^{-03}$

Tabela 4.4: Condutividade de do grão do LLTO-02 obtidas via modelo de CE em diferentes temperaturas.

A tabela 4.5 reporta os valores da condutividade da fronteira do grão (fg) obtida para o LLTO-02 em diferentes temperaturas, os quais podem ser comparados com os valores obtidos para a amostra-01 (Tab. 4.2). A fronteira do grão apresentou melhora muito significativa a 25 °C, portanto elas causam menos bloqueios para a mobilidade dos íons de condução e aumentam a condutividade total se comparado com a amostra LLTO-01. Nas demais temperaturas, a melhora da condutividade da fronteira do grão apresenta comportamento similar ao encontrado na tabela 4.4, correspondente a condutividade do grão.

Ambos os resultados para condutividade de grão e fronteira de grão também podem ocorrer devido as mudanças na microestrutura e na estrutura cristalina. Somado a isso, devemos lembrar que há uma segunda fase na amostra LLTO-02 que influencia na condutividade.

$T(^{\circ}C)$	$\sigma_{fg-CE}(S/cm)$
25	$1,02 \times 10^{-07}$
65	$1,35 \times 10^{-07}$
90	$2,08 \times 10^{-07}$
120	$5,92 \times 10^{-07}$
150	$1,65 \times 10^{-06}$
180	$4,01 \times 10^{-06}$
210	$9,47 \times 10^{-06}$
240	$1,98 \times 10^{-05}$
270	$3,98 \times 10^{-05}$

Tabela 4.5: Valores da condutividade de DC da fronteira do grão do LLTO-02 obtidas via modelo de CE em diferentes temperaturas.

Evidentemente que a melhora das condutividades do grão e de sua fronteira afetariam diretamente a condutividade total da amostra. Na tabela 4.6 apresenta-se os valores da condutividade total do LLTO-02 em diferentes temperaturas obtidos por meio da equação de JE, os quais comparam-se com os valores obtidos para o LLTO-01 (Tab. 4.2). Verifica-se quantitativamente que houve aumento da condutividade em todas as temperaturas. A maior diferença entre os valores ocorreu a 25 °C, sendo muito maior para a amostra LLTO-02, devido ao que observamos na tabela 4.5 relacionada ao contorno do grão, no qual o aumento da condutividade foi aproximadamente uma ordem de grandeza. Para maiores temperaturas a porcentagem de melhora da condutividade diminui, bem como ocorreu nas duas contribuições (grão e contorno do grão).

T(°C)	σ_{T-JE}(S/cm)
25	$9,44 \times 10^{-08}$
65	$1,10 \times 10^{-07}$
90	$1,87 \times 10^{-07}$
120	$5,42 \times 10^{-07}$
150	$1,51 \times 10^{-06}$
180	$3,72 \times 10^{-06}$
210	$8,78 \times 10^{-06}$
240	$1,80 \times 10^{-05}$
270	$3,69 \times 10^{-05}$

Tabela 4.6: Valores de condutividade de DC total do LLTO-02 obtidos via modelo de JE em diferentes temperaturas.

A figura 4.8(a) exibe a condutividade de AC do LLTO-02 em diferentes temperaturas. Reporte-se o comportamento da condutividade de AC em temperaturas de 25, 120 e 240 °C como exemplo do que ocorre em baixas, medias e altas temperaturas, respectivamente. Percebe-se que há muita semelhança entre os comportamentos relacionados às amostras LLTO-02 e LLTO-01 (ver fig. 4.4 (b)), exceto pelo deslocamento do platô inicial da amostra LLTO-02 para cima associado à condutividade de DC total das amostras em todas as temperaturas. A região de segundo platô associado à condutividade de DC do grão também apresenta deslocamento para cima na amostra de LLTO-02 em comparação com o LLTO-01 em todas as temperaturas. Tudo isso está de acordo com o que analisamos quantitativamente por meio das tabelas 4.4 e 4.6, cujos valores de condutividade são maiores.

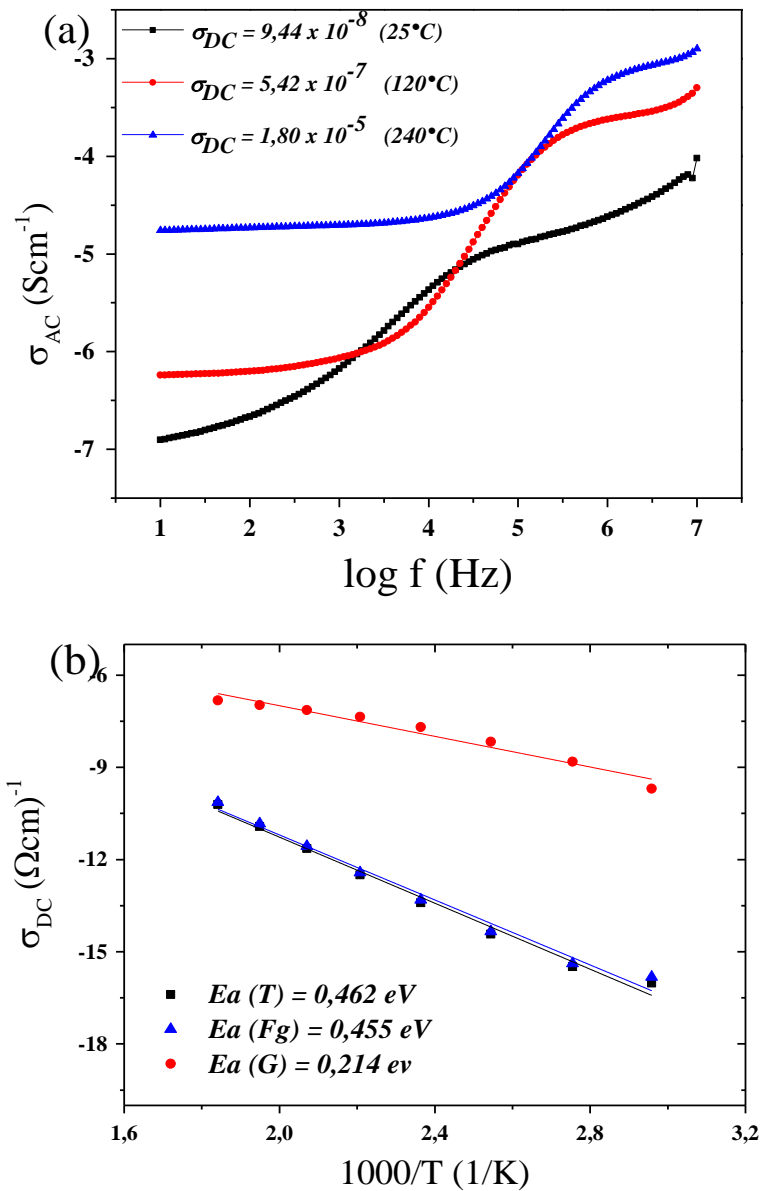


Figura 4.8: (a) Comportamento da condutividade de ac em diferentes temperaturas (25, 120 e 240 °C) e (b) comportamento de Arrhenius do grão, contorno do grão e total do LLTO-02.

Os comportamentos de Arrhenius da amostra de LLTO-02 são reportados na figura 4.8(b), onde os valores das energias de ativação (E_a) da contribuição do grão, do seu contorno e total são mostrados. Observa-se o mesmo comportamento analisado na amostra LLTO-01 (fig. 4.6), onde a energia de ativação total é bem próxima da energia de ativação da fronteira do grão. Logo se pode concluir que a fronteira do grão tem uma contribuição determinante nos resultados da condutividade de DC total da amostra. Alguns autores reportaram valores da energia de ativação do grão variando na faixa de 0.24 – 0.31 eV (KIM et al., 2012; CATTI et al., 2011; GAO et al., 2014). Entretanto,

reporta-se neste estudo um valor ligeiramente menor que o mínimo citado. Isso pode se dar pelo processo de sinterização utilizada (SPS), que melhora o processo de difusão na região do pescoço durante a densificação, como já mencionado na sessão anterior. Em sentido geral mudanças de métodos ou nas condições de processamento podem levar a pequenas variações em algumas grandezas.

O gráfico de Arrhenius da amostra LLTO-02 mostra um aumento da inclinação da reta, isto é, há um aumento da energia de ativação da fronteira do grão e da amostra total. Isso pode indicar que existe um aumento da barreira de potencial para o deslocamento do lítio. Uma possível explicação para este fenômeno mostra-se na literatura (GAL et al., 2014) relacionado à microestrutura complexa de amostras de LLTO pobre e rica em lítio ($x < 0,08$ e $x = 0,11$). Usando interpretações de imagens de microscopia eletrônica por transmissão, seus resultados mostraram que há mudança significativa notadamente dos domínios e das fronteiras dos domínios em escala manométricas. Isso afeta diretamente o valor da energia de ativação das amostras de LLTO, que influencia na mobilidade dos íons de lítio.

As fronteiras de domínios (FDs) podem aparecer de duas maneiras: FDs de 90° de rotação e outra muito menos frequente fronteira antifase, como vemos na figura 4.9. Os FDs de 90° (figura 4.8(a)) são interfaces coerentes consistindo em degraus interligadas nos planos paralelos ao plano bc, formando 90° (A e B) que compartilham os sítios de lantânio. Portanto, a ocupação de La é maior nas FDs do que no interior do domínio. A figura 4.8(b) mostra o outro tipo de fronteira de domínio. A espessura do interdomínio S diminui até os largos domínios entrarem em contato direto (R e T), formando uma fronteira antifase alinhada, paralela ao plano (011) entre os domínios R e T. A origem das variações microestruturais está associada com diferentes graus de tensão de incompatibilidade de rede nas FDs. A tensão de rede é associada a buracos de oxigênio, bem como elevadas ocupações de lantânio, ocorrendo principalmente em amostras de LLTO com menor teor de lítio. Diante disso, a menor mobilidade de íons de lítio no interdomínio tem um efeito prejudicial sobre a condutividade total de íons de condução (GAO et al., 2014).

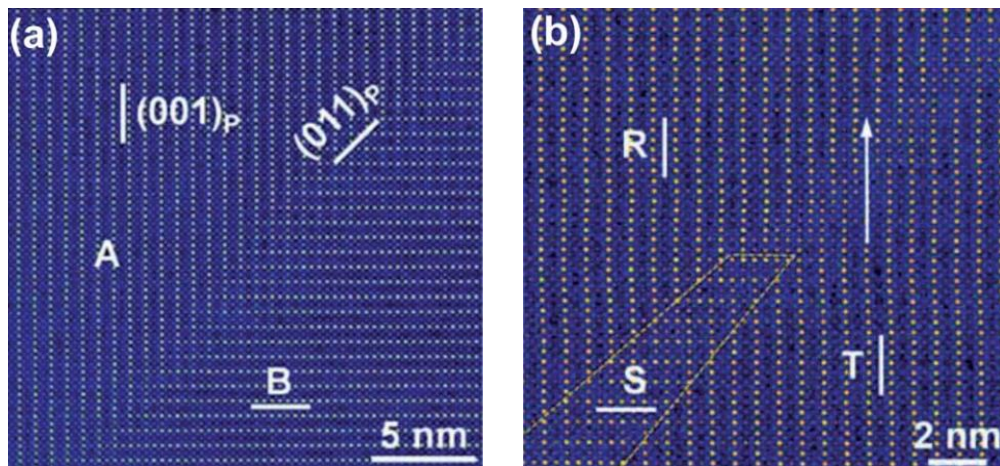


Figura 4.9: Imagem interpretada do STEM da estrutura do cristal em escala atômica ao longo da direção $[100]$ das FDs de LLTO feita por meio da técnica de Campo Escuro de Alto Ângulo (high-angle annular dark-field - HAADF): (a) fronteira de domínio de 90° entre os domínios A e B; (b) fronteira de domínio anti-fase entre os domínios R e T (Gao et al. 2014).

O interessante é que, apesar da amostra LLTO-02 (rica em lítio) provavelmente apresentar mais FDs e menor comprimento dos domínios, como afirma GAO et al. (2014), este apresenta maior condutividade elétrica em ambas as contribuições (grão e fronteira do grão). Com isso, o aumento da barreira de potencial na amostra LLTO-02 é compensado pelo teor de lítio ser maior nesta amostra e pela menor tensão de incompatibilidade de rede nas amostras ricas em lítio (GAO et al., 2014; MEI et al., 2009). Outra possível justificativa é o maior número de íons Li^+ disponíveis para se movimentar ao longo da estrutura cristalina do material. Desta forma, uma possível solução para melhorar ainda mais a condutividade do LLTO é tentar aperfeiçoar o processo de sinterização para que a amostra apresente mesma configuração de domínio da amostra pobre em lítio, mas com o teor de lítio de uma amostra rica em lítio, evitando, principalmente, a perda de oxigênio durante o processo de síntese e sinterização que causa a redução do cátion Ti^{+4} , proporcionando maior tensão de incompatibilidade de rede.

As mudanças na distribuição das vagas de íons La^{3+} e dos íons Li^+ sugerem diferentes caminhos para a mobilidade do íon lítio para os dois tipos de LLTO (pobre e rico em lítio). Na perovskita pobre em Li, espera-se que os íons de Li migrem, predominantemente, nas camadas pobres de lantânio, tornando a mobilidade dos íons de lítio efetivamente bidimensional, enquanto que na perovskita rica em Li a migração entre camadas alternadas ricas e pobres de lantânio, em áreas pobres em La, também é possível, resultando em condutividade tridimensional (GAO et al., 2013). Por

consequência, a amostra rica em lítio (LLTO-02) apresenta grau de liberdade maior para o lítio do que a amostra pobre (LLTO-01). Estas considerações podem também ser avaliadas para explicar a diferença de condutividade entre as amostras.

4.4 Caracterização elétrica do sistema cerâmico do Li_2TiO_3

A técnica de DRX foi usada para revelar as características estruturais das amostras de LTO em estudo. A figura 4.10 apresenta o padrão difração de raio-X dos pós de Li_2TiO_3 moído (a) e não moído (b). Após o processo de moagem por 20 h, a fase majoritária de Li_2TiO_3 foi encontrada de acordo com o resultado de DRX. Deste resultado, observa-se certo comportamento amorfo na amostra após o processo de moagem de altas energias. O comportamento amorfo na amostra moída (LTO-M) poderia estar associado a uma redução do tamanho das partículas formadas. Uma redução no tamanho das partículas com muita frequência vem acompanhada de uma diminuição na cristalinidade da amostra. Estes fatos estão associados ao uso de altas energias empregadas durante o processo de MAE, o qual induz frequentes tensões e estresses na estrutura cristalina das matérias (TAKAMI, 2004). Por outro lado, é importante lembrar que as propriedades dos materiais são fortemente afetadas por mudanças da estrutura cristalina. No entanto, foi verificada a existência de picos que coincidem com as posições da fase Li_2TiO_3 (CHEN et al., 2012). Este composto foi identificado com uma fase monoclinica com grupo espacial $C12/c1$.

Para a amostra não moída, pode-se notar um aumento na intensidade dos picos (fig. 4.10 (b)). Este comportamento normalmente é atribuído à maior cristalinidade das amostras que corresponde ao maior tamanho dos cristalitos do material (RIBEIRO e ABRANTES, 2001). De modo similar ao já observado para a amostra LTO-M, pode-se observar um pico correspondente a uma fase secundária, a qual aparece para um valor de $2\theta = 30,640$. Tal pico foi identificado correspondendo a uma fase cúbica do Li_2TiO_3 (XIANG et al., 2016).

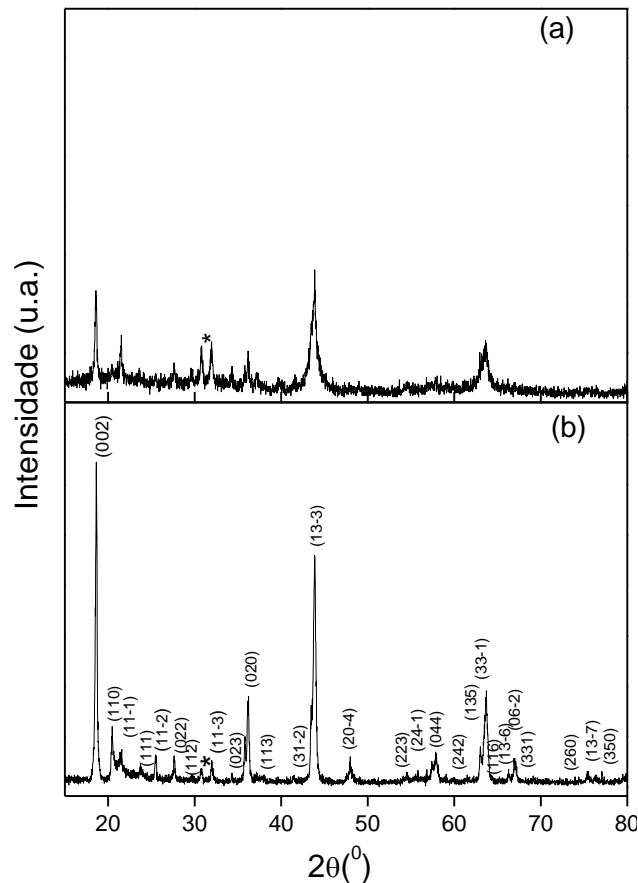


Figura 4.10: Padrão de difração de raios-X dos pós de Li_2TiO_3 moído (a) e não moído (b). Observa-se um pico correspondente a uma fase secundária indicada por asterisco.

Os espectros Raman das mostras de Li_2TiO_3 moído e não moído são mostrados na Fig. 4.11. Na faixa de frequência $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ não são observadas grandes variações entre eles. Normalmente estes espectros são dominados por três bandas fortes em 666 , $409/429$ e 358 cm^{-1} , que correspondem ao Li_2TiO_3 (BIAN e DANG., 2011; NARAYANA et al., 2017). O espectro Raman da fase monoclinica de Li_2TiO_3 geralmente exibe bandas específicas próximas a 355 e 429 cm^{-1} devido à existência dos enlaces dos íons Li^+ em diferentes coordenações da estrutura. O modo vibracional à 666 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de estiramento Ti-O em octaedro de TiO_6 .

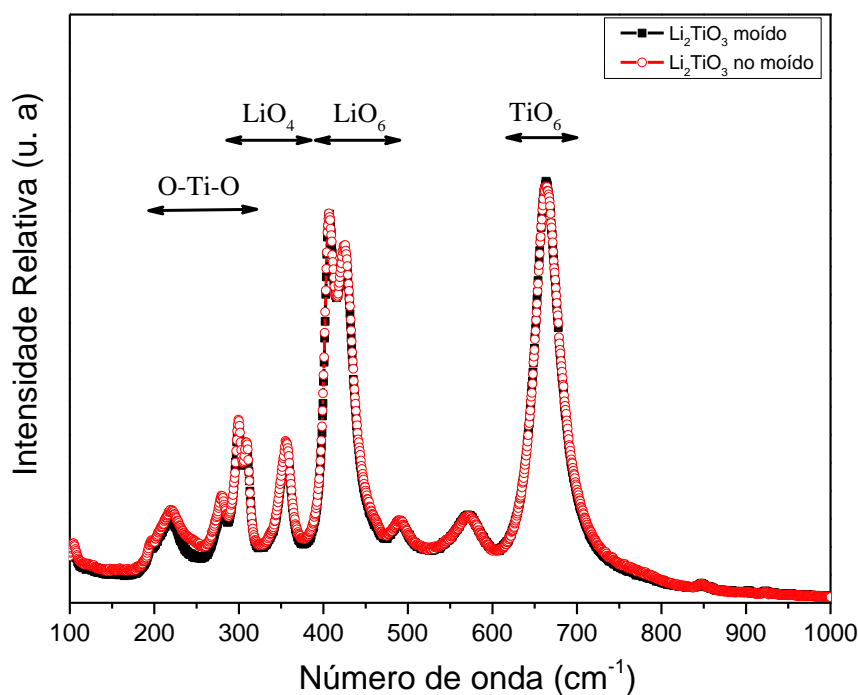


Figura 4.11: Espectros Raman dos pós de Li_2TiO_3 .

Na estrutura de Li_2TiO_3 , o lítio está localizado tanto em locais octaédricos como em locais tetraédricos; conseqüentemente, os picos característicos do Raman, correspondentes às vibrações de estiramento da ligação Li-O são observados a 429 e 358 cm^{-1} . As vibrações de flexão das ligações de O-Ti-O e O-Li-O aparecem na faixa espectral de baixa frequência. A banda a 283 cm^{-1} é atribuída ao modo de flexão de O-Li-O, enquanto as vibrações de flexão O-Ti-O aparecem na região 195 cm^{-1} . Um resumo das vibrações das bandas Raman é mostrado na tabela 4.7.

Os resultados obtidos pela difração de raios-X e espectroscopia Raman, quando são comparados com os dados reportados na literatura (NARAYANA1 et al., 2017, BIAN e DANG, 2011) permitem estabelecer que as cerâmicas Li_2TiO_3 , apresentam uma fase monoclinica com grupo espacial $C12/c1$ e as bandas observadas correspondentes a estrutura cristalina.

Tabela 4.7: Valores experimentais das bandas Raman da amostra moída e sem moer e seus deslocamentos atômicos correspondentes ao Li_2TiO_3 .

Banda Raman (cm^{-1})	Não moída	Moída	Deslocamentos atômicos
195		200	O-Ti-O
220	225	220	O-Li-O bending
279		283	Li-O bending
299		300	
307	303	311	O-Li-O bending
355	360	358	Li-O stretching
407	416	409	
424	428	429	Li-O stretching
488	495	495	
572	574	575	
663	668	666	Ti - O stretching

Caracterização elétrica do sistema cerâmico do LTO-SM.

Segundo Vitins et al. (2002), a condutividade iônica do titanato de lítio (LTO) está relacionada com a difusão dos íons de trítio, pois quanto maior a contribuição do íon lítio, maior a difusão do íon trítio (G. HONG et al., 2014; VITINS et al., 2002). Entretanto, não existe uma completa compreensão a respeito dos mecanismos condutivos nestas cerâmicas. Por esse motivo, resulta de grande interesse realizar um estudo da condutividade elétrica de amostras de LTO com e sem moagem (denominados aqui como LTO-M e LTO-SM, respectivamente). Para isso será utilizada uma metodologia a partir de vários métodos de caracterização, entre eles diagrama de Nyquist, ajuste de Jonscher estendida e Arrhenius.

A figura 4.12 mostra o gráfico de Nyquist da amostra LTO-SM. Nele é apresentado o plano complexo da impedância para diferentes valores de temperaturas. Observa-se a evolução térmica dos semicírculos, sendo que uma diminuição do diâmetro dos semicírculos pode ser observada com o aumento da temperatura. Esta diminuição está associada com uma diminuição dos valores de resistência da amostra e com o aumento da temperatura, como esperado. Outro ponto a ressaltar é a presença de

apenas um semicírculo, diferente do que observamos no gráfico de Nyquist do LLTO (fig.4.7 (b) e 4.3 (a)). Este fenômeno deve-se a uma superposição das contribuições do grão e do contorno do grão durante o processo de transporte de carga (FEHR et al, 2007; MACDONALD, 2005). Contudo, observa-se uma melhor definição do semicírculo correspondente a fronteira de grão. Este fato implicaria numa fronteira de grão muito resistiva, que governa o processo condutivo presente nas amostras.

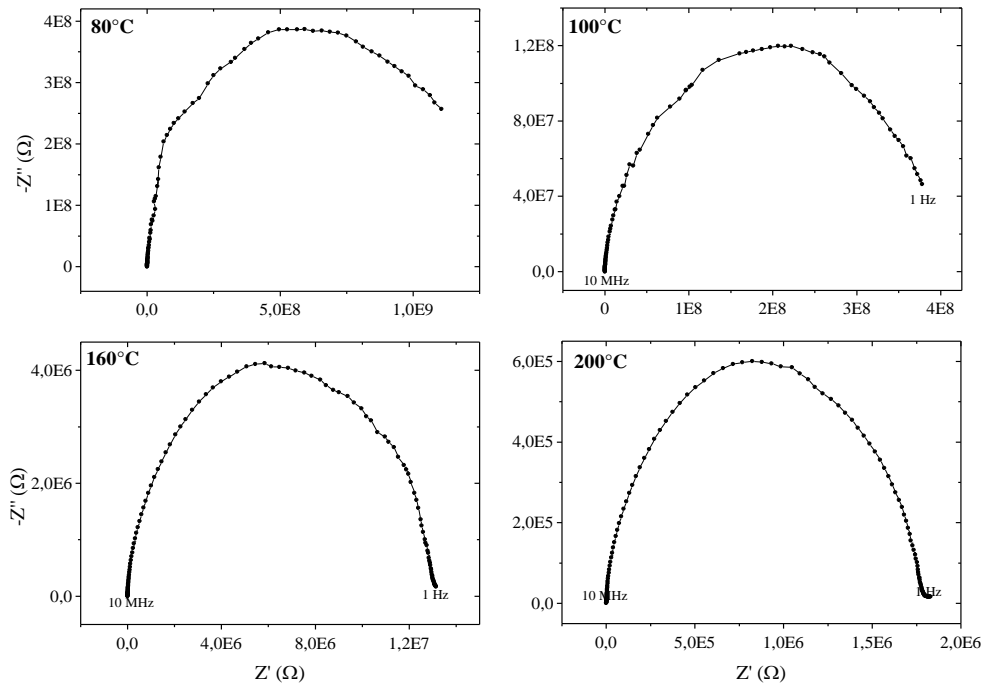


Figura 4.12 – Gráfico de Nyquiste da amostra LTO-SM para diferentes temperaturas (80 °C, 100 °C, 160 °C e 200 °C)

A equação (2.20) foi usada para calcular a condutividade real de ac em função da frequência da amostra LTO-SM, segundo o descrito nas sessões anteriores (DYRE et al, 2009; LANGARA et al, 2017). As figuras 4.13 (a) e 4.13 (b) mostram os gráficos da condutividade de AC em função da frequência, onde a figura 4.13 (a) exibe, a maneira de exemplo, o ajuste de JE calculado para 80 °C (linha vermelha). Nela reporta-se o valor da condutividade de DC e a figura 4.13 (b) mostra o gráfico da condutividade de AC em função da frequência para diferentes valores de temperatura.

Por outro lado, nesta figura ainda é possível observar dois tipos de inclinações no gráfico da condutividade de AC. A primeira inclinação está relacionada ao comportamento de Jonscher (médias frequências) e a segunda ao comportamento NCL (altas frequências).

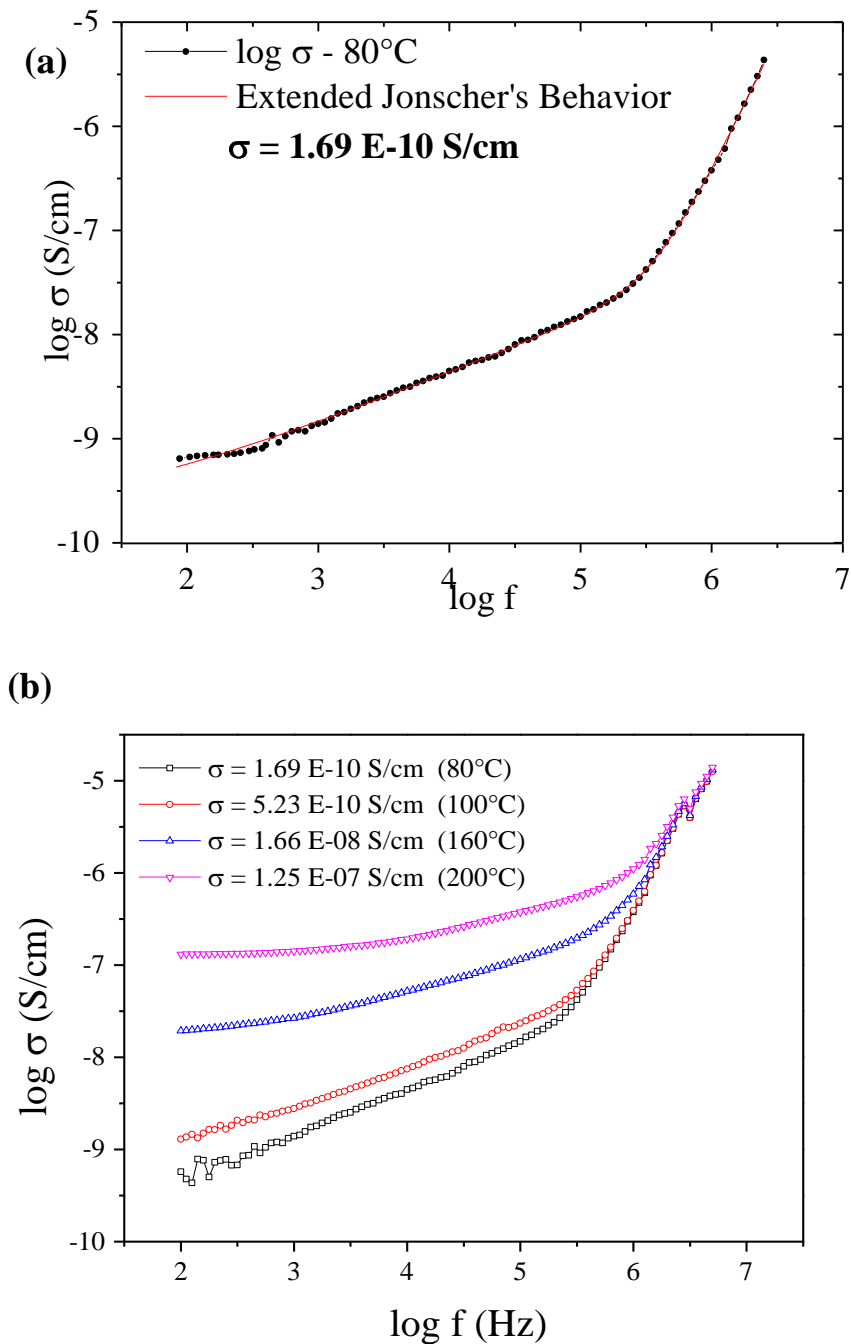


Figura 4.13 – (a) Gráfico da condutividade em função da frequência, em escala log, incluindo a modo de exemplo um ajuste segundo Jonscher estendido. (b) Gráficos em escala logarítmica da condutividade em função da frequência para diferentes temperaturas.

O platô nas baixas frequências fica mais nítido em maiores temperaturas, relacionado à condutividade de DC (BUCHELI et al, 2012; JONSCHER, 1983). Além disso, percebe-se o aumento da condutividade de DC de acordo com o aumento da temperatura, ou seja, a condutividade é termicamente ativada obedecendo à equação de Arrhenius (MEI et al., 2009). O motivo deste fenômeno se dá devido ao aumento da

temperatura ocasionar maior movimento dos portadores de carga que, concomitantemente ao campo elétrico aplicado, possibilita maior movimento dos portadores de carga. Sendo este movimento facilitado pelas vibrações relacionadas aos íons rígidos da estrutura cristalina (ERAZO, 2013).

O valor mais alto alcançado da condutividade de DC é observado na maior temperatura exibida no gráfico, apresentando $1,25 \times 10^{-7}$ S/cm. Os valores da condutividade estão dentro da faixa reportada na literatura (PELEGOV et al., 2017; VITINS et al., 2002). Vitins et al., (2002) apresentaram valores em torno de 6×10^{-8} a 4×10^{-6} S/cm para diferentes tratamentos térmicos antes da sinterização. Sendo que o resultado alcançado neste trabalho a uma temperatura de 200 °C apresentou um valor maior do que os valores apresentados no referido trabalho para uma temperatura de 300 °C.

A figura 4.14 (a) mostra os gráficos do logaritmo da condutividade em função do inverso da temperatura (Arrhenius) da amostra LTO-SM para diferentes frequências (1 Hz a 1 MHz, incluindo a condutividade dc). Neste gráfico pode-se notar que há diminuição da inclinação das curvas com o aumento da frequência, convergindo nas altas temperaturas. Devido à faixa de temperatura estudada se estender até 200 °C (473 K), não foi possível evidenciar mais afundo este comportamento. Entretanto, Fehr et al. (2007) mostra em seu trabalho que isso ocorre de fato, como é possível ver na figura 4.14 (b), que exhibe os gráficos do logaritmo da condutividade em função da temperatura da amostra LTO para diferentes frequências (10 kHz a 1 MHz, incluindo a condutividade dc), mostrando que a convergência ocorre em torno de $1,4 \text{ K}^{-1}$ (equivalente a $T \cong 714 \text{ K}$)

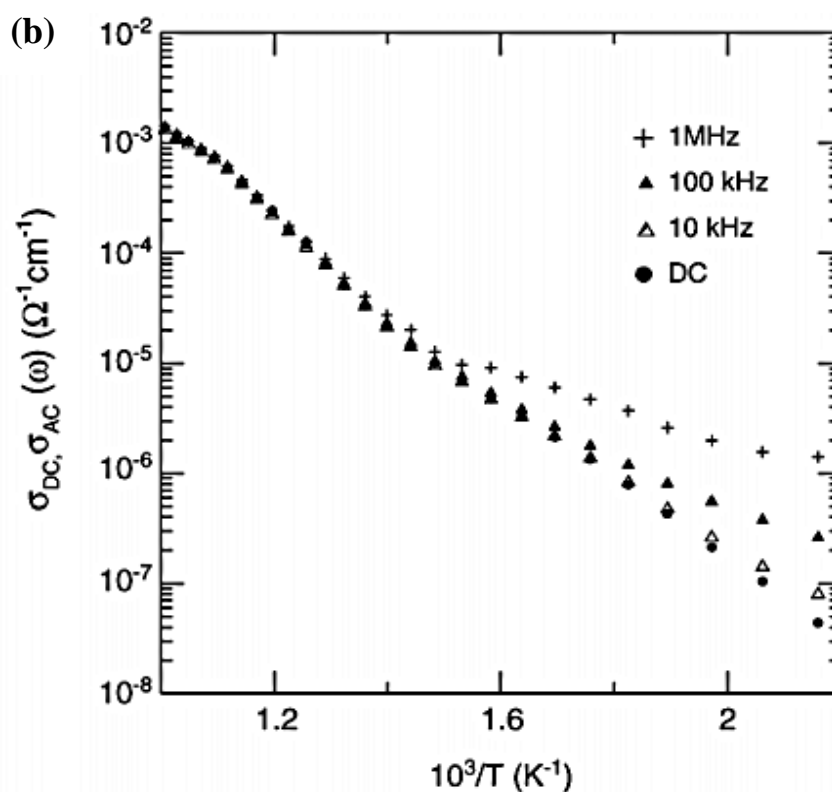
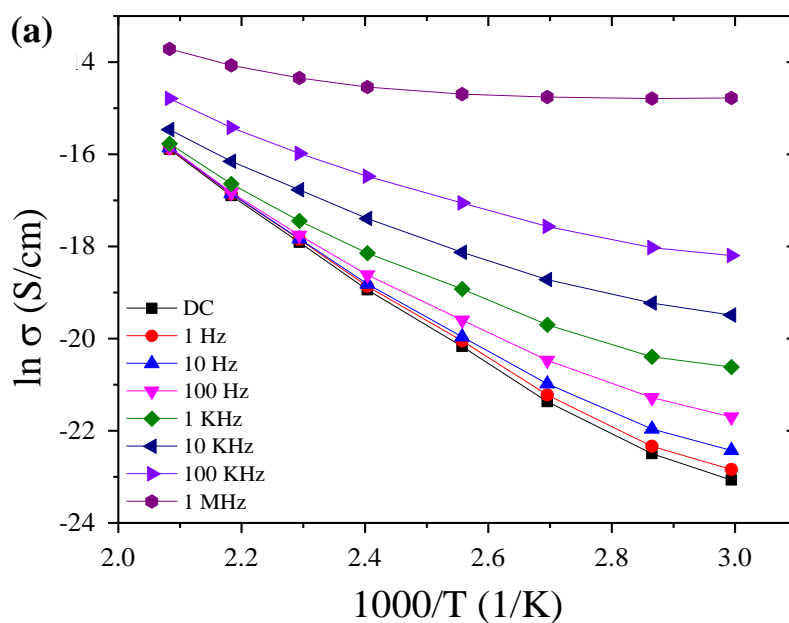


Figura 4.14 – (a) Gráfico da condutividade em função da temperatura do tipo Arrhenius para diferentes frequências (1Hz a 1 MHz) e condutividade DC. (b) gráfico do tipo Arrhenius para diferentes frequências (10KHz a 1 MHz) e condutividade DC (Fehr, 2007).

A permissividade foi outro parâmetro analisado para caracterizar as propriedades elétricas do LTO-SM, onde se discute melhor a respeito do que se chama “perda quase

constante” ou NCL. A figura 4.15 (a) reporta a respeito da chamada perda dielétrica dada pela diferença entre a permissividade de AC e de DC em função da frequência angular para diferentes temperaturas (eq. 4.1 e 4.2).

$$\Delta\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{AC}(\omega) - \varepsilon_{DC} \quad (4.1)$$

$$\Delta\varepsilon''(\omega) = (\sigma_{AC}(\omega) - \sigma_{DC}) / (\varepsilon_0\omega) \quad (4.2)$$

Para aperfeiçoar a análise foram utilizados os valores das perdas dielétricas nas altas frequências, onde ocorre o comportamento de NCL (BUCHELI et al., 2014). Pode-se observar que nos valores de temperaturas (80 e 100 °C) a perda está entre 0 e 1, isto é, há uma faixa de perda muito pequena comparada com as altas temperaturas, que podem ser consideradas quase constantes nesse intervalo de frequência. Entretanto, em temperaturas mais elevadas (160 e 200 °C) essa característica diminui, ainda assim este comportamento ocorre nas altas frequências, próximo de 10 MHz. Vale ressaltar que a hipótese do significado físico deste comportamento NCL surge da ação do movimento iônico localizado em contraste com o efeito de íons móveis de longas distâncias (FEHR et al, 2007 ; NOWICK et al, 1998; NGAI et al, 2002).

A figura 4.15 (b) exhibe o comportamento de Arrhenius da condutividade DC da amostra LTO-SM, a partir do ajuste linear pode ser determinado o valor da energia de ativação. A energia de ativação (E_a) foi calculada a partir da determinação da inclinação e o valor foi de $0,69 (\pm 0,026) eV$. A partir deste valor é possível estabelecer que para este material exista sim um mecanismo condutivo, o qual é ativado termicamente e que seus principais portadores de carga são vacantes de oxigênio simplesmente ionizados. Valores similares de E_a têm sido reportados por outros autores em outros materiais (DASH et al., 2014; KOMATSUDA et al., 2014; GAVARTIN et al., 2006; CRONZMEYER, 1958).

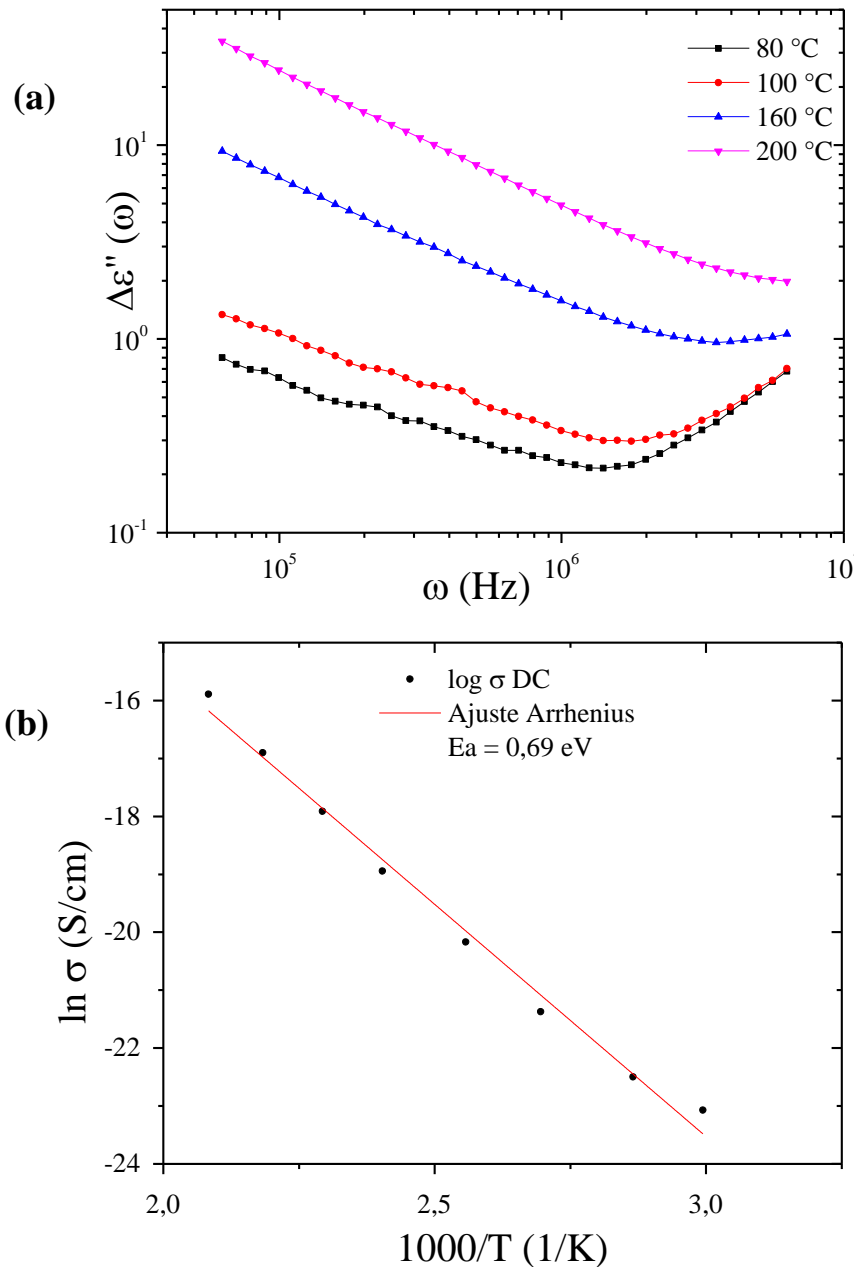


Figura 4.15 – (a) Gráfico da perda dielétrica dada pela diferença entre a permissividade de AC e de DC na faixa de temperatura de 80 a 200 °C. (b) Gráficos da condutividade DC em função da temperatura com ajuste do tipo Arrhenius.

Segundo outros autores (FEHR et al., 2007; VITINS et al., 2002; TAKAHASHI et al., 1970; LU et al., 2013; ZHAO et al., 2015), este material em outras condições ou fases cristalinas, mostra que o valor de E_a obtido pode corresponder com movimento de íons Li^+ . Portanto, estes autores afirmam que o mecanismo de transporte de carga se deve principalmente ao íon lítio (Li^+), tendo sua mobilidade no plano ab (001) e bloqueada na direção c pelas camadas de oxigênio e titânio. Em seus resultados, a mobilidade do íon oxigênio é insignificante e pouco contribui à condutividade, uma vez

que a estrutura cristalina desfavorece sua condução (VITINS et al., 2002). Os resultados apresentados aqui referem-se ao LTO com uma composição estequiométrica e a estrutura cristalina diferente da apresentada por (FEHR et al., 2007), daí que consideramos como mais viável um mecanismo condutivo por vacantes simplesmente ionizadas de oxigênio. Em outros trabalhos têm sido reportados valores bem mais baixos para mobilidade de íons Li^+ (YANG et al., 2015; THANGADURAI e WEPPNER, 2006; INAGUMA e NAKASHIMA, 2013; UHLMANN et al., 2016; BUCHELI et al., 2012; ŠALKUS et al., 2011).

4.5 Caracterização elétrica do sistema cerâmico do LTO-M

Um suposto aceito na comunidade científica é o fato de que pequenas variações nas condições de obtenção de um material podem levar a mudanças em suas propriedades físico-químicas. Daí a necessidade de dar atenção às condições de processamento de qualquer material. Nessa seção será avaliada a influência do processo de moagem de altas energias sobre as propriedades elétricas do Li_2TiO_3 moído (LTO-M).

O gráfico de Nyquist da amostra LTO-M é apresentado na figura 4.16. Assim como para a mostra LTO-SM, este gráfico também é reportado para diferentes temperaturas.

Nota-se novamente apenas um semicírculo, que fica mais bem definido com o aumento da temperatura. A presença de um único semicírculo deve-se a uma superposição no processo de transporte de carga das contribuições do grão e do contorno do grão (FEHR et al, 2007). Novamente pode-se dizer que tal comportamento ocorre devido à alta resistividade do contorno do grão comparada à do grão. Devido a isto apenas o uso do modelo de JE é necessário.

A partir dos valores apresentados de Z' e Z'' , torna-se possível evidenciar que as propriedades elétricas consideradas (resistência e condutividade) do LTO-M são maiores do que do LTO-SM, pois o diâmetro dos arcos diminui se comparados as mesmas temperaturas. Isso se torna mais evidente no limite das baixas frequências e menores temperaturas, pois como discutido nas sessões sobre o sistema LLTO, a condutividade torna-se inversamente proporcional a Z' nesta situação (FEHR et al, 2007; UHLMANN et al, 2016; YANG et al, 2015).

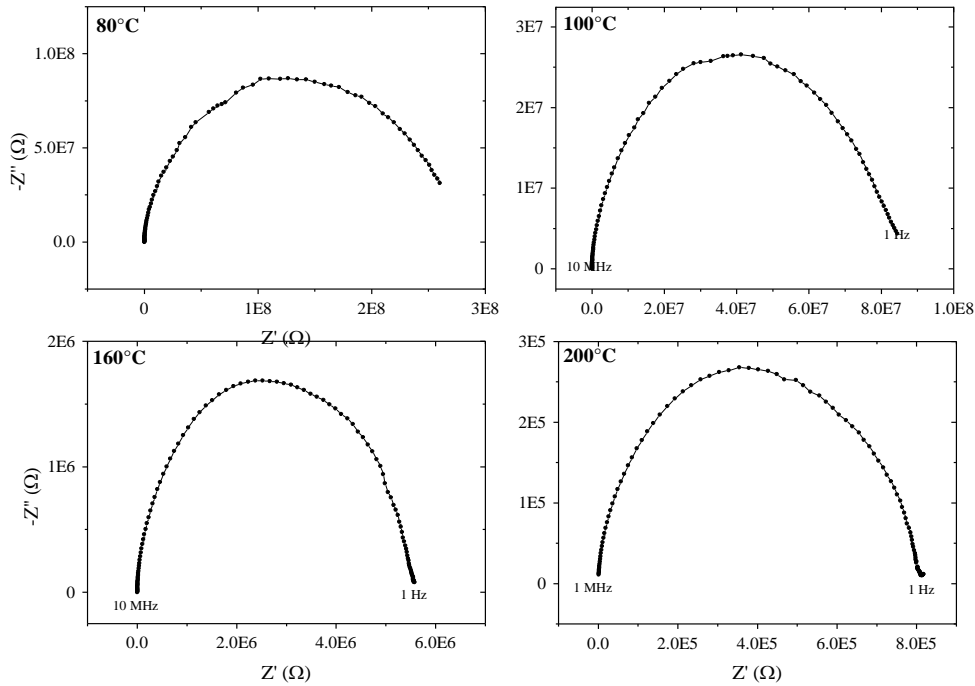


Figura 4.16 – Gráfico de Nyquiste do LTO-M para as temperaturas de 80 °C, 100 °C, 160 °C e 200 °C.

A figura 4.17 (a) exibe o comportamento da condutividade de AC calculada dos dados experimentais, onde é apresentado o ajuste estendido de Jonscher. Para os outros valores de temperaturas analisados o comportamento do gráfico da condutividade foi similar. O gráfico inicia-se com um platô relacionado à condutividade de DC, seguido de uma primeira inclinação regido pela lei de JE e terminando na segunda dispersão obedecendo ao comportamento NCL.

A figura 4.17 (b) mostra um comportamento similar ao apresentado pela figura 4.13 (b), porém com os valores da condutividade diferentes para cada valor de temperatura. Numa boa aproximação poderia ser considerado como se o gráfico da figura 4.13 (b) tivesse sido deslocado para cima. A partir destes resultados percebe-se então que o processo de moagem tem introduzido mudanças nas propriedades elétricas, especificamente na condutividade iônica do LTO.

A figura 4.18 (a) mostra os gráficos do logaritmo da condutividade em função da temperatura (Arrhenius) da amostra LTO-M na faixa de frequências (1Hz - 1 MHz, incluindo a condutividade dc). Um comportamento similar ao evidenciado na seção anterior para as amostras LTO-SM foi obtido.

A figura 4.18 (b) mostra o gráfico de Arrhenius da condutividade de DC. O valor da energia de ativação foi de $0,687 (\pm 0,03) eV$. Tomando em consideração a

incerteza podemos dizer que é o mesmo valor obtido para a amostra sem moagem. A partir deste resultado é possível concluir que o mecanismo de condução presente no sistema LTO é o mesmo independentemente das condições utilizadas neste trabalho. Em comparação com os resultados de G. Vitins 2002, a energia de ativação na faixa de temperatura de 285 a 328°C, a menor faixa de temperatura reportada pelo autor, foi de 0.93 eV, bem maior do que a exibida nesta pesquisa.

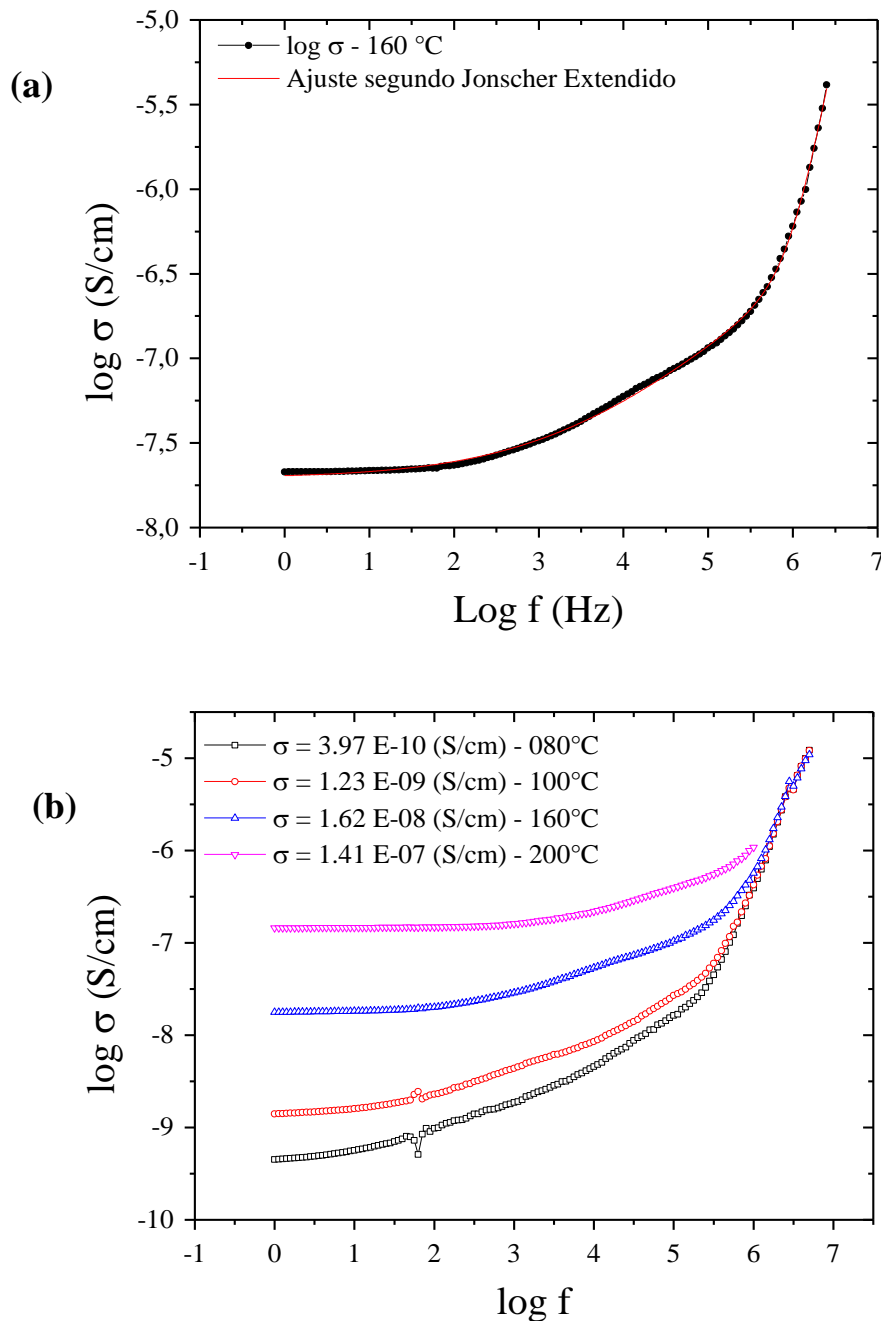


Figura 4.17 – (a) Gráfico a modo de exemplo se mostra o ajuste segundo Jonscher estendido da condutividade em função da frequência linear a 160°C (a) e (b) para diferentes temperaturas (80 °C, 100 °C, 160 °C e 200 °C).

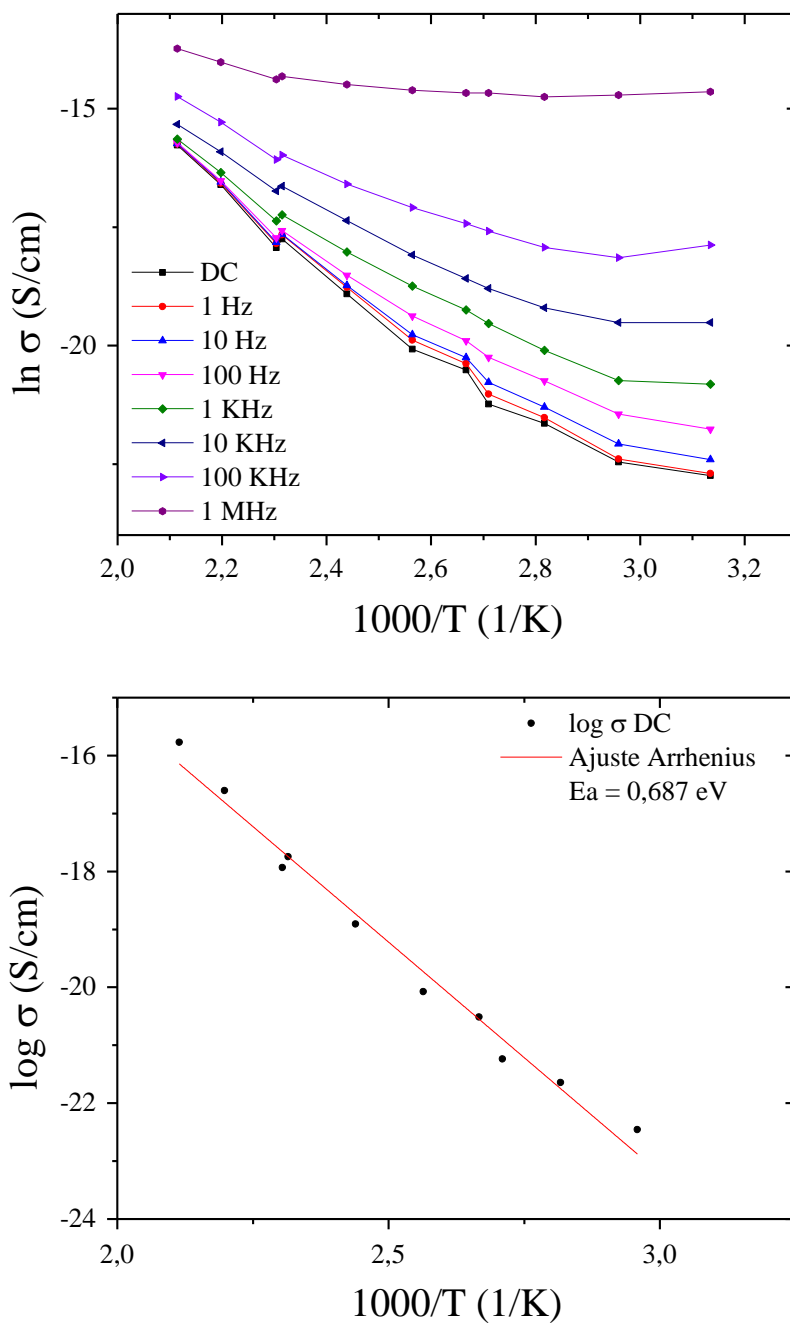


Figura 4.18 – (a) Gráfico da perda dielétrica dada pela diferença entre a permissividade de AC e de DC na faixa de temperatura de 80 a 200 °C. (b) Gráficos da condutividade dc em função da temperatura com ajuste do tipo Arrhenius.

Tendo em vista os resultados apresentados das propriedades elétricas analisadas do LTO-SM e LTO-M, conclui-se que há uma melhora das propriedades elétricas de condução devido à moagem, o qual não tem reflexo no valor obtido para a energia de ativação. Sendo razoável este resultado, já que a condutividade é uma propriedade que tem mais a ver com as características intrínsecas do sistema. Entretanto, a E_a da

informação sobre a energia necessária para que aconteçam saltos de longo alcance, os quais são os responsáveis pelo processo de condução.

O objetivo de qualquer processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, aumentando a superfície de contato específico para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima, além de misturar a amostra de forma mais uniforme (VALGAS, 2007). O tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamentos dos materiais, como nas propriedades elétricas (VALGAS, 2007). Essa diferença de tamanho dos grãos para amostras de LTO, sinterizadas sob as mesmas condições e temperatura, pode explicar a diferença nas propriedades elétricas das amostras LTO-M e LTO-SM. O resultado deste trabalho mostrou que o LTO-SM apresentou condutividade de $1,25 \times 10^{-7}$ S/cm enquanto o LTO-M apresentou $1,41 \times 10^{-7}$ S/cm a 200 °C, portanto há uma melhora de quase 13% devido a moagem.

Um fator que pode melhorar ainda mais tais propriedades de condução do LTO são maiores tempos de moagem que aumentam a reatividade das partículas sólidas, causando maior empacotamento durante a conformação sob cargas mais elevadas (devido maior contato grão-grão), aumentando a cinética difusional e de crescimento dos grãos durante a sinterização (VALGAS, 2007) e reduzindo o tempo e a temperatura de sinterização.

5 CONCLUSÃO

A caracterização elétrica a diferentes temperaturas (de 25 °C a 270 °C) das cerâmicas de LLTO-01 e LLTO-02, sintetizadas por MAE e sinterizadas via SPS a partir de uma fase amorfa, foi realizada com sucesso. A partir do espectro Raman e DRX caracterizou-se estruturalmente as duas amostras de forma que se identificou como fase principal uma estrutura tetragonal com grupo espacial P4/mmm para ambas, mas apresentando uma fase secundária ($\text{Li}_4\text{Ti}_7\text{O}_{16}$).

Três modelos foram empregados para realizar a caracterização elétrica (CE, MD e JE), na amostra LLTO-01. Verificou-se que a condutividade de DC total da amostra LLTO-01 determinada a partir de ditos métodos foi equivalente em quanto aos valores obtidos, permitindo usar estes métodos indistintamente nas demais amostras. Como exemplo, a partir do modelo de CE se obteve um valor de condutividade de $9,50 \times 10^{-09}$ (S/cm) e por meio do modelo de JE se reportou $9,55 \times 10^{-09}$ a 25 °C, mostrando o mesmo valor. Além disso, o uso do MD foi utilizado para obter a contribuição da condutividade de DC do grão para comparar com os valores obtidos por CE. Tais modelos também mostraram boa concordância em ordem de grandeza ($\sigma_{g-CE} = 2,18 \times 10^{-05}$ e $\sigma_{g-MD} = 2,58 \times 10^{-05}$ S/cm).

A condutividade total de DC do LLTO-01 variou na faixa de temperatura estudada de $9,55 \times 10^{-09}$ a $2,97 \times 10^{-05}$ (S/cm) e a do LLTO-02 ficou na faixa de $9,44 \times 10^{-08}$ a $3,69 \times 10^{-05}$ (S/cm). Estes valores obtidos são consequência de uma forte influência das contribuições da fronteira do grão para a condutividade de DC total.

A condutividade de DC do grão do LLTO-01 variou de $2,18 \times 10^{-5}$ a $9,66 \times 10^{-4}$ (S/cm) na faixa de temperatura estudada, enquanto a do grão da amostra LLTO-02 variou de $2,54 \times 10^{-5}$ a $1,09 \times 10^{-3}$ (S/cm). Por meio destes resultados observou-se que a amostra com maior teor de lítio apresentou melhores valores de condução iônica intrínseca (grão). Portanto, tanto a condutividade do grão quanto a da fronteira do grão da amostra com maior teor de lítio apresentou melhorias significativa. Quando os domínios diminuem, a quantidade de fronteira entre domínios dentro dos grãos aumenta e inibem significativamente o efeito da fronteira de grão.

Uma vez obtidos os valores da condutividade de DC, foi possível utilizar a equação de Arrhenius para calcular a energia de ativação para a região de grãos, fronteira dos grãos e da amostra total. O LLTO-01 obteve energia de ativação de

aproximadamente $0,39 \text{ eV}$ para a contribuição da fronteira do grão e total, enquanto o seu grão reportou $0,20 \text{ eV}$. A amostra LLTO-02 apresentou energia de ativação total e da fronteira do grão de $0,46$ e $0,45 \text{ eV}$, respectivamente, enquanto o grão obteve $0,21 \text{ eV}$. A partir dos valores de E_a obtidos para as duas amostras, conclui-se que efetivamente o principal responsável pelo processo condutivo nestas amostras são devido aos íons Li^+ .

A condutividade iônica de DC do sistema LTO variou de $1,69 \times 10^{-10}$ a $1,25 \times 10^{-7} \text{ (S/cm)}$ para a amostras LTO-SM, enquanto que a amostra LTO-M reportou uma faixa de $3,97 \times 10^{-10}$ a $1,41 \times 10^{-7} \text{ (S/cm)}$. Uma melhora da condutividade devido à moagem foi evidenciada.

A energia de ativação da amostra LTO-SM e LTO-M foi de aproximadamente $0,69 \text{ eV}$ para ambas. A partir deste valor pode-se identificar como principais responsáveis pelo processo condutivo nestas amostras as vacâncias de oxigênios simplesmente ionizadas.

Quando comparamos os resultados da condutividade de DC total obtidos para a amostra de titanato de lítio com os obtidos para o titanato de lítio lântano, verifica-se que as amostras cerâmicas LLTO-01 e LLTO-02 apresentaram valores de condutividade maiores do que o LTO-M e LTO-SM. Isto implica que o sistema LLTO se apresenta com características mais interessantes para ser aplicado como eletrólito de estado sólido. Enquanto o LTO apresenta características mais interessantes para serem aplicado como material de cátodo em baterias de estado sólido íon Lítio.

6 REFERÊNCIAS

- A.S. NOWICK, A.V. VAYSLEYB, W. LIU, *Identification of distinctive regimes of behaviour in the ac electrical response of glasses. Solid State Ionics*, 105, 121-128, 1998
- ABHILASH, K. P.; SELVIN, P. C.; NALINI, B.; NITHYADHARSENI, P. and PILLAI, B.C. *Investigations on pure and Ag doped lithium lanthanum titanate (LLTO) nanocrystalline ceramic electrolytes for rechargeable lithium-ion batteries. Ceramics International* 39, 947 – 952, 2013
- AGRAWAL, R. C. and GUPTA, R. K.. *Superionic solids: composite electrolyte phase – an overview. Journal of Materials Science*, 34, 1131 – 1162, 1999
- AGUILERA, L.; LEYET, Y.; PEÑA-GARCIA, R.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E.; PASSOS, R.R.; POCRIFKA, L.A., *Cabbage-like α -Ni(OH) 2 with a good long-term cycling stability and high electrochemical performances for supercapacitor applications, Chem. Phys. Lett.* 677, 75–79, 2017.
- BANG, J. H. AND SUSLICK, K. S.. *Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. Adv. Mater.* 22, 1039–1059, 2010
- BARSOUM, M. *Fundamentals of Ceramics (series in materials science and engineering) – International Editions, New York, 2000*
- BERTAUT, F.; DURIF, A.; HEBD, C. R.. *Seances Acad. Sci.*, 236 - 212, 1953
- BIAN, J.J. and DONG, Y.F., *Sintering behavior, microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Li}_{2+x}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$). Materials Science and Engineering B* 176, 147–151, 2011
- BOSCHI, A.O. *Physical Evolution of Gel-Silica Monoliths, Fabricação de Cerâmicas Avançadas. Informativo do INT*, 20, 41: 16-18, 1988
- BOTROS, M.; DJENADIC, R.; CLEMENS, O.; MÖLLER, M.; HAHN, H.. *Field assisted sintering of fine-grained $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ solid electrolyte and the influence of the microstructure on the electrochemical performance; J. Power Sources.* 309, 108–115, 2016.
- BRITO, F. I. G. DE; MEDEIROS K. F.; LOURENÇO, J. M.. *Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. Researchgate*, 3, 204-210, 2008
- BUCHELI, W.; ARBIA, K.; SANZA, J.; NUZHNYB, D.; KAMBAB, S.; VÁREZC, A. and JIMENEZA, R.. *Near Constant Loss Regime in Fast Ionic Conductors analyzed by Impedance and NMR Spectroscopies. Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 1-9, 2014
- BUCHELI, W.; JIMÉNEZ, R.; SANZ, J.; VÁREZ, A.. *The $\log(\sigma)$ vs. $\log(\omega)$ derivative plot used to analyze the ac conductivity: Application to fast Li^+ ion conductors with*

perovskite structure. *Solid State Ionics*; 227, 113 - 118, 2012

C. SURANARAYANA In: *Powder metal technologies and applications*. ASM Handbook Materials Park, OH: ASM International, 7, 80-90, 1998

C. SURYANARAYANA. *Mechanical Alloying and Milling*. *Progress in Material Science* 46, 1-184, 2001

GALZADA A. C. R. *Movilidad iónica en conductores superiónicos: movilidad local, percolación y relajación vibracional*. 154 f, Tese (doutorado em doutorado em química física), Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Facultad de Ciencias Físicas Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Espanha, 2003

CARELLA, E. *Effects of radiation and Light ions behavior In ceramics for Fusion breeder blanket*. 2014. 255 f. *Dissertação (Mestre em Física)*. Facultad de ciencias, departamento de física de materiales, Grupo Mire (materials of interest in renewable energy), Universidad autónoma de madrid, Madrid, 2014

CARREÑO, N. L. V.; GARCIA, I. T. S.; SANTOS, L. P. S.; FABBRO, M. T.; KEYSON, D.; LEITE, E. R.; LONGO, E., FAJARDO, H. V. e PROBST, L. F. D.. *Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia*. *Quimica Nova*, 31,, 962-968, 2008.

CASTRO, R., & VAN BENTHEM, K. *Sintering: mechanisms of convention nanodensification and field assisted processes*. Springer Science & Business Media, 35, 2012

CATTI, M.; SOMMARIVA, M.; IBBERSON, R. M. J. *Tetragonal superstructure and thermal history of Li_{0.3}La_{0.567}TiO₃ (LLTO) solid electrolyte by neutron diffraction*. *Mater. Chem.*, 17, 1300, 2007

CATTI, M.. *Short-range order and Li⁺ ion diffusion mechanisms in Li₅La₉□₂(TiO₃)₁₆ (LLTO)* *Solid State Ionics*, 183, 1 – 6, 2011

CERQUEIRA, V. R.; PIERRI, J. J.; MORELLI, M. R.; PALLONE, E. M. J. A.; MACÊDO, A. A. M.; TOMASI R. *Pós compósitos de alumina-boreto obtidos por moagem reativa de alta energia*. *Cerâmica*, 61, 145 - 150, 2015

CHAUSSE, C.; NARDOU, F.; GAFFET, E., *Modification Induced by Milling on Liquid Phase Sintering*, *Mater. Sci. Forum*, 179-181, 179 – 391, 1995

CHEN, W., ANSELMITAMBURINI, U., GARAY, J. E., GROZA, J. R., & MUNIR, Z. A. *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity*. *Mater. Sci. Eng. A*. 394, 1-2, 132-138, 2005

CHRYSSIKOS, G. D.; LIU, L.; VARSAMIS, C. P. and KAMITSOS, E. I. *Dielectric and structural investigation of alkali triborate glasses* *J. Non-Cryst. Solids* 235-237, 761-765, 1998

CRONZMEYER, D. C.. *Infrared Absorption of Reduced Rutile TiO₂, Single Crystals.* *physical review*, 113, 5, 1958

DANCER, C.E.J.. *Flash sintering of ceramic materials; Mater. Res. Express.* 3, 102001, 2016

DASH, U.; SAHOO, S.; CHAUDHURI, P.; PARASHAR, S.K.S.; PARASHAR, K.. *Electrical properties of bulk and nano Li₂TiO₃ ceramics: A comparative study, J. Adv. Ceram.* 3, 89–97, 2014

DASH, U.; SAHOOB, S.; CHAUDHURIC, P.; PARASHARA, S. K. S.; PARASHARA, K. *Electrical properties of bulk and nano Li₂TiO₃ ceramics:A comparative study. Journal of Advanced Ceramics*, 3(2): 89–97, 2014

DEVIANNAPOORANI, C.; DHIVYA, L.; RAMAKUMAR, S. and MURUGAN, R..*Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ cubic lithium garnets. Journal of Power Sources* 240, 18 – 25, 2013

DIDENKO, Y. T.; MCNAMARA, W. B. AND SUSLICK, K. S., *J. Am. Chem. Soc.* 121, 5817- 5818, 1999

DMITRY V. PELEGOV A, *, BORIS N. SLAUTIN A, VADIM S. GORSHKOV B, PAVEL S. ZELENOVSKIY A, EVGENY A. KISELEV A, ANDREI L. KHOLKIN A, C, VLADIMIR YA. SHUR. *Raman spectroscopy, “big data”, and local heterogeneity of solid state synthesized lithium titanate. Journal of Power Sources* 346, 143 - 150, 2017

DOS SANTOS, M. A. P., C. A. Costa². *Moagem de pós de carbetto de silício em moinho planetário. Cerâmica*, 51, 392-397, 2005

DUPEUX, M. *Production of Oriented Two-Phase Bicrystals by Diffusion Bonding Technique. J. Cryst. Growth*, 66, 169-178, 1984

DYRE, J. C.; MAASS, P.; ROLING, B.; D. L. Sidebottom. *Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. IOP Science*; 3, 19, 2009

DYRE; J. C.; e SCHRØDER, T. B.. *Universality of ac conduction in disordered solids; Re. Mod. Phys.*, 72 (3), 873-892, 2000

ENYUE ZHAO A, XIANGFENG LIU A, ZHONGBO HU A, LIMEI SUN B, XIAOLING XIAO. *Facile synthesis and enhanced electrochemical performances of Li₂TiO₃-coated lithium-rich layered Li_{1.13}Ni_{0.30}Mn_{0.57}O₂ cathode materials for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources* 294, 141 - 149, 2015

ERAZO, W. O. B. *Estudio de la movilidad local y a larga distancia em conductores iónicos de litio con estructura tipo perovskita y nasicon.* 197 f, Tese (doutorado em química física), Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias, Madrid, Espanha, 2013

EXNER, E., Principles of Single Phase Sintering, Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics, 1, 1-4, 1979

FATEMI, D. J.; HARRIS, V. G.; BROWNING, V. M.; KIRKLAND, J. P., Processing and cation redistribution of MnZn ferrites via high-energy ball milling J. Appl. Phys. 83, 6867, 1998

FEHR, T. H. and SCHMIDBAUER, E.. Electrical conductivity of Li_2TiO_3 ceramics, Solid State Ionics, 178, 35–41, 2007

FERNÁNDEZ, M.; GUERRERO, F.; EIRAS, J.A.. Preparation and Characterization of Pzt Nanopowder Using High Energy Ball Milling, 21, 15–24, 2009

FOURQUET, J. L.; DUROY, H.; CROSNIER-LOPEZ, M. P. J. Structural and Microstructural Studies of the Series $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\square_{1/3-2x}\text{TiO}_3$. Solid State Chem., 127, 283, 1996

FU, Z.F.; LIU, P.; MA, J.L., Fabrication nanopowders by high-energy ball-milling and low temperature sintering Li_2TiO_3 microwave dielectrics, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 193, 32–36, 2015

FUNKE, K.; Estudio de la movilidad local y a larga distancia en conductores iónicos de Litio con estructura tipo Perovskita y NasiconBunsen Magazin, 11, 216 - 233, 2009

GAO X.; FISHER, C. A. J.; KIMURA, T.; IKUHARA, Y. H.; MORIWAKE H.; KUWABARA, A.; OKI, H.; TOJIGAMORI, T.; HUANG, R. and IKUHARA, Y. Chem. Mater., 25 (9), 1607 – 1614, 2013

GAO X.; FISHER, C. A. J.; KIMURA, T.; IKUHARA, Y. H.; MORIWAKE H.; KUWABARA, A.; OKI, H.; TOJIGAMORI, T.; KOHAMA, K. and IKUHARA, Y. Materials Chemistry A., 2, 843-852, 2014

GAVARTIN, J. L.; MUÑOZ RAMO, D.; SHLUGER, A. L.; BERSUKER, G.; AND LEE, B. H.. Negative oxygen vacancies in HfO_2 as charge traps in high-k stacks. Appl. Phys. Lett. 89, 082908 (1-2), 2006

GENG, H.; LAN J.; MEI, A.; LIN, Y.; NAN, C.W.. Effect of sintering temperature on microstructure and transport properties of $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ with different lithium contentes. Electrochimica Acta. 56, 3406 – 3414, 2011

GERMAN, R.M. An Powder Metallurgy Science. Metal Powder Industries Federation, 2° ed., Princeton, New Jersey, 1994

GERMAN, R.M. Sintering theory and practice. John Wiley & Sons, New York. Cap. 3, 67-137, 1996

GIANCARLI, L.; DONNE, M. D. and DIETZ W., *Status of the European breeding blanket technology*, *Fus. Eng. Des.* 36, 57-74, 1997

GORIPARTI, S.; MIELE, E.; ANGELIS, F. DE; FABRIZIO, E. DI; ZACCARIA, R. P.; CAPIGLIA, C.. *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries*, *Journal of Power Sources*, 257, 421-443, 2014

GOVEA-ALCAIDE, E.; MACHADO, I. F.; AND JARDIM, R. F.. *10 to 25-fold increase in the transport superconducting critical current density of spark-plasma sintered Bi-2223 superconductors*. *Journal of Applied Physics*, 117, 043903, 2015

GUSSO, C. *Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}*, *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR*, 2008

HOLISTER, P.; WEENER, J. W.; VAS, C. R.; HARPER, T., "Nanoparticles" *Científica ed*, 2003

HOLLAND, T. B., ANSELMI-TAMBURINI, U., & MUKHERJEE, A. K. *Electric fields and the future of scalability in spark plasma sintering*. *Scr. Mater.* 69, 2, 117-121, 2013

HONG, M.; ZHANG, Y.; MI, Y.; XIANG, M.; ZHANG, Y. *Fabrication and characterization of Li₂TiO₃ core-shell pebbles with enhanced lithium density*. *Journal of Nuclear Materials* 445, 111-116, 2014

HONG, M.; ZHANG, Y.; XIANG, M.; ZHANG, Y.. *Reprocessing of lithium titanate pebbles by graphite bed method*, *J. Nucl. Mater.* 459, 235-240, 2015

HUANG, H.; PAN, J.. MCCORMICK, P.G.; *On the dynamics of mechanical milling in a vibratory mill*; *Mater. Sci. Eng. A.* 232, 55-62, 1997

HUGHES, L. A. and VAN BENTHEM, K.. *Spark Plasma Sintering Apparatus Used for the Formation of Strontium Titanate Bicrystals*. *Journal of Visualized Experiments*. 120, 1-8, 2017

INAGUMA, Y.; NAKASHIMA, M.. *A rechargeable lithium-air battery using a lithium ion-conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator*. *Journal of Power Sources*; 228, 250-255, 2013

IZQUIERDO, G. AND WEST, A. R., "Phase equilibria in the system Li₂O-TiO₂," *Mater. Res. Bull.*, 15, 1655-1660, 1980.

JAIN, H. AND KRISHNASWAMI S.. *Composition dependence of frequency power law of ionic conductivity of glasses*. *Solid State Ionics* 105, 129-137, 1998

JONSCHER, A. K.. *Dielectric relaxation in solids*. 2^a ed. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983

JUN LU, QING PENG,* WEIYANG WANG, CAIYUN NAN, LIHONG LI, AND YADONG LI, *Nanoscale Coating of LiMO₂ (M = Ni, Co, Mn) Nanobelts with Li⁺-Conductive Li₂TiO₃: Toward Better Rate Capabilities for Li-Ion Batteries. J. Am. Chem. Soc., 135, 1649 – 1652, 2013*

KALI, R.; MUKHOPADHYAY, A.. *Spark plasma sintered/synthesized dense and nanostructured materials for solid-state Li-ion batteries: Overview and perspective. Journal of Power Sources, 247, 920 - 931, 2014*

KAO, K. C. *Dielectric Phenomena in Solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes, Elsevier, 41–114, California: 2004*

KIM, D. H., KIM, D. H., JEONG, Y. C., SEO, H. I., KIM, Y. C., "Lithium ion migration pathways in Li₃xLa_{2/3}xTiO₃," *Ceramics International, 38, 467–470, 2012.*

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics, Ed. John Wiley & Sons, New York: 1976*

KLEYKAMP, H., "Enthalpy, heat capacity and enthalpy of transformation of Li₂TiO₃," *J. Nucl. Mater., 295, 244–248, 2001.*

KLEYKAMP, H., "Phase equilibria in the Li–Ti–O system and physical properties of Li₂TiO₃," *Fusion Eng. Des., 61–62, 361–366, 2002.*

KOBAYASHI, Y.; TAKEUCHI, T.; TABUCHI, M.; ADO, K.; KAGEYAMA, H.. *Densification of LiTi₂(PO₄)₃-based solid electrolytes by spark-plasma-sintering; J. Power Sources. 81–82, 853–858, 1999*

KOMATSUDA, S.; SATO, W., , AND OHKUBO, Y.. *Formation energy of oxygen vacancies in ZnO determined by investigating thermal behavior of Al and In impurities. Journal of Applied Physics, 116, 183502, 2014*

KONG, L.B.; ZHANG, T.S.; MA, J.; BOEY, F.. *Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique; Prog. Mater. Sci. 53, 207–322, 2008.*

KONINGS, R. J. M.. *Comprehensive Nuclear Materials. Elsevier, Spain: 2012*

LANGARA, A.; SDIRI, N.; ELHOUCHEA, H.; FERIDA, M.. *Structure and electrical characterization of ZnO-Ag phosphate glasses. Results in Physics, 7, 1022-1029, 2017*

LEE, Y.N.; YOON, Y.S., *Cycle stability increase by insertion of Li-La-Ta-O thin-film electrolyte between cathode and solid electrolyte for all-solid-state battery, Thin Solid Films. 579, 75–80, 2015.*

LEYET, Y.; GUERRERO, F.; ANGLADA-RIVERA, J.; MARTINEZ, I.; AMORIN, H.; ROMAGUERA-BARCELAY, Y.; POYATO, R. and GALLARDO-LOPEZ, A.. *Obtention of Li₃xLa_{2/3-x}TiO₃ ceramics from amorphous nanopowders by spark plasma*

sintering. *Ferroelectrics*. 498:1, 62 – 66, 2016

LEYET, Y.; GUERRERO, F.; ANGLADA-RIVERA, J.; WILSON, D.; PENA-GARCIA, R.; DELGADO, A.; GUERRA, Y.; PADRON-HERNANDEZ, E.; CRUZ, J. P. DE LA. *Anomalous ferromagnetic response in Na₂Ti₃O₇ nanopowder obtained by the sonochemical method; Mater. Res. Express*. 4, 1–5, 2017.

LEYET, Y.; GUERRERO, F.; EIRAS, J.A.. *Phase Transitions: A Multinational Characterization of nanostructured ceramics prepared by both high energy ball milling and fast firing sintering processes*, 37–41, 2012

MACDONALD, J. R; and BARSOUKOV, E.. *Impedance Spectroscopy Theory; Experiment; and Applications.*, John Wiley & Sons 1-26, 2005

MAHATA, S.; MAHATO, S.S.; NANDI, M.M.; MONDAL, B.. *Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution*, *AIP Conf. Proc.* 1461, 225–228, 2011.

MALEKA. Ž.; VERBURGA, P. H.; GEIJZENDORFFERC, I. R; BONDEAUD, A.; CRAMERD, W. *Global change effects on land management in the Mediterranean region.. Global Environmental Change*, 50, 238–254, 2018

MARTINEZ, A. L. *Síntese e crescimento de cristal da fase BiNbO₄*. 2006. 119 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006

MAUGER, A.; ARMAND M.; JULIEN, C. M. and ZAGHIB, K.. *Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries. Journal of Power Sources*, 353, 333 - 342, 2017

MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H., *The physics of mechanical alloying: A first report* *Metall. Trans.* 21A, 289-303, 1990

McCORMICK, P. G.; HUANG, H.; DALLIMORE, M. P.; DING J.; PAN, J. in *Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*, edited by J. J. DeBarbadillo, F. H. Froes and R. Schwarz (ASM International, Materials Park, OH, 45, 1993

MEI, AO; JIANG, Q. H.; LIN, Y. H.; NAN, C. W.. *Lithium lanthanum titanium oxide solid-state electrolyte by spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds*, 486, 871–875, 2009

MIKKELSEN, J. C., “Pseudobinary Phase Relations of Li₂Ti₃O₇,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, 331–335, 1980

MIYAYAMA, M. AND YANAGIDA, H., in “*Engineering Materials Handbook, Vol. 4: Ceramics and Glasses*,” edited by S. J. Schneider, ASM International, Materials Park, OH, 1991

MORAES, R.S.; GONÇALVES, A.D.; STEGEMANN, C.; SOBRINHO, A. S. S.;

MIYAKAWA, W.; MASSI, M.. *O₂ plasma sintering study of TiO₂ photoelectrodes in dye solar cells. Journal of Power Sources*, 358, 61 - 68, 2017

MORALES-RODRÍGUEZ, A.; POYATO, R.; GALLARDO-LÓPEZ, A.; MUÑOZ, A.; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A.. *Evidence of nanograin cluster coalescence in spark plasma sintered α -Al₂O₃; Scr. Mater.* 69, 529–532, 2013

NARAYANA1, A. L.; DHANANJAYA, M.; PRAKASH, N. G.; HUSSAIN, O. M.; C. M. JULIEN. *Nanocrystalline Li₂TiO₃ electrodes for supercapattery application. Ionics*, 23, 3419–3428, 2017

NGAI, K.L., LEON, C., *Cage decay, near constant loss, and crossover to cooperative ion motion in ionic conductors: Insight from experimental data. Physical Review*, 66, 064308, 2002

NGAI, K.L.. *Properties of the constant loss in ionically conducting glasses, melts, and crystals Journal of Chemical Physics*, 110, 10576 - 10584, 1999

NIIHARA, K and NAKAHIRA, A. *Particulate strengthened ceramics nanocomposites. In: Vincenzini, P. (Ed.). Advanced Structural Inorganic Composites, Elsevier*, 637, 1991

NIIHARA, K.. *New design concept of structural ceramics (ceramic nanocomposites)J. Ceram. Soc. Jpn.*, 99, 974-982, 1991

ORLOV, A. M.; KOSTISHKO, B. M.; AND GONCHAR, L. I. *Activation energy for the formation of oxygen vacancies in undoped nonstoichiometric indium oxide films. Technical Physics Letters*, 24, 2, 1998

PALLONE, E. M. J. A.; TROMBINI, V.; NASCIMENTO, M. S.; BOTTA, W.; TOMASI, R., *Obtenção de Nanocompósitos de Al₂O₃ com Inclusões Nanométricas de ZrO₂ Produzidas por Moagem de Alta Energia, Mater. Sci. Forum* 14, 65, 2002

PALLONE, E. M. J. A.; TROMBINI, V.; BOTTA W. J. F; R., TOMASI, J. *Sintering of Alumina Matrix Nanocomposite with TiC inclusions Obtained by Reactive Milling, Mater. Proc. Technol*, 185, 143-144, 2003

PEÇANHA JÚNIOR, L. A. F. *Sinterização de compósitos tib₂-aln via plasma pulsado aplicado a ferramenta de corte. 2014. 158 f. Tese (doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos goytacazes – RJ, 2014*

PELEGOV, D. V.; SLAUTIN, B. N.; GORSHKOV, V. S.; ZELENOVSKIY, P. S.; KISELEV, E. A.; KHOLKIN, A. L.; SHUR, V. YA.. *Raman spectroscopy; “big data”; and local heterogeneity of solid state synthesized lithium titanate. Journal of Power Sources* 346, 143 – 150, 2017

PIRES JÚNIOR, G. F. M. *Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂ (Co₂Y) adicionadas com PbO e Bi₂O₃ para aplicação em dispositivos de RF e microondas. Dissertação de Mestrado -Universidade Federal*

do Ceará, 2010

QIAO, M.Y.; WANG, X.J., *Synthesis and Photocatalytic Activity of BiOCl/Graphene*, *Asian J. Chem.* 26, 1732–1734, 2014.

RIVERA, A.; LEÓN, C.; SANZ, J.; SANTAMARIA, J.; MOYNIHAN, C. T. and NGAI, K. L.. *Crossover from ionic hopping to nearly constant loss in the fast ionic conductor $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$* . *Phys Rev.* 65, 224302, 2002

RODRIGUES, Carolina; GUERRA, José. *Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para o estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos*. Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 2015.

RODRIGUES, H. O. *Estudo das propriedades estruturais e elétricas da matriz cerâmica BiFeO_3 (BFO) com aditivos Bi_2O_3 e PbO para aplicações em dispositivos eletrônicos*, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Teleinformática. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2010.

SAHU, B. S. *Development of lithium titanate ceramic for the test blanket module (tbm) in fusion reactor*. 2010. 82 f. Tese (Master of technology) in Ceramic Engineering, department of ceramic engineering, National Institute of Technology Rourkela, Índia, 2010

SALES, A. J. M. *Estudo de antenas dielétricas baseadas na matriz do Compósito $(\text{BiNbO}_4)_x-(\text{CaTiO}_3)_{1-x}$ para aplicações em comunicações*. 2016. 169 f. Tese (Doutor em Engenharia de Teleinformática). Centro de tecnologia, Universidade federal do Ceará, Ceará, 2016

ŠALKUS, T.; KAZAKEVIČIUS, E.; KEŽIONIS, A.; ORLIUKAS, A. F.; BADOT, J.C.; BOHNKE, O.. *Determination of the non-Arrhenius behaviour of the bulk conductivity of fast ionic conductors LLTO at high temperature*. *Solid State Ionics*, 188, 69 – 72, 2011

SANTOS L. P. S.. *Caracterização Óptica e Estrutural de PbTiO_3 Nanoestruturado Obtido por Moagem Mecânica de Alta Energia*. Tese de Doutorado, São Carlos, SP, 2002

SCHAFFER, G. B. AND McCORMICK, P. G., *On the kinetics of mechanical alloying*, *Metall. Trans.* 23A, 1285-1290, 1992

SCHWARZ, R. B. and KOCH, C. C., *Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics*. *Appl. Phys. Lett.* 49(3), 146, 1986

SILVEIRA, Luis. *Aplicação de espectroscopia de impedância no estudos de blendas de biodiesel/diesel*. Maringá, 2010.

SLUISVELD, M. A.E. van; HARMSSEN, M. J .H. M.; VUUREN D. P. VAN .; BOSETTI, V.; WILSON, C.; ZWAAN, B. VAN DER. *Comparing future patterns of energy system change in 2 °C scenarios to expert projections*. *Global Environmental*

Change, 50, 201–211, 2018

SONG, X., LIU, X., ZHAN G, J. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering. *Journal American Ceramic Soc.*, 89, 494–500, 2006

SOUZA, J. A. Simulações por dinâmica molecular de compostos do tipo ABO₃ (SrTiO₃ e CaTiO₃). *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação de Física. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Paulo, 2009*

SUK, J.; LEE, Y. H.; KIM, Do Y.; KIM, D. W.; CHO, S. Y.; KIM J. M. and KANG, Y. Semi-interpenetrating solid polymer electrolyte based on thiol-ene cross-linker for all-solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 334, 154 - 16, 2016

SURYANARAYANA, C.. *Mechanical Alloying and Milling. Progress in Material Science. Pergamon Press. 46, 1-184, 2001*

SWAMY, D T.; BABU, K E. AND VEERAAIAH, V.. Evidence for high ionic conductivity in lithium–lanthanum titanate Li_{0.29}La_{0.57}TiO₃. *Bull. Mater. Sci.* 36, 1115–1119, 2013

TAKAHASHI, T; IWAHARA H; ICHIMURA, T. *Denki Kagaku*, 38 - 852, 1970

TAKIMI, A. S. *Obtenção de superligas nícraly nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspersão térmica hipersônica (hvof). 2004. 91 f. Dissertação (mestrado em engenharia). Escola de engenharia, Universidade federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2004*

THANGADURAI, V. and WEPPNER, W.. *Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. Ionics; 12, 81–92, 2006*

TROMBINI, V.; BRESSIANI, A. H. A.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R.. *Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa. Cerâmica, 57, 416 - 421, 2011*

TSURUI, T.; KATSUMATA, T.; INAGUMA, Y.. *Microstructural analysis of La_{2/3} - xLi_{3x}TiO₃ single crystals and quenched samples observed by high resolution transmission electron microscopy. Solid State Ionics 180, 607–611, 2009*

UHLMANN, C.; BRAUN, P.; ILLIG, J.; WEBER, A.; IVERS-TIFFEE, E.. *Interface and grain boundary resistance of a lithium lanthanum titanate (Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃; LLTO) solid electrolyte. Journal of Power Sources, 307, 578 - 586, 2016*

VITINS, G.; KIZANE; LUSIS, A. and TRIKS, J. *Electrical conductivity studies in the system Li₂TiO₃-Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄. J Solid State Electrochem, 6, 311-319, 2002*

VLGAS, L. *Influência de variáveis de processamento sobre as Propriedades elétricas de varistores de SnO₂ Atomizados via “spray dryer”.*, 68 f., *Tese (doutorado em engenharia), Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Curitiba –PR, 2007*

WILKE, S.; SCHWEITZER, B.; KHATEEB, S. and AL-HALLAJ, S.. Preventing thermal runaway propagation in lithium ion battery packs using a phase change composite material: An experimental study. *Journal of Power Sources*, 340, 51 - 59, 2017

XIANG GAO, CRAIG A. J. FISHER, A TEIICHI KIMURA, A YUMI H. IKUHARA, A AKIHIDE KUWABARA, A HIROKI MORIWAKE, A HIDEKI OKI, BC TAKESHI TOJIGAMORI, C KEIICHI KOHAMAC AND YUICHI IKUHARA. Domain boundary structures in lanthanum lithium titanates. *J. Mater. Chem. A*, 2, 843, 2014

YANG T.; LI, Y. and CHAN, C. K.. Enhanced lithium ion conductivity in lithium lanthanum titanate solid electrolyte nanowires prepared by electrospinning. *Journal of Powder Sources*, 287, 164 - 169, 2015

YOUNG, D.; RANSIL, A.; AMIN, R.; LI, Z. and CHIANG, Y.-M., Electronic conductivity in the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ - $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ system and variation with state-of-charge as a Li battery anode, *Adv. Energy Mater*, 3, 1125 - 1129, 2013

ZHANG, H.; HAO, S.; LIN, J.. Influence of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glass on ionic migration and interfacial properties of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ solid electrolyte; *J. Alloys Compd.* 704, 109–116, 2017

ZHANG, H.; LIU, X.; QI, Y.; LIU, V.. On the $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite solid-electrolyte for Li-ion conduction, *J. Alloys Compd.* 577, 57–63, 2013