

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPGCEM

JOSÉ VICTOR GARCIA MILÉRIO

NOVOS COMPÓSITOS DE POMA COM LLZO DOPADOS COM Sr E Mg E
SEU POTENCIAL PARA APLICAÇÃO EM ELETRÓLITOS DE ESTADO
SÓLIDO

MANAUS-AM

2024

JOSÉ VICTOR GARCIA MILÉRIO

NOVOS COMPÓSITOS DE POMA COM LLZO DOPADOS COM Sr E Mg E
SEU POTENCIAL PARA APLICAÇÃO EM ELETRÓLITOS DE ESTADO
SÓLIDO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas (PPGCEM-UFAM), como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz

Coorientador(a): Profa. Dra. Lianet Aguilera Dominguez

MANAUS-AM

2024

Ficha Catalográfica

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

M642n Milério, José Victor Garcia
Novos compósitos de POMA com LLZO dopados com Sr e Mg e seu potencial para aplicação em eletrólitos de estado sólido / José Victor Garcia Milério . 2024
69 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Yurimiler Leyet Ruiz
Coorientadora: Lianet Aguilera Domínguez
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Ilzo-SM. 2. Poma. 3. Compósitos. 4. Eletrólitos sólidos. 5. Baterias. I. Ruiz, Yurimiler Leyet. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus, o grandioso, por me conceder força, sabedoria e perseverança ao longo desta jornada. A ti seja dada toda honra e toda glória, Senhor.

Aos meus pais e esposa, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim. À minha família, pelo amor incondicional e pelo suporte mesmo nos momentos mais difíceis.

Expresso minha profunda gratidão aos meus orientadores, Yurimiler e Lianet, cujos ensinamentos, paciência e orientação foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também aos laboratórios LPMat e LSCN, que me proporcionaram os recursos e o ambiente necessários para a realização das pesquisas.

Aos meus colegas discentes e pesquisadores do LPMat, que me ajudaram em muitas oportunidades com a troca de conhecimento e experiência.

Ao CNPq, FAPEAM e UFAM pelo apoio e incentivo à pesquisa científica.

Sou grato aos meus professores, que contribuíram imensamente para a minha formação acadêmica e profissional, e a todos que me apoiaram durante essa jornada, seja com palavras de incentivo, conselhos ou gestos de amizade.

A todos vocês, o meu sincero agradecimento.

Resumo

Eletrólitos de estado sólido têm sido amplamente aplicados para otimizar o desempenho de baterias de íon-lítio. Nesse contexto, compósitos cerâmico-poliméricos vêm sendo cada vez mais desenvolvidos e analisados por diversas técnicas de caracterização, visando explorar o grande potencial desses materiais como eletrólitos em baterias de estado sólido.

No presente trabalho, compósitos cerâmico-poliméricos à base de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ dopados com estrôncio (Sr) e magnésio (Mg) (LLZO-SM), com adição de poli(o-metoxianilina) (POMA), foram produzidos e caracterizados. A influência da incorporação de diferentes teores de POMA (1%, 5%, 20% e 50%) nas propriedades dos compósitos foi avaliada. Ambos os materiais foram homogeneizados pelo método sonoquímico e moldados em pastilhas por conformação mecânica, sem tratamento térmico posterior. Os compósitos produzidos foram caracterizados em termos de suas propriedades estruturais, térmicas, morfológicas e elétricas. Os resultados de difração de raios X (DRX) mostraram alterações nas fases cristalinas dos compósitos, especialmente a partir da adição de 20% de POMA na matriz de LLZO-SM. A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) confirmou a presença de grupos funcionais característicos de POMA e LLZO-SM, indicando uma boa interação entre os materiais constituintes do compósito. A análise termogravimétrica demonstrou estabilidade térmica, especialmente para os compósitos contendo 1%, 5% e 20% de POMA. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram modificações graduais na morfologia dos compósitos à medida que aumentou a concentração de POMA. Os resultados obtidos através da caracterização por espectroscopia de impedância complexa (EIC), demonstraram que a formação do compósito POMA/LLZO-SM proporcionou melhorias significativas na condutividade elétrica e uma redução expressiva na impedância dos materiais. A amostra com 20% de POMA mostrou-se a mais adequada para aplicações que requerem uma menor resistência elétrica. Esta amostra apresentou uma excelente combinação de propriedades estruturais, térmicas e morfológicas dentro dos parâmetros analisados, posicionando-se como um candidato promissor para eletrólitos de

estado sólido em baterias de íon-lítio, bem como para futuros estudos no mesmo campo de aplicação tecnológica.

Palavras-chave: LLZO-SM, POMA, compósitos, eletrólitos sólidos, baterias.

Abstract

Solid-state electrolytes have been widely applied to optimize the performance of lithium-ion batteries. In this context, ceramic-polymeric composites are increasingly being developed and analyzed through various characterization techniques, aiming to explore the great potential of these materials as electrolytes in solid-state batteries.

In the present work, ceramic-polymeric composites based on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ doped with strontium (Sr) and magnesium (Mg) (LLZO-SM), with the addition of poly(o-methoxyaniline) (POMA), were produced and characterized. The influence of incorporating different POMA contents (1%, 5%, 20%, and 50%) on the composite properties was evaluated. Both materials were homogenized using the sonochemical method and shaped into pellets by mechanical pressing, without further heat treatment. The composites were characterized in terms of their structural, thermal, morphological, and electrical properties. X-ray diffraction (XRD) results showed changes in the crystalline phases of the composites, particularly with the addition of 20% POMA to the LLZO-SM matrix. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis confirmed the presence of characteristic functional groups of POMA and LLZO-SM, indicating good interaction between the composite's constituent materials. Thermogravimetric analysis demonstrated thermal stability, especially for the composites containing 1%, 5%, and 20% POMA. Scanning electron microscopy (SEM) images revealed gradual changes in the composite morphology as the POMA concentration increased. The results obtained through complex impedance spectroscopy (CIS) characterization demonstrated that the formation of the POMA/LLZO-SM composite provided significant improvements in electrical conductivity and a substantial reduction in the materials' impedance. The sample with 20% POMA proved to be the most suitable for applications requiring lower electrical resistance. This sample exhibited an excellent combination of structural, thermal, and morphological properties within the analyzed parameters, positioning it as a promising candidate for solid-state electrolytes in lithium-ion batteries, as well as for future studies in the same field of technological application.

Key-words: LLZO-SM, POMA, composites, electrolytes, batteries.

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Esquema de funcionamento típico de uma bateria de íon-lítio..... | 12 |
| Figura 2 - Observação <i>in situ</i> em um capilar de vidro do crescimento de dendritos..... | 13 |
| Figura 3 - Classificação dos eletrólitos sólidos a base de cerâmicas inorgânicas – ICEs..... | 14 |
| Figura 4 - Classificação dos eletrólitos sólidos a base de polímeros - PEs..... | 15 |
| Figura 5 - Comparação de desempenho e principais características das classes de SSEs..... | 16 |
| Figura 6 - Estrutura química do monômero de POMA na forma de esmeraldina (a) básica e (b) sal..... | 18 |
| Figura 7 - Estrutura cristalina da fase (a) cúbica (b) tetragonal do LLZO incluindo sítios coordenados de Li ⁺ com íons O..... | 20 |
| Figura 8 - Fluxograma ilustrativo da síntese da POMA..... | 23 |
| Figura 9 - POMA sintetizada com HCl em formato de pó..... | 24 |
| Figura 10 - LLZO-SM em formato de pó..... | 24 |
| Figura 11 - Primeira etapa de homogeneização das amostras de POMA por sonoquímica..... | 26 |
| Figura 12 - Segunda etapa de homogeneização das amostras com as respectivas quantidades de LLZO-SM adicionadas..... | 26 |
| Figura 13 - Secagem dos materiais sintetizados..... | 27 |
| Figura 14 - Materiais obtidos após a secagem..... | 27 |
| Figura 15 - Fluxograma de síntese das amostras..... | 28 |
| Figura 16 - Prensagem dos materiais para formação das patilhas..... | 29 |
| Figura 17 - Pastilha do compósito POMA / LLZO-SM formada após etapa de compactação..... | 30 |
| Figura 18 - Fluxograma de produção dos corpos de prova POMA/LLZO-SM..... | 30 |
| Figura 19 - Equipamento Difratorômetro de Raios-X utilizado na caracterização dos materiais pela técnica de DRX..... | 31 |
| Figura 20 - Equipamento Espectrômetro de Infravermelho utilizado na caracterização dos materiais pela técnica de FTIR..... | 32 |
| Figura 21 - Equipamento Analisador Termogravimétrico utilizado na caracterização dos materiais pela técnica TGA..... | 33 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 - Equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado na caracterização dos materiais pela técnica MEV..... | 34 |
| Figura 23 - Equipamento Analisador de Impedância utilizado na caracterização dos materiais pela técnica EIC..... | 35 |
| Figura 24 - Difratomogramas das amostras de POMA com e sem sonicação | 36 |
| Figura 25 - Difrátograma das amostras de LLZO-SM com e sem sonicação | 38 |
| Figura 26 - Difratomogramas comparativos dos compósitos de LLZO-SM e POMA nas proporções definidas..... | 39 |
| Figura 27 - Espectros de FTIR comparativos entre as amostras A1 a A6 em formato de pó..... | 42 |
| Figura 28 - Curvas de TGA comparativas entre as amostras A1 a A6 em formato de pó | 45 |
| Figura 29 - Curvas de TGA comparativas entre as amostras: a) A1 a A4, b) A4 e A5 e c) A4 e A6 | 46 |
| Figura 30 - Micrografias em MEV para as amostras: a) A1-100% LLZO-SM; b) A2-1% POMA / 99% LLZO-SM; c) A3-5% POMA / 95% LLZO-SM; d) 20% POMA / 80% LLZO-SM; e) 50% POMA / 50% LLZO-SM e f) 100% POMA..... | 51 |
| Figura 31 - Diagrama de Cole-Cole comparativo das amostras CP1 a CP6 em formato de pastilha medidas em temperatura ambiente..... | 55 |
| Figura 32 - Diagrama de Cole-Cole comparativo das amostras a) CP4 a CP6 em formato de pastilha medidas em temperatura ambiente b) CP4 em detalhes | 57 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Proporção dos materiais utilizados na síntese das amostras | 25 |
| Tabela 2 - Proporção dos materiais utilizados na formação dos corpos de prova | 29 |
| Tabela 3 - Valores de impedância e condutividade das amostras CP1 a CP6..... | 55 |

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 9 |
| 2. Objetivos | 11 |
| 2.1. Objetivo Geral | 11 |
| 2.2. Objetivos específicos | 11 |
| 3. Referencial teórico..... | 12 |
| 3.1. Eletrólitos de estado sólido | 12 |
| 3.2. Eletrólitos Cerâmicos Inorgânicos - ICEs..... | 14 |
| 3.3. Eletrólitos Poliméricos - PEs..... | 14 |
| 3.4. Eletrólitos Compósitos Sólidos - SCEs | 15 |
| 3.5. Mecanismos de condução iônica dos SCEs | 16 |
| 3.6. Poli(o-metoxianilina) – POMA..... | 17 |
| 3.7. LLZOs | 19 |
| 4. Materiais e métodos..... | 22 |
| 4.1. Obtenção da poli(o-metoxianilina) – POMA | 22 |
| 4.2. Obtenção do LLZO-SM | 24 |
| 4.3. Síntese das amostras | 25 |
| 4.4. Produção dos corpos de prova POMA/LLZO-SM..... | 28 |
| 4.5. Caracterizações..... | 31 |
| 4.5.1 Caracterização por Difração de Raios X - DRX..... | 31 |
| 4.5.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR | 32 |
| 4.5.3 Caracterização por – Termogravimetria - TGA | 32 |
| 4.5.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV..... | 33 |
| 4.5.5 Caracterização por Espectroscopia de Impedância Complexa - EIC | 34 |
| 5. Resultados e discussões | 34 |
| 5.1. Difração de Raios X - DRX..... | 36 |
| 5.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR..... | 42 |
| 5.3. Análise Termogravimétrica - TGA..... | 45 |
| 5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV | 51 |
| 5.5. Espectroscopia de Impedância Complexa - EIC | 54 |
| 6. Considerações finais | 61 |
| Referências..... | 63 |

1. Introdução

A demanda por dispositivos eletrônicos tem crescido quase que exponencialmente nas últimas décadas e a produção de baterias tem seguido o mesmo ritmo, sendo cada vez mais necessário o desenvolvimento de dispositivos mais resistentes, com maiores ciclos de vida, rápido carregamento e mais seguros. Nesse sentido, baterias de estado sólido à base de íons-lítio (SSLBs) fazem parte de uma classe promissora de baterias recarregáveis a compor a próxima geração de dispositivos para as presentes e futuras aplicações, principalmente pelo fato de se apresentarem como potenciais soluções para os problemas de segurança que as baterias de íons-lítio (LIBs) atuais, contendo eletrólitos líquidos orgânicos (OLEs), apresentam. Prometem, também, oferecer maior densidade energética, estabilidade química e vida útil mais longa [1-4].

Para o entendimento de como esses dispositivos atuam, é interessante estudar sobre sua composição e funcionamento. Baterias são basicamente compostas por eletrodos positivos e negativos, cátodo e ânodo respectivamente, e eletrólitos. Nos eletrodos ocorrem basicamente as reações de oxidação e redução motivadas pela troca de elétrons do sistema. Esses componentes ficam em contato direto com o agente transportador iônico, conhecido como eletrólito, o qual promove a condução dos íons do polo negativo (ânodo) para o polo positivo (cátodo) da bateria. [3]

Os eletrólitos de estado sólido (SSEs) são considerados os componentes mais complexos e críticos das SSLBs, motivo pelo qual muitas pesquisas e estudos são voltados para o desenvolvimento e melhoria desses componentes. Dessa forma, existem basicamente três classes de materiais que compõem os SSEs: eletrólitos cerâmicos inorgânicos (ICEs), eletrólitos poliméricos (PEs) e eletrólitos compósitos sólidos (SCEs). [3,4,5,10]

Dentre os ICEs existentes, um material componente desses eletrólitos tido como um dos mais promissores é o $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), o qual oferece uma condutividade iônica elevada em temperatura ambiente, boa estabilidade química e uma larga janela de potencial eletroquímico em comparação com outros eletrólitos sólidos a base de óxidos (NASICON e LiSiCON, por exemplo). [4-6]

No caso dos PEs, esses possuem características também bastante interessantes para aplicação como SSEs, uma vez que apresentam boa condutividade elétrica, fácil processamento, baixo custo e peso, além de apresentarem uma interessante flexibilidade, característica que expande ainda mais o interesse na utilização desses materiais em SSLBs. Entre os vários tipos de polímeros que integram os PEs existentes, a Poli(o-metoxianilina), conhecido como POMA, aparece como uma boa alternativa em substituição aos polímeros condutores usuais como por exemplo: o Polióxido de Etileno (PEO), Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) e o Polimetilmetacrilato (PMMA), uma vez que estudos já revelaram a sua excelente condutividade iônica quando aplicada em um copolímero com adição da PANI. [5,7,8,9]

Recentemente, o desenvolvimento de SCEs vem sendo cada vez mais abordado em vista de unir as propriedades dos ICEs e PEs para produzir SSEs com melhores características e desempenho, tornando essa classe de eletrólitos uma das mais promissoras para a aplicação em SSLBs. Dessa forma, a homogeneização de polímeros condutores com partículas inorgânicas, dependendo dos teores de material polimérico incorporados na matriz cerâmica, permitem um aumento da condutividade iônica e resistência mecânica nesses eletrólitos. [7,8,10]

O transporte iônico em SCEs contendo a dispersão de partículas inorgânicas cerâmicas em uma matriz polimérica condutora, pode apresentar diferentes mecanismos de condução. Alguns estudos mostram que baixos teores de polímeros condutores dispersos em matriz cerâmica exibem uma ampla janela de potencial eletroquímico, além de inibirem a formação de dendritos e a decomposição oxidativa do eletrólito. Já a inserção de altos teores de material polimérico condutor em cerâmicas inorgânicas, promoveram uma boa flexibilidade no material e também impediram a formação de dendritos devido à uma distribuição mais uniforme de íons de Li^+ na interface entre eletrólito e ânodo. [5,10]

Posto isto, o presente trabalho tem como propósito desenvolver materiais compósitos a base de LLZO dopado com estrôncio (Sr) e manganês (Mg) (LLZO-SM) e POMA buscando boa condutividade elétrica e estabilidade térmica para que possam ser considerados para aplicação como eletrólitos de estado sólido em baterias de íon-lítio.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver compósitos a base de LLZO-SM e POMA, e avaliar sua possível aplicação como eletrólito de estado sólido em baterias de íon-lítio.

2.2. Objetivos específicos

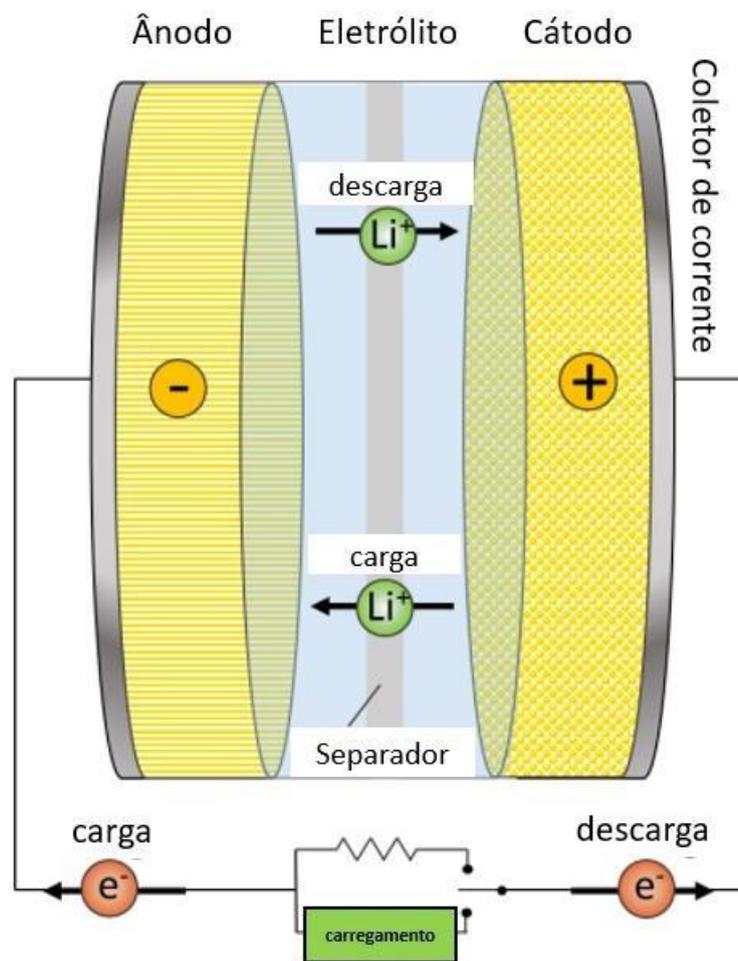
- Obter e caracterizar a estrutura dos compósitos a base de LLZO-SM com a inserção de POMA através das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar caracterização térmica e morfológica dos compósitos através das técnicas de Termogravimetria (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente;
- Apresentar um estudo sobre o desempenho elétrico dos materiais compósitos através da técnica de Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC);

3. Referencial teórico

3.1. Eletrólitos de estado sólido

Eletrólitos são componentes primordiais no funcionamento de baterias, estando localizados entre os eletrodos positivo (cátodo) e negativo (ânodo) de uma bateria e sendo responsáveis pelo transporte dos íons entre esses polos através das reações de oxidação e redução, podendo ser classificados como eletrólitos em estado líquido ou sólido (Figura 1). [3,11]

Figura 1 - Esquema de funcionamento típico de uma bateria de íon-lítio.



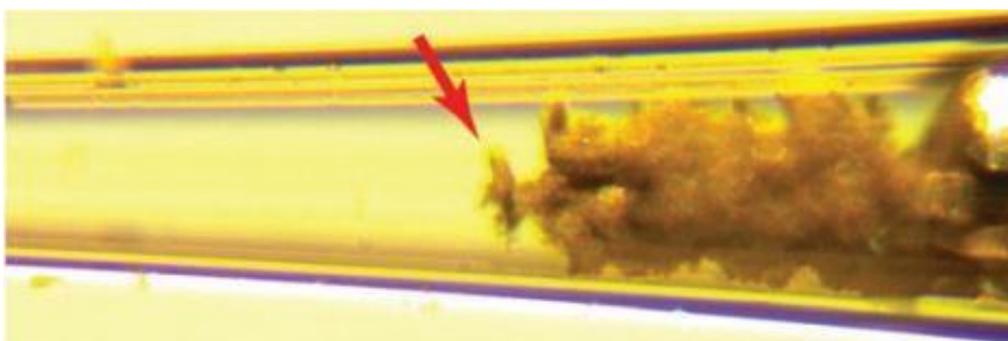
Fonte: Adaptado de RAWLENCE, M., (2017) [11]

Os eletrólitos líquidos orgânicos (OLEs) ainda hoje são os mais amplamente utilizados na indústria de baterias, pois apresentam alta condutividade iônica e possuem uma elevada área de contato interfacial com os eletrodos, mas a densidade energética comportada por esses eletrólitos nas baterias de íon-lítio (LIBs) comerciais se aproxima do seu limite. Ademais, as ressalvas quanto a

segurança das baterias contendo OLEs são muitas, principalmente por conta dos riscos de explosão que podem ocorrer nesses dispositivos. Isso porque esses eletrólitos contêm solventes orgânicos inflamáveis em sua composição, os quais podem ser vazados se a bateria sofrer alguma sobrecarga ou for mal operada, desencadeando uma reação de combustão e, conseqüentemente, colocando em risco a integridade física das pessoas que a utilizam. Por isso, é cada vez mais necessário o desenvolvimento de baterias compostas por SSEs. [3,10]

Mas não são apenas as questões relacionadas à segurança que tornam o desenvolvimento de SSEs tão necessário para as próximas gerações de SSLBs. Existe também uma visão da funcionalidade e qualidade desses dispositivos. Durante os ciclos de recarga das baterias de íon-lítio (LIBs), pode ocorrer a formação de superfícies sólidas irregulares, conhecidas como dendritos, resultantes do transporte não uniforme de íons de lítio. Essas superfícies consomem o eletrólito líquido para então formarem camadas interfásicas sólido-eletrólito, culminando em uma alta resistência interna à passagem de íons, baixa eficiência coulômbica, ciclos de vida mais curtos e, em estágios mais avançados, curtos-circuitos que podem gerar acidentes trágicos. A Figura 2 mostra a formação de dendritos reproduzida *in situ*, onde o crescimento de dendritos é observada em um aspecto longitudinal na extensão do capilar. [3,10,12]

Figura 2 - Observação *in situ* em um capilar de vidro do crescimento de dendritos.



Fonte: BAI, P., et al. (2016) [12]

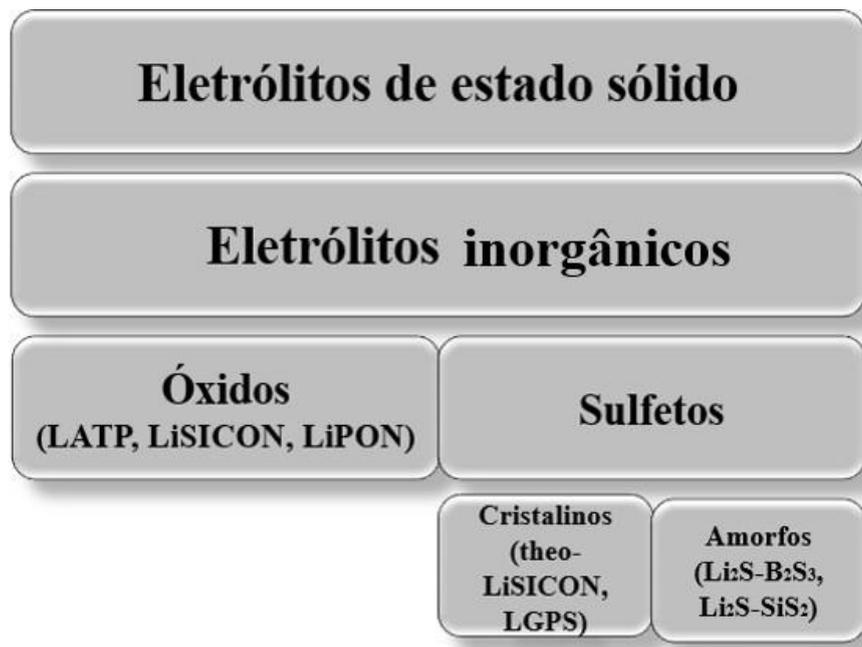
Como forma de mitigar os problemas gerados pelos OLEs, diversas pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de SSEs. A primeira utilização de um material sólido como eletrólito relatado, ocorreu em meados da década de 1960, quando foi constatado o transporte rápido de íons de sódio em um material cerâmico à base de β -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Atualmente, os SSEs

são classificados em: eletrólitos cerâmicos inorgânicos (ICEs), eletrólitos poliméricos (PEs) e eletrólitos compósitos sólidos (SCEs). [3,4,5,10]

3.2. Eletrólitos Cerâmicos Inorgânicos - ICEs

Os ICEs são geralmente classificados como sendo a base de óxidos e de sulfetos, sendo esse último subdividido em sulfetos de estrutura cristalina e amorfa (Figura 3). A utilização dessa classe de eletrólitos é interessante, pois apresentam boa estabilidade eletroquímica e térmica, boa condutividade iônica em temperatura ambiente, larga janela de potencial eletroquímico e inibem o crescimento de dendritos. [4-6] Contudo, apesar das vantagens já mencionadas, alguns ICEs, dependendo da sua base química, podem apresentar baixa estabilidade em contato com água e ar e baixa condutividade elétrica. [4,5,6,10,13]

Figura 3 - Classificação dos eletrólitos sólidos a base de cerâmicas inorgânicas - ICEs.



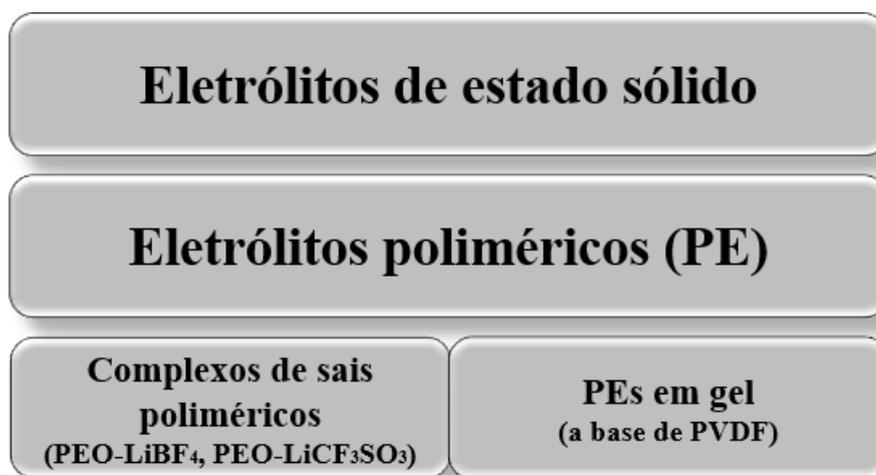
Fonte: Adaptado de KARABELLI, D., et al. (2021) [13]

3.3. Eletrólitos Poliméricos - PEs

Os PEs possuem uma classificação quanto à forma dos polímeros condutores, podendo ser polímeros de sais complexos e polímeros em gel (Figura 4). Em relação as vantagens, os PEs possuem ótima flexibilidade, são

leves, podem ter sua espessura controlada, são de fácil processamento e possuem baixo custo. Dentre as desvantagens dessa classe de eletrólitos, podem ser citadas a sua baixa resistência mecânica e problemas de compatibilidade química e interfacial com os eletrodos. Os eletrólitos poliméricos são basicamente obtidos através da dissolução de sais de transportadores iônicos em solventes, os quais são incorporados a uma matriz polimérica. [5, 7,13]

Figura 4 - Classificação dos eletrólitos sólidos a base de polímeros - PEs.

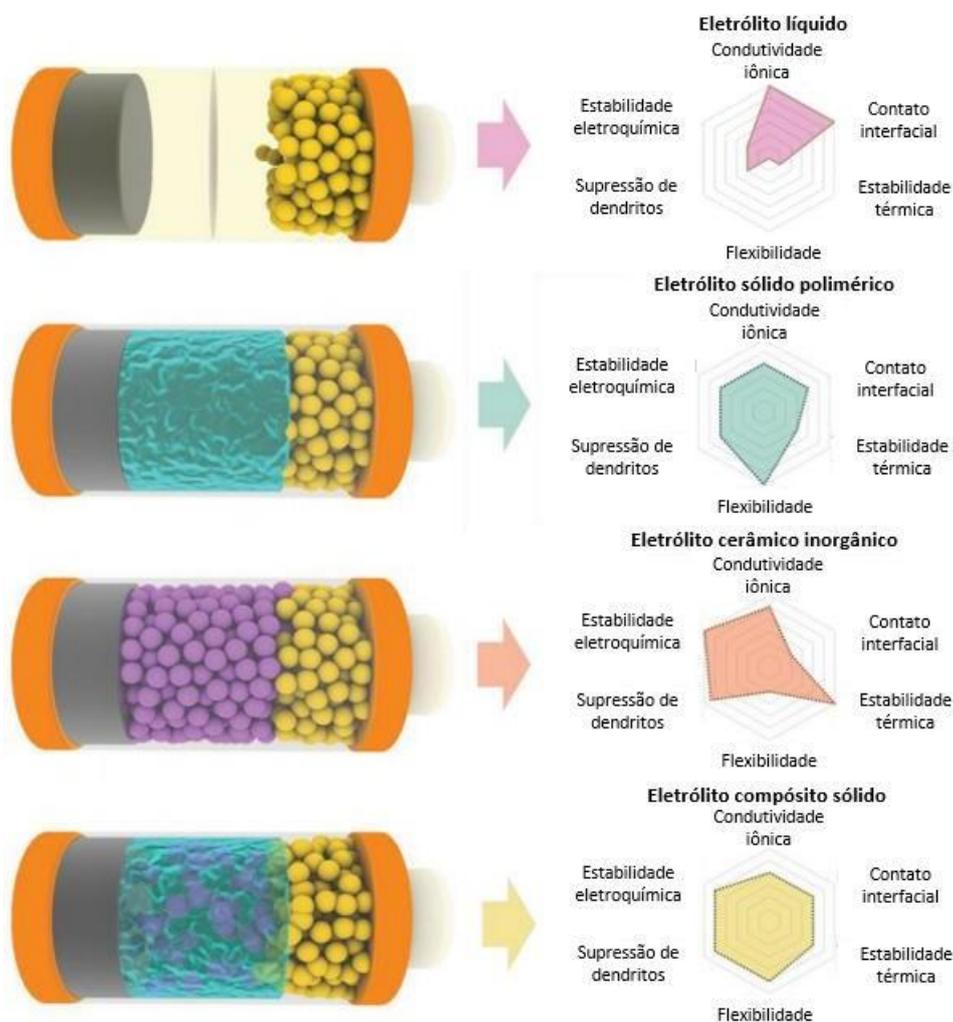


Fonte: Adaptado de KARABELLI, D., et al. (2021) [13]

3.4. Eletrólitos Compósitos Sólidos - SCEs

Os SCEs foram concebidos com o objetivo de incorporarem em um único material, as principais características dos ICEs e PEs, motivo pelo qual são candidatos bastante promissores para aplicação em SSLBs e estão cada vez mais sendo alvo de estudos e pesquisas científicas. Os SCEs são basicamente compostos por matrizes poliméricas flexíveis que recebem em sua estrutura sais de lítio e partículas cerâmicas inorgânicas rígidas, as quais podem contribuir para o aumento da porção amorfa do material polimérico, e assim, impulsionar a condutividade iônica dos SCEs. [7,8,10,42] A Figura 5 apresenta um comparativo entre o desempenho e principais propriedades apresentadas pelos OLEs, ICEs, PEs e SCEs.

Figura 5 - Comparação de desempenho e principais características das classes de SSEs.



Fonte: Adaptado de LI, S., *et al.* [10]

3.5. Mecanismos de condução iônica dos SCEs

Como já relatado, a estrutura comum dos SCEs é formada por matrizes poliméricas e cargas iônicas (sais de lítio e partículas cerâmicas inorgânicas). Essas cargas podem ser tratadas como cargas ativas ou passivas, dependendo da sua natureza e comportamento de condução no interior do eletrólito. As cargas passivas geralmente englobam óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e etc.), minerais (montmorilonita, halosita e etc.) materiais carbonáceos e estruturas metálicas orgânicas (MOFs). Já as cargas ativas incluem todos os materiais condutores de íon-lítio como os do tipo LiSICON, NASICON, peroskita (LLTO), granada (LLZO), sulfetos e outros materiais cerâmicos (LIPON, Li_3N e etc.) [10]

Ambos os tipos de carga podem atuar como plastificantes na matriz do polímero, promovendo uma desordem estrutural na porção cristalina das cadeias

poliméricas e, dessa forma, aumentar a condutividade iônica e facilitar a dissolução dos sais de lítio ao longo da extensão do eletrólito. A condutividade iônica apresentada pelos SSEs é determinada sobretudo por dois mecanismos de transferência de íons. O primeiro ocorre nas partículas cerâmicas inorgânicas, onde a transferência dos íons de lítio depende do movimento de vacâncias ou de íons intersticiais que geram uma condução iônica rápida. Já o segundo ocorre na matriz polimérica, na qual a transferência de íons está vinculada as quebras/formações de ligações de cadeias poliméricas e ocorrem principalmente na porção amorfa. [10]

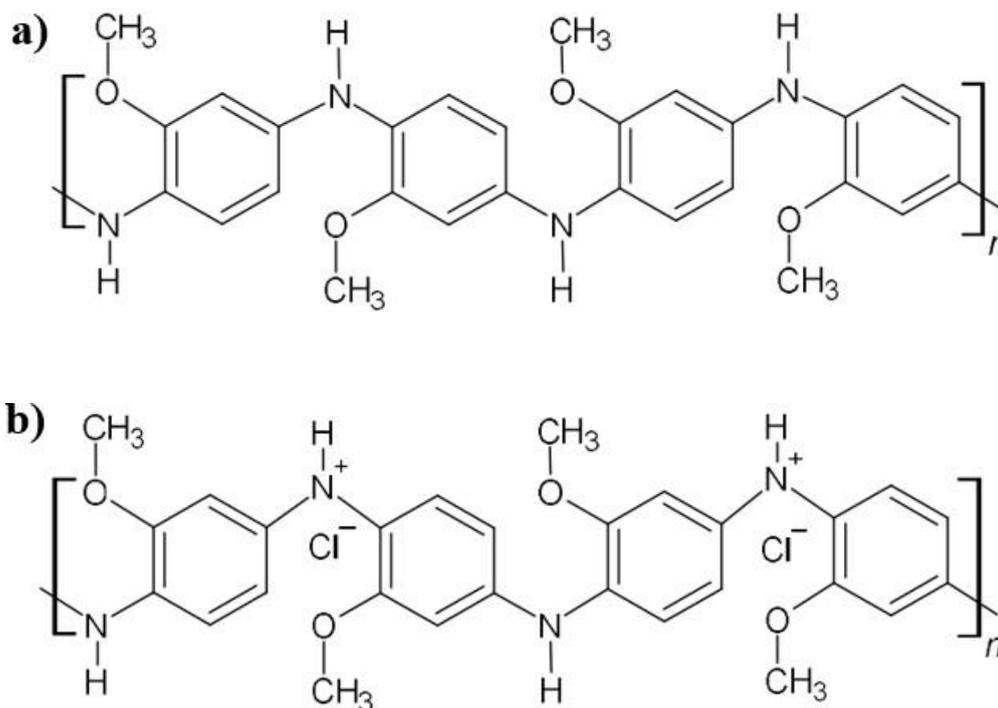
Para os SCEs reforçados com cargas ativas, ambos os mecanismos de condução estão presentes e promovem grandes efeitos sinérgicos. Além disso, os grupos ácidos presentes na superfície das cargas cerâmicas apresentam alta afinidade com ânions, ajudando no espalhamento dos sais de lítio na estrutura do eletrólito, o que resulta em uma maior concentração de íons de lítio livres para promover o transporte iônico. Ainda com relação às cargas cerâmicas, essas apresentam em sua superfície numerosas lacunas, devido ao seu caráter poroso, permitindo que os íons de lítio saltem por entre essas vacâncias e promovam um percurso de mobilidade mais rápido em relação aos PEs. [10]

3.6. Poli(o-metoxianilina) – POMA

A poli(o-metoxianilina) conhecida como POMA é um polímero derivado da polianilina (PANI), tendo como diferença estrutural a presença de um radical metoxi (-OCH₃) na posição orto dos anéis de anilina. A POMA pode ser obtida em diferentes estados de oxidação como leucoesmeraldina, pernigranilina e esmeraldina. Este último, além de ser o mais utilizado, pode ser encontrado em sua forma básica (EB-POMA, não condutora elétrica) ou na forma de sal (ES-POMA, condutora elétrica) (Figura 6 a) e b)). [7,14,15]

A ES-POMA pode ser solúvel tanto em meios ácidos quanto orgânicos, o que por sua vez, possibilita este material ser conformado em diferentes tipos de substratos, garantindo a sua aplicação em diferentes estruturas e dispositivos. [19,28]

Figura 6 - Estrutura química do monômero de POMA na forma de esmeraldina: a) básica e b) sal.



Fonte: Adaptado de EIRAS, C., *et al.* [15]

O mecanismo para a realização de dopagem da ES-POMA é atrelado à natureza do ácido dopante e, os doadores de elétrons presentes ao longo da sua estrutura, sobretudo ao longo dos anéis aromáticos, influenciam em modificações no formato desse polímero. Estudos realizando a dopagem da POMA com diferentes contra íons, entre eles: H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄ e HCl, demonstraram excelente condutividade iônica para a dopagem com HCl, assim como uma boa estabilidade térmica para a dopagem da ES-POMA com H₃PO₄. [19,28]

Desse modo, a POMA no formato de sal vem sendo aplicada em algumas pesquisas como polímero condutor elétrico e apresentando resultados muito promissores. Em estudos já realizados, a POMA apresentou valores de condutividade elétrica na ordem de 6×10^{-2} S/cm⁻¹ quando aplicada como copolímero na proporção de 93% de POMA e 7% de PANI. Essa condição indica o grande potencial que esse polímero possui para ser aplicado, tanto como PEs, quanto como matriz para SCEs. [7,9]

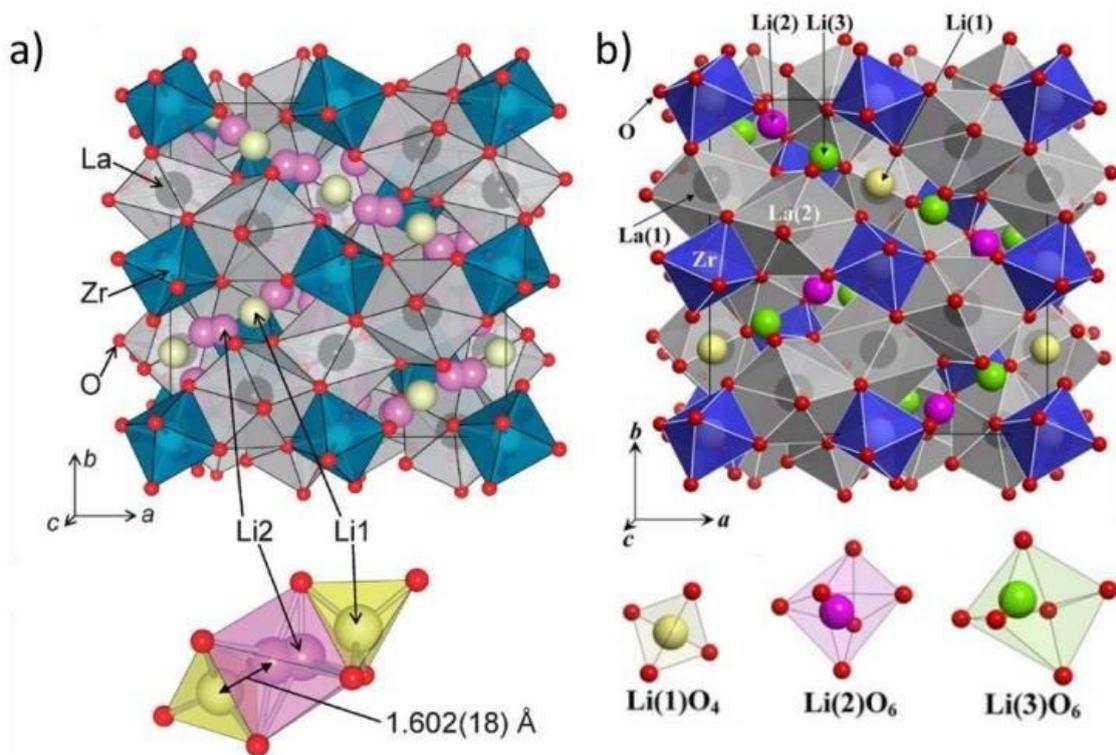
A partir das características apresentadas, sobretudo na questão de condutividade iônica, A ES-POMA dopada com HCl foi a matriz polimérica escolhida para a produção dos compósitos do presente estudo.

3.7. LLZOs

Dentre os ICEs comumente utilizados como eletrólitos sólidos, os óxidos metálicos de lítio com estrutura de granada têm despertado grande interesse, visto que apresentam alta condutividade iônica, estabilidade eletroquímica, compatibilidade com materiais metálicos anódicos e uma ampla janela de potencial eletroquímico. Um dos compostos com a estrutura mencionada mais importantes é o $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), também conhecido como zirconato de Li-La, e seus derivados. [8,16,17,40],

Existem basicamente duas fases estruturais para o LLZO. A primeira é a fase tetragonal, a qual possui baixa condutividade para os íons de lítio e é estável a temperatura ambiente. A segunda fase possui uma estrutura cúbica, que apresenta maior condutividade para esses mesmos íons e apresenta estabilidade em elevadas temperaturas (Figura 7). A fase tetragonal do LLZO não é muito interessante para aplicações eletrolíticas por conta do seu baixo potencial de condutividade iônico, porém essa fase pode ser transformada na fase cúbica quando o material passa por tratamentos térmicos com temperaturas superiores a 1200 °C. Entretanto, uma simples sinterização é um desafio para esse material, uma vez que altas temperaturas (entre 1200 e 1300 °C) implicam na volatilização do Li presente na estrutura do LLZO e na formação de fases impuras. Dessa forma, a síntese e tratamentos térmicos em baixas temperaturas são ideais para a obtenção da fase cúbica do zirconato de Li-La. [11,16,17,18,40]

Figura 7 - Estrutura cristalina da fase (a) cúbica (b) tetragonal do LLZO incluindo sítios coordenados de Li^+ com íons O^- .



Fonte: RAWLENCE, M. [11]

Um dos compostos derivados do $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ é o $\text{Li}_{6.95}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, também conhecido como LLZO-SM, resultado de uma co-dopagem com Estrôncio (Sr) e Magnésio (Mg). A inserção de íons de Sr e Mg na estrutura em granada do LLZO é benéfica para o material e possibilita melhorias na condutividade iônica. Isso porque a inserção desses íons gera uma maior estabilidade na fase cúbica por meio da formação de sítios vagos, substituindo íons Li^+ por Mg^{2+} , além de também gerar a expansão da rede cristalina do material, promovida pela substituição de íons La^{3+} por Sr^{2+} . [18,40]

A grande maioria dos compostos que apresentam estrutura em granada, especificamente os compostos de LLZO, apresentam fases policristalinas, logo os contornos de grãos presentes no material acabam por desempenhar um importante papel na condutividade iônica e elétrica. Apesar disso, os estudos desenvolvidos a respeito da inserção de dopantes na estrutura do LLZO, sobretudo nos contornos de grão, limitam o entendimento e compreensão da influência de cátions supervalentes (agentes dopantes) no desempenho dos eletrólitos sólidos a base de LLZO. [18,40,42]

Estudos recentes mostraram que o LLZO-SM apresentou uma condutividade iônica na ordem de $1,4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^{-1}$ e quando aplicado como SCEs (LLZO-PPC- LiClO_4) o compósito apresentou uma condutividade na ordem de $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$, reforçando a ótima propriedade de condução iônica que esse material possui. [18]

Dessa forma, a partir das principais características encontradas na literatura, destacando-se a alta condução iônica e estabilidade térmica, o material cerâmico à base de LLZO codopado com Sr e Mg foi selecionado para constituir os materiais compósitos a serem estudados neste trabalho. [18,40,42]

4. Materiais e métodos

Nesta seção serão descritos os materiais e métodos adotados nas sínteses e caracterizações realizadas durante o estudo para a obtenção e avaliação dos materiais e amostras produzidas.

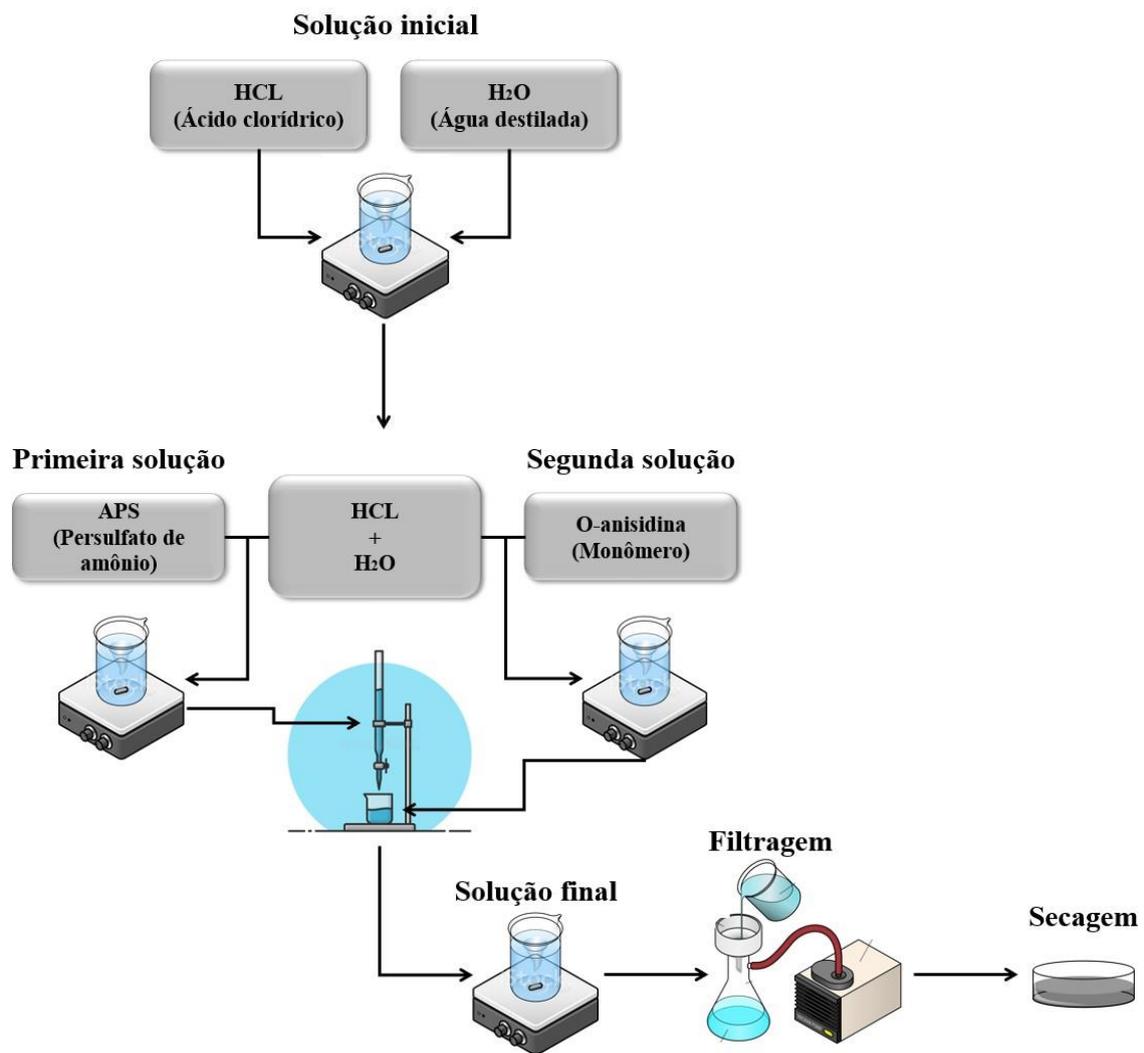
4.1. Obtenção da Poli(o-metoxianilina) – POMA

Para a síntese da POMA, foram preparadas duas soluções a partir de uma solução inicial, a qual consistiu na mistura de 84 ml de ácido clorídrico (HCl) em 916 ml de água destilada ($H_2O_{dest.}$) em um agitador magnético, sem aquecimento.

No preparo da primeira solução, foram pesados $11,6 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ de persulfato de amônio (APS) e adicionada essa quantidade em 200 ml da solução inicial (HCl + $H_2O_{dest.}$) a 2,0 M, sendo essa mistura agitada por 10 min. sem aquecimento, para promover a solubilização do APS.

Na preparação da segunda solução, foram misturados em agitador magnético por 10 min sem aquecimento, 300 ml da solução inicial de HCl + $H_2O_{dest.}$ e 28 ml do monômero de o-anisidina.

Após a preparação de ambas as soluções, a primeira solução foi gotejada lentamente na segunda, enquanto esta última permanecia sob agitação magnética constante em baixa rotação. A solução final obtida foi agitada por mais 3 horas e, em seguida, foi filtrada com auxílio de uma bomba de vácuo e seca em temperatura ambiente por aproximadamente 48 horas, obtendo-se a POMA em pó. A Figura 8 apresenta o fluxograma para a produção da POMA e a Figura 9 demonstra a POMA obtida em formato de pó.

Figura 8 - Fluxograma ilustrativo da síntese da POMA.

Fonte: Próprio Autor, 2023

Figura 9 - POMA sintetizada com HCl em formato de pó.



Fonte: Próprio Autor, 2023

4.2. Obtenção do LLZO-SM

O LLZO-SM utilizado para síntese e produção dos compósitos requeridos foi doado pela Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP. O LLZO-SM usado neste trabalho foi dopado com Estrôncio (Sr) e Magnésio (Mg) (LLZO-SM), apresenta a seguinte estequiometria: $\text{Li}_{6,95}\text{Mg}_{0,15}\text{La}_{2,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Figura 10).

Figura 10 - LLZO-SM em formato de pó.



Fonte: Próprio Autor, 2023

4.3. Síntese das amostras

Para a homogeneização do LLZO-SM, da POMA e dos compósitos de LLZO-SM/POMA a metodologia de síntese adotada foi a rota sonoquímica, onde inicialmente foram realizadas as pesagens dos materiais nas proporções previamente definidas (Tabela 1).

As proporções adotadas foram definidas visando a inserção do material polimérico trabalhado (POMA) na matriz de material cerâmico (LLZO-SM) com o objetivo de melhorar a condutividade dos compósitos formados.

Tabela 1 - Proporção dos materiais utilizados na síntese das amostras em formato de pó.

| AMOSTRA | POMA (%) | LLZO-SM (%) |
|----------------|-----------------|--------------------|
| A1 | 0% | 100% |
| A2 | 1% | 99% |
| A3 | 5% | 95% |
| A4 | 20% | 80% |
| A5 | 50% | 50% |
| A6 | 100% | 0% |

Fonte: Próprio Autor, 2024

Após as medições de massa, as quantidades de POMA das amostras A2 à A6 e a quantidade de LLZO-SM da amostra A1 foram colocadas em béqueres identificados, sendo adicionados 3 ml de água destilada em cada um para promover a primeira etapa de homogeneização dos materiais pelo método sonoquímico. Em seguida, as amostras foram levadas para um banho ultrassônico onde permaneceram em sonicação por 10 minutos, a uma frequência de 40 KHz sob uma temperatura de 50 °C (Figura 11).

Finalizada a primeira etapa de homogeneização, foram adicionadas as respectivas quantidades de LLZO-SM nas amostras A2 a A5, as quais foram novamente levadas à cuba ultrassônica juntamente com as amostras A1 e A6 e passaram por uma nova etapa de sonicação utilizando os mesmos parâmetros da primeira etapa realizada (Figura 12).

Figura 11 - Primeira etapa de homogeneização das amostras.



Fonte: Próprio Autor, 2024

Figura 12 - Segunda etapa de homogeneização das amostras com as respectivas quantidades de LLZO-SM adicionadas.



Fonte: Próprio Autor, 2024

Logo após a homogeneização dos materiais, os mesmos foram depositados em placas de petri e submetidos à secagem em estufa a 50 °C até atingirem massa constante (Figura 13). Os materiais finais obtidos estavam em formato

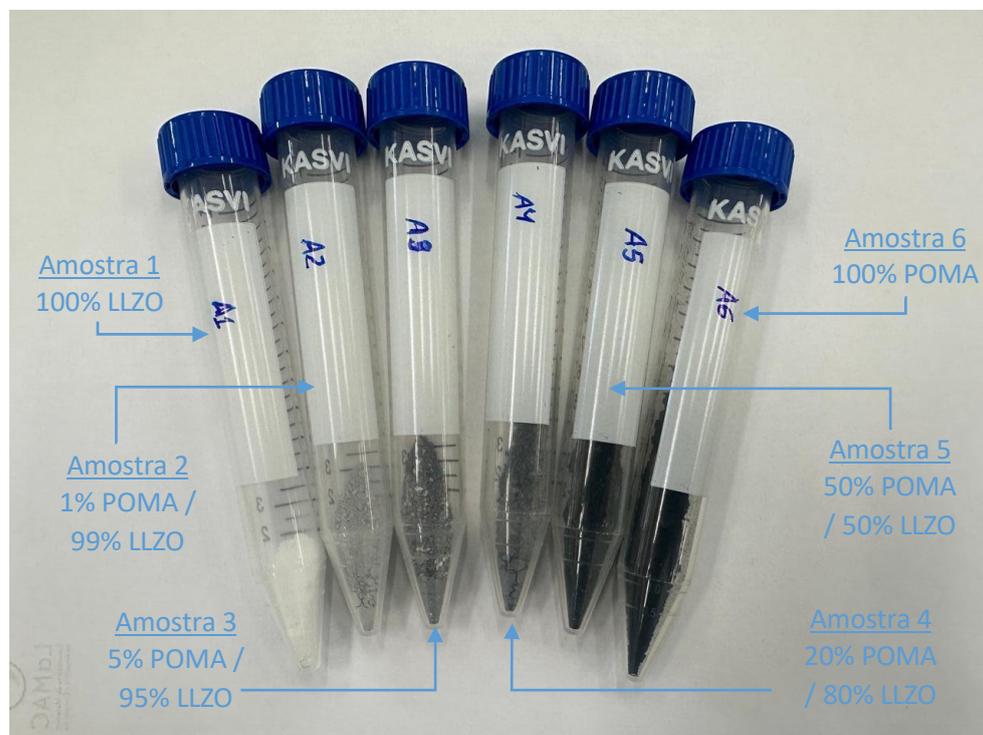
particulado e foram depositados em tubos de ensaio para posterior conformação (Figura 14). Uma fração dos materiais sintetizados foi destinada ainda em formato de pó para as caracterizações estruturais, térmicas e morfológicas realizadas. O fluxograma da Figura 15 apresenta todas as etapas de síntese até a obtenção das amostras em formato de pó.

Figura 13 - Secagem dos materiais sintetizados.



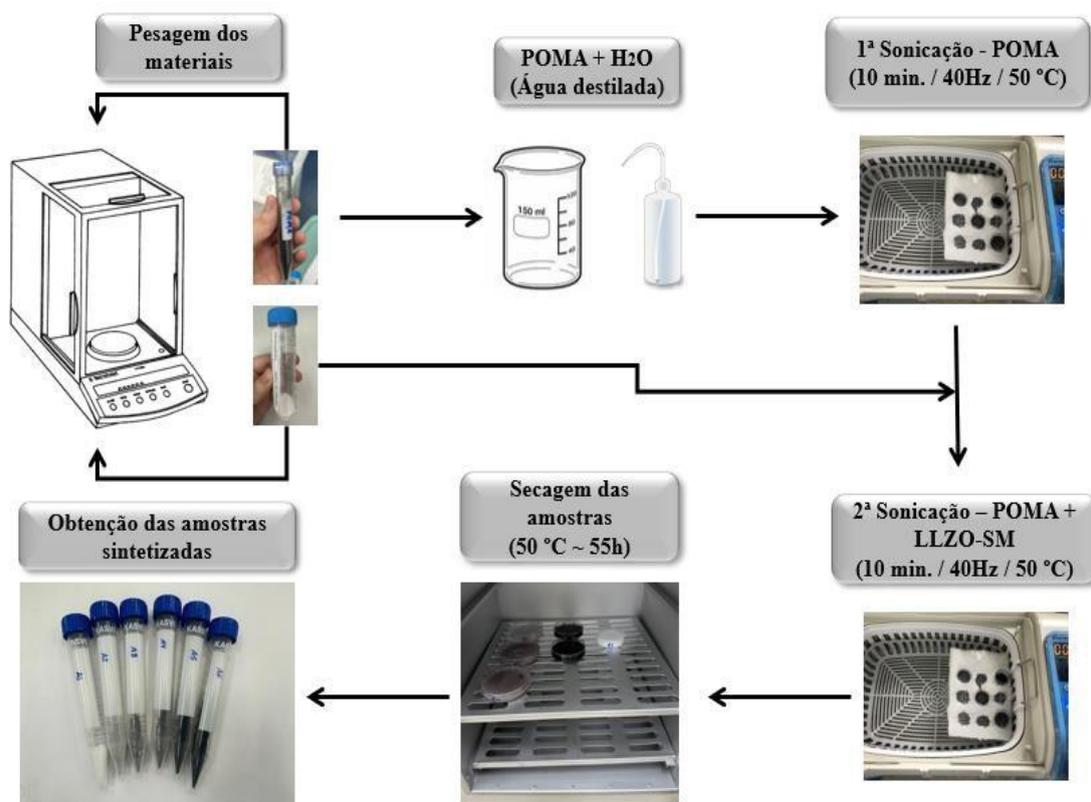
Fonte: Próprio Autor, 2024

Figura 14 - Materiais obtidos após a secagem.



Fonte: Próprio Autor, 2024

Figura 15 - Fluxograma de síntese das amostras.



Fonte: Próprio Autor, 2024

4.4. Produção dos corpos de prova POMA/LLZO-SM

Depois das etapas de homogeneização e obtenção dos materiais particulados, uma fração dos pós obtidos foi destinada para as caracterizações estruturais, térmicas e morfológicas e a outra foi destinada para a produção de corpos de prova (CP's), os quais seriam posteriormente caracterizados eletricamente. Sendo assim, foi realizada a formação dos corpos de prova em formato de pastilhas cilíndricas medindo 1 cm de diâmetro. A massa predeterminada utilizada para a formação dos corpos de prova foi de 0,6 g. Nesta etapa foram produzidos 6 corpos de prova correspondendo às 6 amostras homogeneizadas, sendo mantidas as mesmas proporções previamente estabelecidas, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Proporção dos materiais utilizados na formação dos corpos de prova.

| AMOSTRA | POMA (%) | LLZO-SM (%) |
|---------|----------|-------------|
| CP1 | 0 | 100% |
| CP2 | 1% | 99% |
| CP3 | 5% | 95% |
| CP4 | 20% | 80% |
| CP5 | 50% | 50% |
| CP6 | 100% | 0% |

Fonte: Próprio Autor, 2024

Para isso, as amostras de 1 a 6 foram depositadas em um molde metálico cilíndrico e compactadas em uma prensa hidráulica, sendo imposta uma pressão de 5 ton. durante 15 minutos (Figura 16). Após a compactação, as pastilhas formadas (Figura 17) foram retiradas dos moldes para seguirem para as caracterizações elétricas de Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC). A Figura 18 apresenta o fluxo de preparação para a formação das pastilhas. Vale ressaltar que os corpos de prova não passaram por nenhum tratamento térmico posterior.

Figura 16 - Prensagem dos materiais para formação das pastilhas.



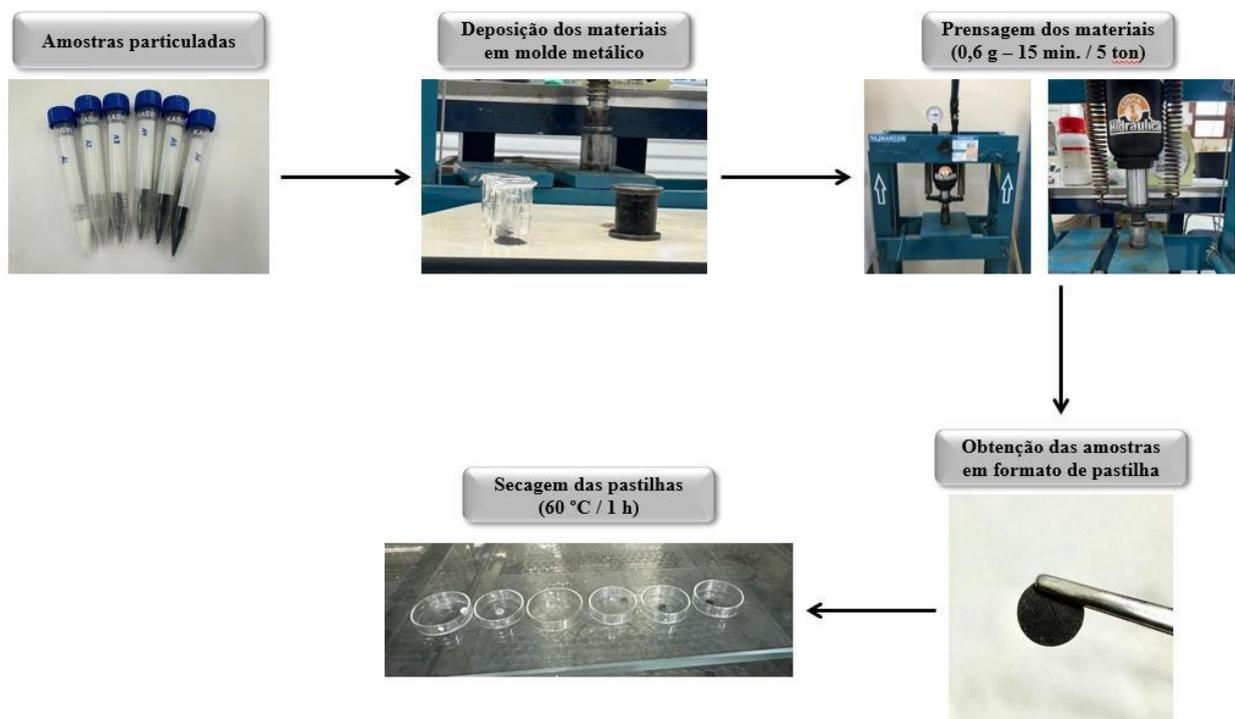
Fonte: Próprio Autor, 2024

Figura 17 - Pastilha do compósito POMA/ LLZO-SM formada após etapa de compactação.



Fonte: Próprio Autor, 2024

Figura 18 - Fluxograma de produção dos corpos de prova POMA/LLZO-SM.



Fonte: Próprio Autor, 2024

4.5. Caracterizações

Nesta seção serão descritas as caracterizações estruturais, morfológicas, elétricas e térmicas realizadas durante o presente estudo.

4.5.1 Caracterização por Difração de Raios X - DRX

Os difratogramas de Raios-X obtidos para as 6 amostras analisadas foram gerados em um equipamento difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-7000 (Figura 19), operando com radiação de cobre ($K\alpha = 1,5606 \text{ \AA}$), tensão de 30kV, corrente de 10mA e varredura do ângulo de difração 2θ de 5° a 100° . As amostras analisadas por essa técnica de caracterização estavam em formato de pó (amostras A1 a A6).

Através dessa técnica de caracterização microestrutural foi possível realizar a identificação dos picos de difração dos materiais analisados e comparar as características cristalinas e amorfas das amostras, relacionando essas informações com as demais propriedades encontradas nos materiais formados.

Figura 19 - Equipamento Difratômetro de Raios-X utilizado na caracterização dos materiais pela técnica de DRX.



Fonte: Próprio Autor, 2024

4.5.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento da marca Agilent, modelo Cary 630FTIR (Figura 20), com módulo de ATR (Reflectância Total Atenuada), operando na faixa de varredura entre 650 a 4000 cm^{-1} com resolução de 8 cm^{-1} . As amostras analisadas por essa técnica de caracterização estavam em formato de pó (amostras A1 a A6).

Através dessa técnica de caracterização foi possível realizar a identificação das bandas de vibração moleculares presentes nos materiais formados e comparar as características das amostras analisadas entre si.

Figura 20 - Equipamento Espectrômetro de Infravermelho utilizado na caracterização dos materiais pela técnica de FTIR.



Fonte: Próprio Autor, 2024

4.5.3 Caracterização por Termogravimetria - TGA

Na análise termogravimétrica, as medições foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50H (Figura 22), operado para cada uma das 6 amostras analisadas em uma taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com a faixa de temperatura indo de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 1000 $^{\circ}\text{C}$, com fluxo de nitrogênio de 30 ml/min. As amostras analisadas por essa técnica de caracterização estavam em formato de pó (amostras A1 a A6).

A partir das análises de TGA, pôde-se observar a estabilidade térmica das amostras ensaiadas através da temperatura de decomposição revelada nos gráficos obtidos, bem como as frações de perda de massa das amostras

analisadas. Ademais, essa técnica de caracterização térmica também apresentou informações importantes sobre a interação da POMA e LLZO-SM, além de apresentar as temperaturas de degradação dos materiais estudados.

Figura 21 - Equipamento Analisador Termogravimétrico utilizado na caracterização dos materiais pela técnica TGA.



Fonte: Próprio Autor, 2024

4.5.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas nas 6 amostras produzidas utilizando um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-IT500HR (Figura 23). As imagens foram obtidas utilizando como parâmetros: tensões entre 10 e 15 kV, contagem de pontos padrão de 25 (Std-PC 25.00) e magnificação de imagem de 10.000 vezes. As amostras analisadas por essa técnica de caracterização estavam em formato de pó e não continham recobrimento (amostras A1 a A6).

Por meio das análises de MEV foi possível determinar, a partir de informações detalhadas das imagens obtidas, a morfologia da superfície das amostras e relacionar os resultados obtidos com as demais caracterizações

realizadas para entender o comportamento das principais propriedades apresentadas pelos materiais investigados. Além disso, as imagens geradas pela microscopia eletrônica de varredura contribuem para o entendimento dos mecanismos de condutividade que podem estar presentes nos materiais formados.

Figura 22 - Equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado na caracterização dos materiais pela técnica MEV.



Fonte: Próprio Autor, 2024

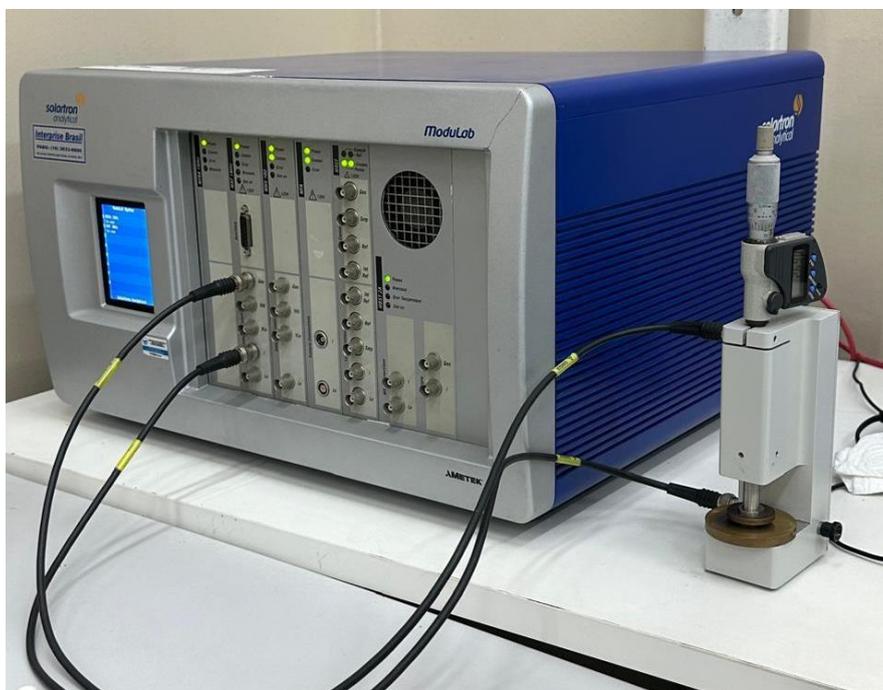
4.5.5 Caracterização por Espectroscopia de Impedância Complexa - EIC

Na caracterização por EIC, foram medidos os corpos de prova previamente preparados em formato de pastilhas com 1 cm de diâmetro e 0,6 g de massa. O equipamento utilizado para as medidas de impedância foi um impedancímetro, modelo Solartron 1260 da marca Analytical Ametek Instrument (Figura 21). Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente (25 °C) utilizando um potencial de 500 mV em uma faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz. É importante ressaltar que as pastilhas produzidas foram apenas compactadas e não foram

submetidas a nenhum tratamento térmico ou sinterização devido à baixa temperatura de degradação do componente polimérico inserido nas amostras.

Com as medidas de impedância foi possível identificar a condutividade elétrica apresentada pelas amostras sintetizadas e relacionar a influência dos teores de POMA incorporados à matriz de LLZO-SM com o comportamento elétrico dos materiais estudados, além de ser possível identificar as proporções ótimas de POMA / LLZO-SM que contribuem para um melhor desempenho dos materiais para a aplicação proposta.

Figura 23 - Equipamento Analisador de Impedância utilizado na caracterização dos materiais pela técnica EIC.



Fonte: Próprio Autor, 2024

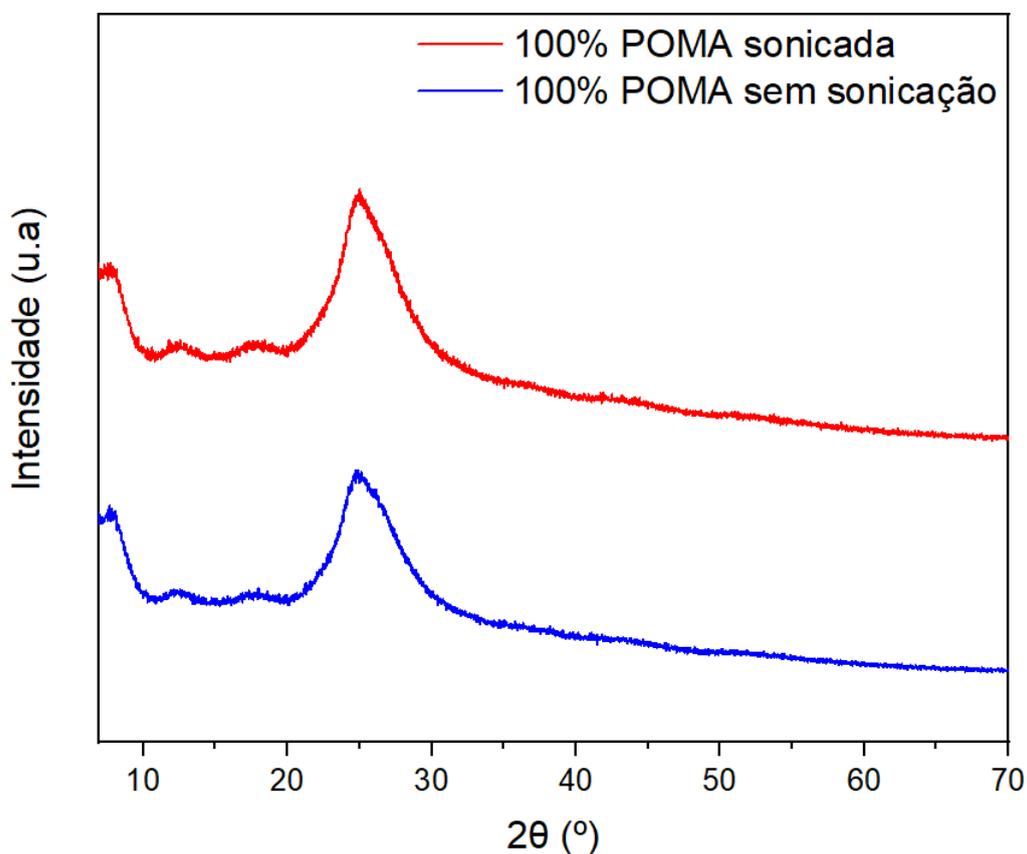
5. Resultados e discussões

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações e análises realizadas.

5.1. Difração de Raios X - DRX

O primeiro objetivo das análises de DRX era verificar uma possível influência da etapa de sonicação na estrutura dos materiais polimérico e cerâmico utilizados na formação dos compósitos. Dessa forma, primeiramente foram comparados os padrões de DRX das amostras de POMA sonicada e não sonicada (Figura 24).

Figura 24 - Difratoograma das amostras de POMA com e sem sonicação.



Fonte: Próprio Autor, 2023

Para as amostras analisadas, os picos de difração característicos da POMA aparecem em duas regiões angulares, sendo a primeira em $2\theta = 7^\circ$ e a segunda entre $2\theta = 22^\circ$ e 30° . Para a primeira região angular mencionada, os picos observados podem ser relacionados ao alinhamento das cadeias poliméricas

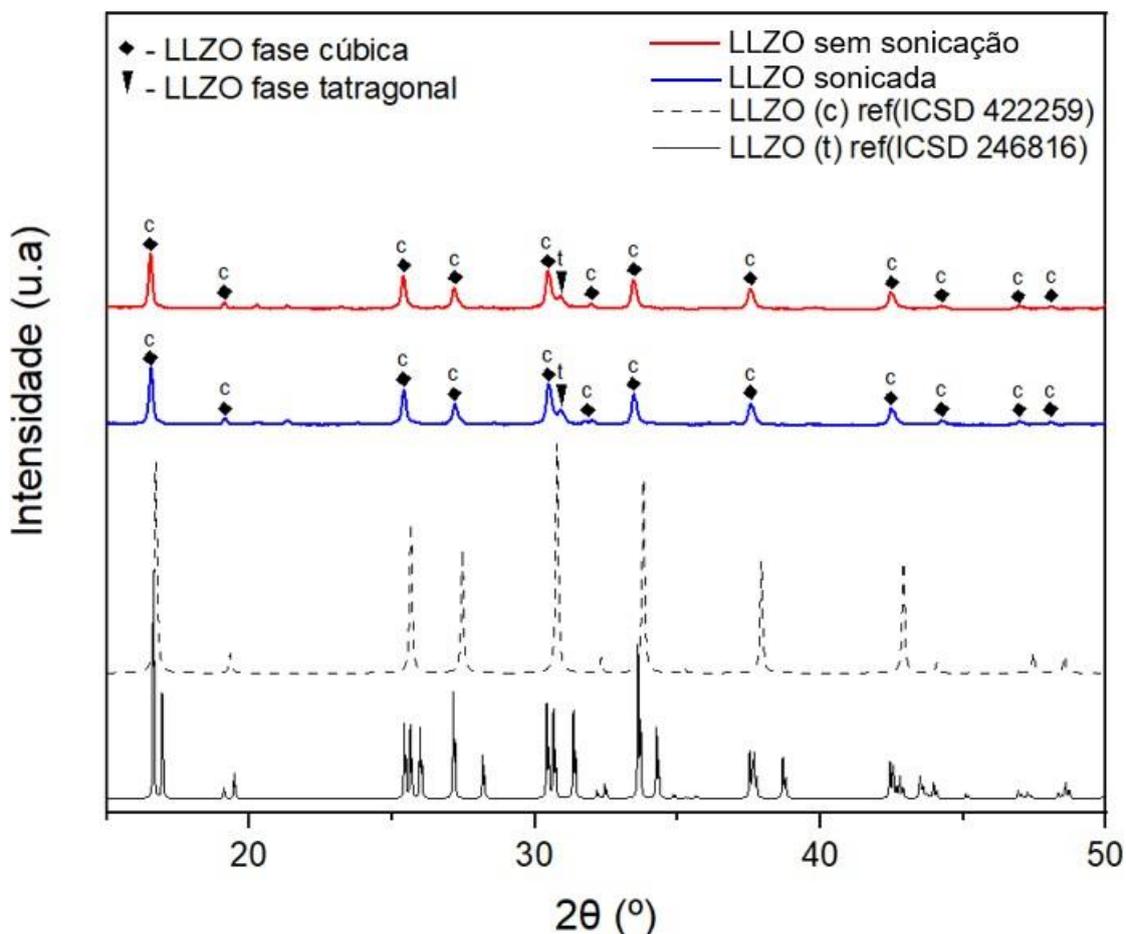
contendo os íons OH^- ou íons de Cl^- , tendo em vista que o HCl foi utilizado como ácido dopante na síntese da POMA. [28]

Já o segundo pico de difração apresenta um alargamento mais acentuado formado por várias reflexões e que está relacionado com a cristalinidade, tamanho de cristalito do polímero, além das reflexões dos anéis benzênicos presentes. [7,14,28] Os padrões de DRX identificados nas duas amostras são na verdade um efeito de alinhamento na cadeia polimérica da POMA, promovendo um arranjo cristalino em parte da estrutura do material. [14,19] O padrão de difração encontrado para a POMA também é reportado em alguns trabalhos e estudos referente a este polímero. BIONDO, *et al.* (2020) e SANCHES, *et al.* (2020), obtiveram padrões de difração para a POMA muito similares com o encontrado para o presente estudo, com regiões angulares coincidentes, as quais podem sofrer leves alterações dependendo da natureza do ácido dopante e do tempo de síntese adotado para o polímero. [14,19]

A princípio, não foram identificadas mudanças entre os difratogramas gerados para ambas as amostras de POMA analisadas, indicando que o tempo de sonicação adotado (10 min.), não trouxe modificações estruturais significativas para o polímero.

Em seguida foi a vez de comparar os padrões de DRX do LLZO-SM com e sem síntese por sonoquímica (Figura 25). Assim como para a POMA, a análise teve o intuito de identificar a influência da etapa de sonicação na microestrutura do material cerâmico.

Figura 25 - Difratograma das amostras de LLZO-SM com e sem sonicação.



Fonte: Próprio Autor, 2023

Os difratogramas obtidos para ambas as amostras de LLZO-SM, apresentaram picos de difração similares entre si e também em consonância com a ficha cristalográfica obtida da base de dados ICSD 422259, a qual apresenta a fase cúbica para o LLZO. Essa fase cúbica do material é naturalmente instável e a substituição de cátions pode promover a sua estabilidade através da formação de vacâncias na estrutura do LLZO-SM pela substituição dos íons de Li^+ pelos de Mg^{2+} . Além disso, é possível alcançar um aumento da condutividade iônica do LLZO-SM através da expansão da rede cristalina a partir da substituição de íons La^{3+} por Sr^{2+} . [16,18,21]

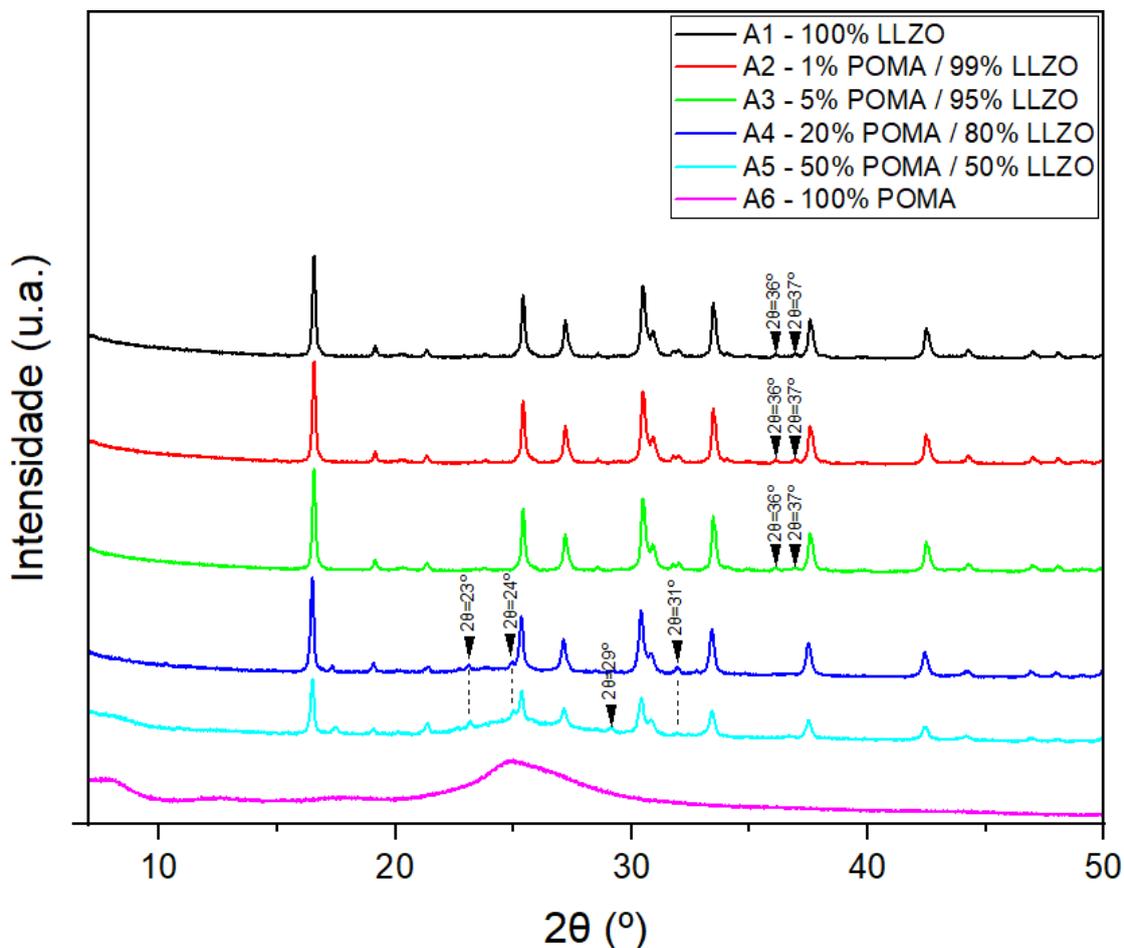
Para as amostras ensaiadas, observa-se em $2\theta = 31^\circ$ um pequeno “pico de ombro”, relacionado a fase tetragonal que o LLZO-SM também pode apresentar (ICSD 246816). Isso indica que uma pequena porção da fase tetragonal do zirconato ainda está presente junto a fase cúbica do material. Dessa forma as

amostras de LLZO-SM apresentam duas fases cristalinas, indicadas por uma fase cúbica predominante e pela fase tetragonal residual, onde a predominância da fase cúbica também pode ser relacionada as substituições dos íons de Li e La pelos íons de Sr e Mg. [16,18,21]

A similaridade entre os difratogramas das amostras de LLZO-SM com e sem síntese, indica novamente que o tempo estabelecido e aplicado no método sonoquímico não possibilitou que alterações significativas fossem observadas na estrutura do material, sugerindo que o mesmo promoveu apenas a homogeneização dos materiais.

A partir de então foi realizada a caracterização por DRX nos materiais compósitos formados (Figura 26). A análise buscou relacionar os difratogramas gerados e verificar a influência da adição de LLZO-SM na estrutura da POMA

Figura 26 - Difratogramas comparativos dos compósitos de LLZO-SM e POMA nas proporções definidas.



Fonte: Próprio Autor, 2024

Na análise comparativa para os difratogramas gerados, observa-se que as 6 amostras analisadas apresentam um comportamento padrão quando são adicionados os teores de POMA na estrutura do material cerâmico, com os picos de difração característicos do LLZO-SM apresentando leves alterações apenas para os compósitos contendo os maiores teores do polímero (amostras A4 e A5).

As amostras A2 e A3 contendo apenas 1% e 5% de POMA, respectivamente, apresentam regiões angulares praticamente idênticas à amostra A1 contendo 100% LLZO-SM, inclusive com relação à intensidade dos picos, indicando que a quantidade de polímero adicionada, não promoveu alterações significativas na estrutura do material cerâmico e não contribuiu para possíveis reordenamentos estruturais dos átomos, o que está diretamente relacionado com o baixo teor de material polimérico incorporado. Essa constatação é corroborada na literatura pelo trabalho de JIANG, *et al.* (2021), o qual desenvolveu estudo similar incorporando polímero (PVDF-HFP) em uma matriz de LLZO e observou que os picos característicos do material cerâmico foram conservados no difratograma, indicando que a incorporação do polímero não promoveu alterações na estrutura do LLZO. [05]

Já a amostra A4 contendo 20% de POMA adicionado à matriz de LLZO-SM, apresentou sutis modificações no difratograma em comparação com as duas amostras supracitadas. No espectro da amostra A4 são identificados picos de baixa intensidade em $2\theta = 23^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$, os quais não foram observados para as amostras A1 a A3. Esses picos podem estar relacionados principalmente com a presença de uma maior quantidade de POMA na estrutura do material, tendo em vista que estes surgiram na região angular cristalina característica da POMA ($2\theta = 22^\circ - 30^\circ$). Modificações estruturais presentes apenas quando empregadas maiores porcentagens de material polimérico, também foram observadas em outros estudos que abordaram a interação entre material cerâmico e o polímero POMA, os quais mencionam alterações relevantes na estrutura do compósito apenas para teores a partir de 35% em massa do polímero. [7,28]

Além da presença de novos picos, também foi observado que em $2\theta = 31^\circ$, a presença de um “pico duplo” de baixa intensidade característico das amostras com maior teor de LLZO-SM não é mais identificado sendo reduzido para um

pico singular, sugerindo que a incorporação de maiores quantidades de POMA na estrutura do LLZO-SM (a partir de 20% em peso), não permitem a observação tão clara da estrutura cristalina do material cerâmico, além de potencialmente ampliar a porção amorfa do compósito. Além disso, também foi notada a ausência de dois picos pertinentes das amostras com 0%, 1% e 5% de POMA incorporada ao LLZO-SM, os quais estão localizados para essas amostras em $2\theta = 36^\circ$ e $2\theta = 37^\circ$. Essa nova ausência presenciada no difratograma da amostra A4, reforça a indicação de que tais diferenças foram geradas pela presença da POMA em maior quantidade, a qual tende a reduzir a porção cristalina do compósito. Alguns estudos apontam a que este fato que pode colaborar positivamente para uma melhoria na condutividade elétrica da estrutura. [5,6,7,45]

Na amostra A5 contendo 50% POMA / 50% LLZO-SM, os picos relativos ao zirconato apresentam alterações mais visíveis, as quais estão diretamente relacionadas com o alto teor de POMA empregada na formulação do compósito. Assim como para a amostra A4, esta amostra conta com a presença de picos em $2\theta = 23^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$ e um novo pico também de baixa intensidade formado em $2\theta = 29^\circ$ foi encontrado. Em $2\theta = 31^\circ$ a presença do “pico duplo” característico das amostras com baixa concentração de POMA praticamente é extinguido para a amostra A5, bem como a ausência dos picos em $2\theta = 36^\circ$ e $2\theta = 37^\circ$, o que pode estar relacionado com o aumento da porção amorfa do compósito. [5,6]

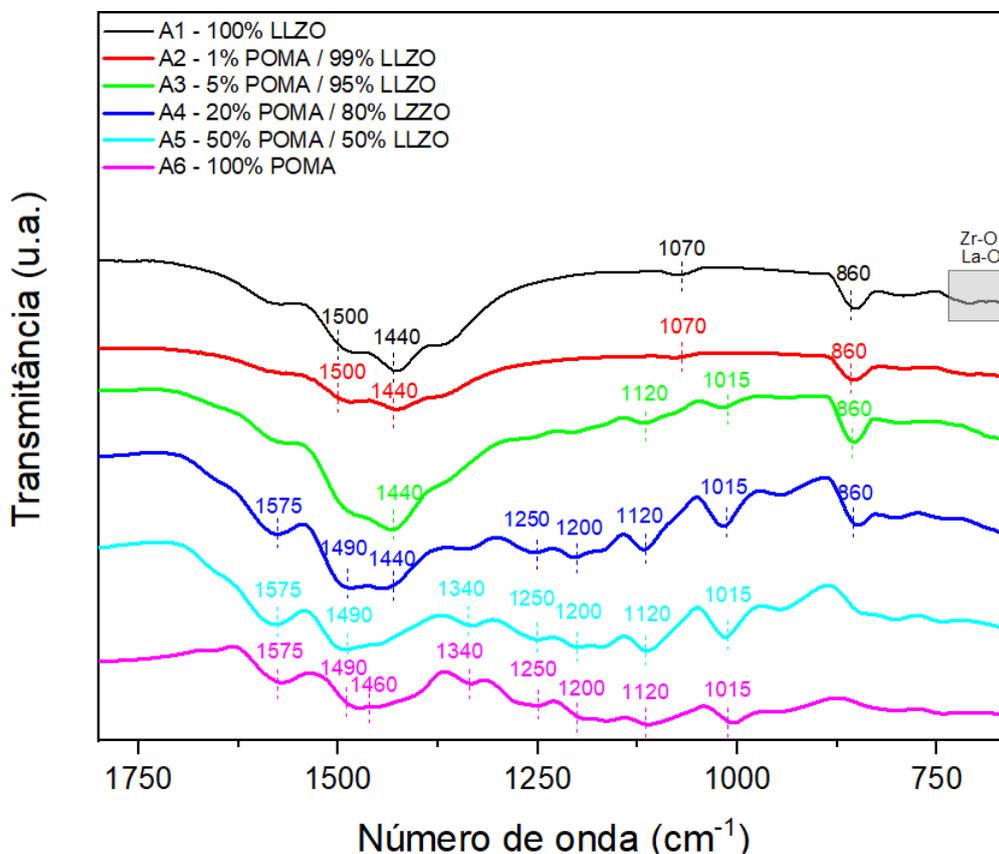
Outra notável diferença da amostra A5 em relação as amostras de compósitos anteriormente verificadas, é a diminuição da intensidade dos picos relacionados ao LLZO-SM, o que possivelmente indica uma diminuição da cristalinidade do material. [06] Em contrapartida, também foi percebido um desvio da linha de base do difratograma na região angular entre $2\theta = 22^\circ$ e 28° , coincidindo exatamente com a região do pico predominante da POMA observado na amostra A6, relacionado à porção cristalina do polímero e ligada diretamente às reflexões dos anéis benzênicos e tamanho de cristalito da POMA. [7,28] Tal condição sugere que, apesar da contração da intensidade dos picos observados, concentrações de POMA a partir de 50% em massa podem retornar o aumento da porção cristalina do compósito, o que pode trazer afetações na condutividade desta composição. [3,5]

Portanto, a partir das análises estruturais realizadas nas amostras A1 a A6, ficou evidente que a inserção de POMA na matriz de LLZO-SM promove modificações na disposição e arranjo atômico do material, culminando em modificações na estrutura do mesmo. Contudo, essas mudanças só são claramente percebidas quando os teores de POMA empregados partem de 20%, ressaltando que tais alterações estruturais podem impactar diretamente nas características de condutividade elétrica das amostras.

5.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

Para a análise de FTIR foram comparados os padrões de infravermelho dos materiais compósitos formados, além das amostras de POMA e LLZO-SM puras, todas sonicadas (Figura 27). De forma similar ao ocorrido para as caracterizações de DRX, as análises por FTIR buscaram relacionar os espectros gerados e verificar a influência da adição de POMA na estrutura do LLZO-SM.

Figura 27 - Espectro de FTIR comparativos entre as amostras A1 a A6 em formato de pó.



Fonte: Próprio Autor, 2024

Para a amostra A1 contendo 100% LLZO-SM, podem ser observadas 4 regiões principais de análise. As 3 primeiras são características do composto Li_2CO_3 utilizado na síntese do LLZO, correspondente ao alongamento da ligação C-O, ocorrendo em aproximadamente 1440 cm^{-1} (banda mais larga) e também por volta 860 cm^{-1} , além de ainda ser relacionada à leve banda de absorção presente por volta de 1070 cm^{-1} . As bandas de baixa intensidade refletidas abaixo de 750 cm^{-1} são referentes as bandas características da ligação Zr-O e de vibração das moléculas de La-O. [26,34]

No espectro gerado para a amostra A6 (100% POMA), são observadas as bandas correspondentes às ligações moleculares do polímero. As principais encontram-se em 1575 cm^{-1} ; 1490 cm^{-1} ; 1460 cm^{-1} ; 1340 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} , e estão relacionadas, respectivamente, às bandas de absorção das ligações N=Q=N (anéis quinonoides); aos modos de vibração das ligações N-B-N (anéis benzenoides); à deformação angular C-H do grupo $-\text{OCH}_3$, aos resíduos de APS (persulfato de amônia) e ao alongamento C-O-C de éter alquilarílico. As bandas presentes em 1200 cm^{-1} ; 1120 cm^{-1} e 1015 cm^{-1} são todas relacionadas ao anel de 1,4-benzeno substituído. [7,19,31]

A partir de então, foram analisadas as bandas presentes nos materiais compósitos formados. Observa-se inicialmente que as amostras apresentam perfis de infravermelho seguindo um padrão quando são adicionados os teores de POMA na estrutura do LLZO-SM, apresentando modificações nas bandas vibracionais.

Desta posta, é possível identificar que para a amostra A2 contendo 1% de POMA, as bandas relacionadas ao LLZO-SM continuam notoriamente presentes sem sofrer modificações perceptíveis, tendo a inserção da POMA pouca influência sobre os modos vibracionais do compósito. Comportamento semelhante foi relatado na literatura, quando inserido o mesmo teor percentual de POMA em matriz cerâmica, justificando que a mínima inserção do polímero não causa modificações estruturais perceptíveis no compósito. [7]

Quando analisada a amostra A3 com 5% de inserção de POMA, começam a ser percebidas pequenas mudanças estruturais no compósito, apesar de as bandas relativas ao LLZO-SM ainda estarem presentes no espectro observado (1440 cm^{-1} e 860 cm^{-1} e bandas abaixo dos 750 cm^{-1}). Em 1015 cm^{-1} e em 1120 cm^{-1} é notado o surgimento de bandas de absorção, as quais provavelmente

estão relacionadas com a presença do anel de 1,4-benzeno substituído, presente também na estrutura da POMA. [7,19] Ademais, é notada também a supressão da banda em 1070 cm^{-1} relacionada ao alongamento da ligação C-O do composto Li_2CO_3 . [34] Com essas verificações fica evidente que quantidades a partir de 5% em massa de POMA incorporada à matriz cerâmica, já são percebidas mudanças estruturais relevantes no compósito.

A partir da amostra A4 contendo 20% de POMA, as mudanças ficam mais evidentes e o espectro de FTIR gerado tende a ficar mais semelhante com o observado para a POMA. Isso porque as bandas relacionadas à absorção das ligações N=Q=N (1575 cm^{-1}), aos modos de vibração das ligações N-B-N (1490 cm^{-1}), ao alongamento C-O-C de éter alquilarílico (1250 cm^{-1}) e ao anel de 1,4-benzeno substituído (1200 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} e 1015 cm^{-1}) aparecem para essa amostra, ao passo que permanecem ainda as bandas 1440 cm^{-1} e aquelas abaixo de 750 cm^{-1} relacionadas à ligações C-O do material cerâmico e à ligação Zr-O e vibração das moléculas de La-O, respectivamente. [7,19,34] Nessa configuração é percebida a significativa modificação estrutural causada pela inserção de POMA na matriz do LLZO-SM, fator que pode estar atrelado a possíveis alterações de propriedades no material.

Para o compósito A5 contendo 50% POMA e 50% LLZO-SM, é identificada uma atuação ainda maior das bandas relacionadas ao material polimérico, as quais se apresentam com mais intensidade. Além disso, também é percebida a ausência da maioria das bandas de absorção relacionada ao LLZO-SM, exceto pelas bandas relacionadas às ligações Zr-O e La-O ainda presentes no espectro, mas que também aparecem suavizadas. Tal condição indica que elevados teores de POMA na matriz cerâmica provocam maiores mudanças na estrutura do material, estando essa condição de acordo com o reportado por SILVA, *et al.* (2021) quando também incorporou altos teores de POMA (35 e 50%) em matriz cerâmica ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). [7]

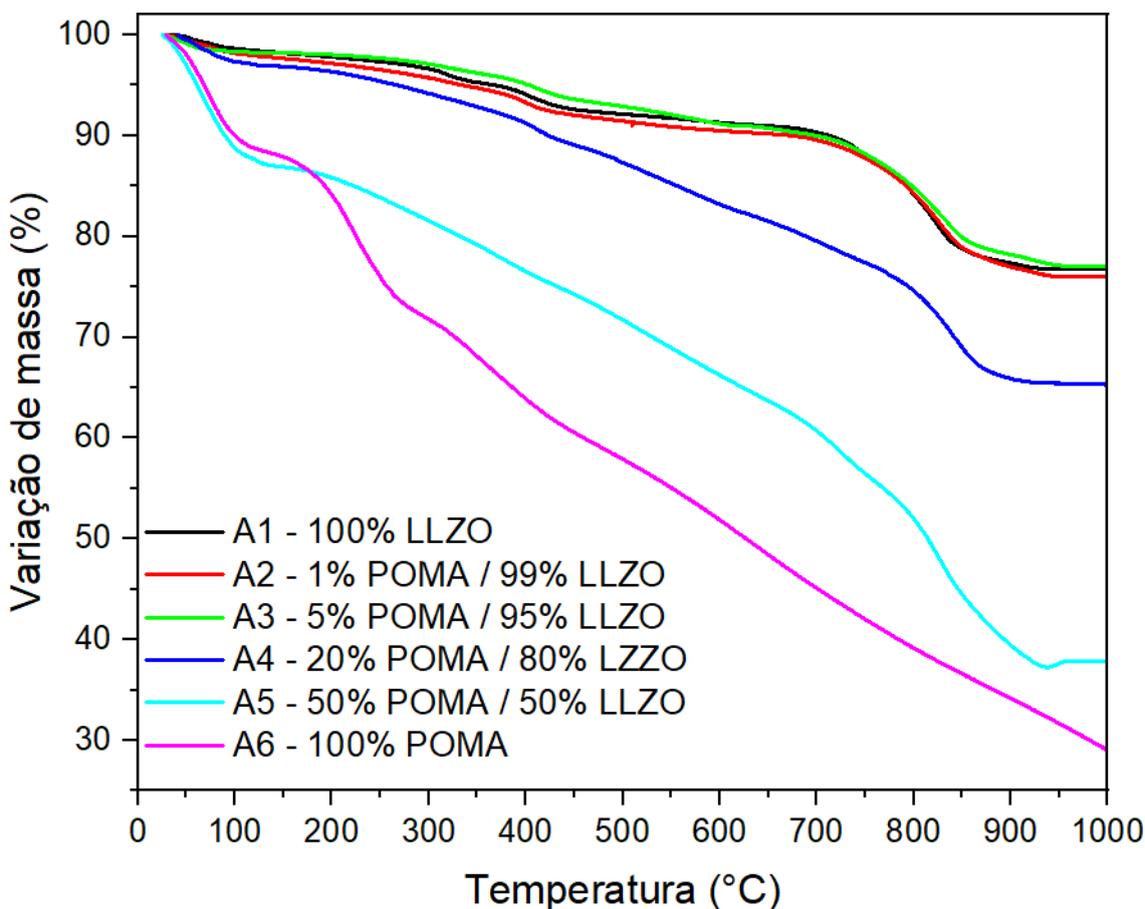
As modificações observadas diante das análises nos espectros de FTIR feitas nas amostras A1 a A6, corroboram os resultados também relatados nas caracterizações de DRX, onde o aumento gradativo de quantidades de POMA na matriz de LLZO-SM causa alterações estruturais nos compósitos, principalmente quando empregadas maiores quantidade do polímero. Tais

alterações estruturais podem gerar mudanças de propriedades desses materiais e viabilizar a sua aplicação como eletrólito de estado sólido.

5.3. Análise Termogravimétrica – TGA

Em vista de obter informações ac respeito da composição, diferenças entre os comportamentos e estabilidade térmicas das amostras analisadas, foram realizados os ensaios de TGA. Sendo assim, foram comparados os comportamentos térmicos das amostras A1 a A6 quando submetidas a variações de temperatura. A Figura 28 revela um panorama geral e comparativo de todas as amostras analisadas onde inicialmente pode-se perceber diferentes respostas para os materiais analisados.

Figura 28 - Curvas de TGA comparativas entre as amostras A1 a A6 em formato de pó.



Fonte: Próprio Autor, 2024

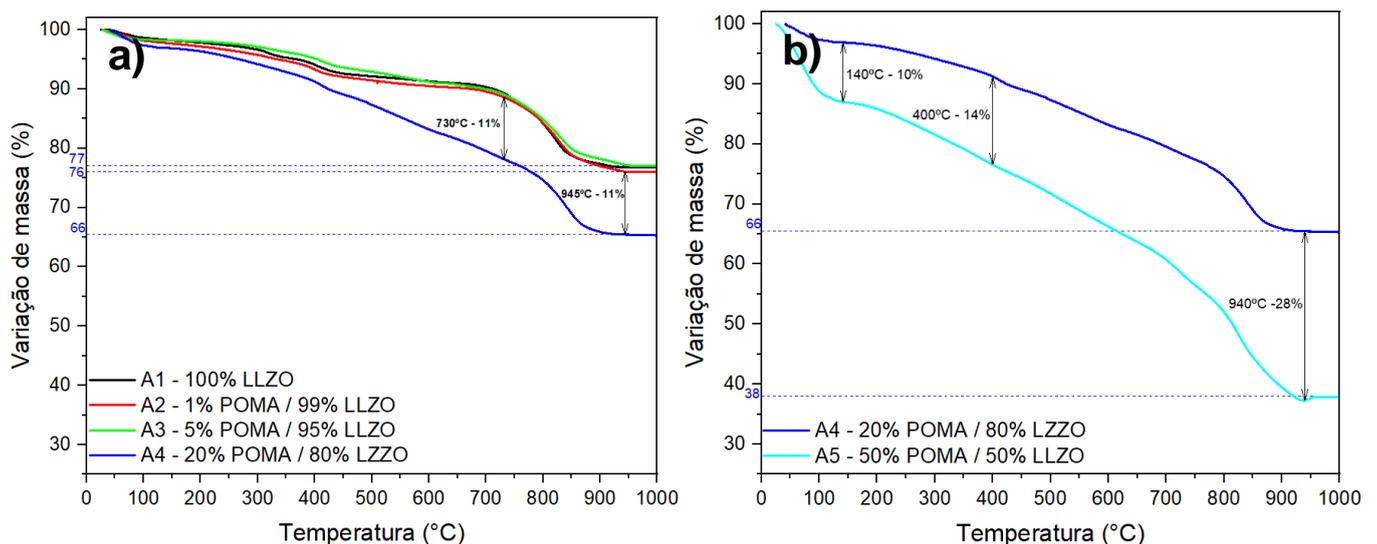
As amostras A1 composta apenas pelo LLZO-SM e as amostras A2 e A3 contendo 1% e 5% de POMA, respectivamente, apresentam um comportamento de variação de massa em função do aumento de temperatura bastante similar,

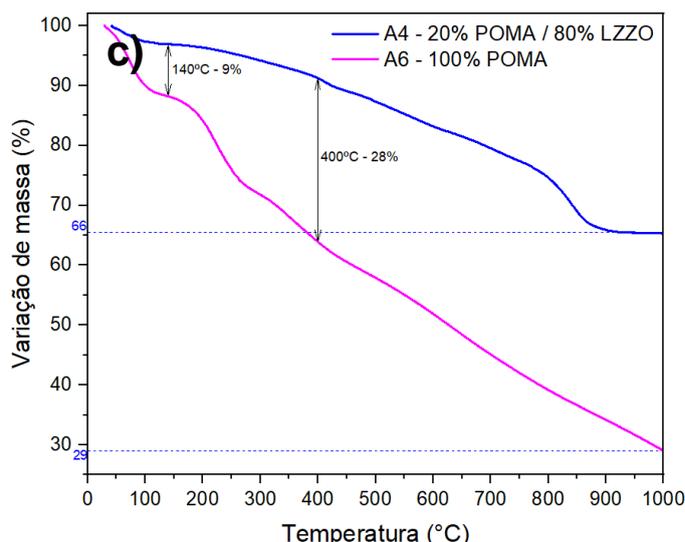
indicando que a incorporação de pequenas quantidades de POMA na matriz do material cerâmico, não exercem influência significativa na estabilidade térmica das amostras com esses teores de LLZO-SM/POMA.

A amostra A4 contendo 20% de POMA apresentou uma estabilidade térmica intermediária entre as amostras A1 a A3 e as amostras A5 e A6. Nela, foi possível perceber uma maior perda de massa em comparação com as primeiras amostras, o que está intimamente relacionado com o acréscimo no teor de material polimérico empregado na formulação do compósito.

Já as amostras A5 e A6, por apresentarem uma quantidade ainda maior de POMA em sua composição (com a amostra A6 sendo composta apenas pelo polímero mencionado), apresentaram uma degradação do compósito mais acentuada com o aumento da temperatura, o que influenciou diretamente na estabilidade térmica de ambas as amostras ensaiadas. Essa era uma condição já esperada, tendo em vista que os materiais poliméricos apresentam menor estabilidade térmica, menor resistência ao aumento de temperatura e menor ponto de fusão do que materiais cerâmicos. Com isso, a amostra A6 apresentou a maior perda de massa dentre todas as amostras analisadas.

Figura 29 - Curvas de TGA comparativas entre as amostras: a) A1 a A4, b) A4 e A5 e c) A4 e A6.





Fonte: Próprio Autor, 2024

Analisando de forma mais detalhada o comportamento de todas as amostras, foram descritas as informações encontradas com base no comportamento de cada uma destas.

Para as amostras A1 a A3 (Figura 29 a)), quando a temperatura atinge 100°C acontece uma mínima perda de massa de aproximadamente 2%, relacionada à evaporação de umidade remanescente na estrutura do material. [19,29,30,31,32] De 100 °C até aproximadamente 400 °C as três amostras citadas apresentam novamente pequenas percas de massa, por volta de 5% a 7% da massa inicial, as quais estão atreladas principalmente a decomposição de porções residuais de moléculas de água presentes na estrutura dos materiais. Para as amostras A2 e A3 essa perda de massa também pode ser relacionada ao início da degradação das cadeias poliméricas da POMA e também à liberação de íons de cloro provenientes do ácido clorídrico (HCl) empregado na síntese do polímero. Tais condições indicam que nessa faixa de temperatura, além das 3 amostras se manterem termicamente estáveis, a perda de massa não é tão significativa. [29,31,32,33]

A partir de 400 °C até atingirem por volta de 730 °C, as três primeiras amostras apresentam uma redução de massa de 11% em relação à massa inicial. Essa diminuição de massa está atrelada à decomposição de parte do lítio presente na estrutura do LLZO-SM, mais especificamente à degradação do precursor Li_2CO_3 usado na síntese do LLZO-SM, mas também é pertencente à

decomposição das demais cadeias poliméricas da POMA, nesse caso apenas para as amostras A2 e A3. [31,33]

Na faixa de temperatura entre 730 °C e 945 °C acontece um novo evento térmico que provocou uma nova perda de massa percentual mais acentuada para essas amostras, chegando à uma redução de 23% a 24% em relação à massa inicial. Tais perdas estão relacionadas principalmente ao LLZO-SM, mais precisamente à decomposição do composto $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ formado a partir da presença do La_2O_3 contido no material cerâmico associado ao CO_2 liberado durante as reações exotérmicas do ensaio. [33,34] Nessa faixa de temperatura a perda de massa é mais acentuada devida a maior quantidade do La_2O_3 como precursor do LLZO-SM e, a partir dos 945 °C as amostras apresentam massa constante. As amostras A1, A2 e A3 mantiveram suas massas entre 77% e 76% em relação ao peso inicial, indicando uma excelente estabilidade térmica mesmo em temperaturas elevadas.

Comparando esses resultados com a amostra A4 (Figura 29 a)) contendo 20% de POMA em sua composição, são observados eventos térmicos similares aos encontrados para as amostras A1 a A3, contudo as perdas de massa para essa amostra são maiores devido ao maior percentual em massa do material polimérico. Até 100 °C existe uma redução de aproximadamente 3% de massa da amostra A4, a qual é relacionada a evaporação das moléculas de água presentes na estrutura do material. Na faixa de temperatura entre 100 °C e 400 °C, já é possível perceber essa diferença com a amostra A4 tendo sua massa reduzida em 9% em relação a massa inicial. Essa condição é devida principalmente a maior presença do material polimérico na estrutura do compósito, onde as cadeias poliméricas começam a se decompor, além da liberação do composto dopante da POMA, nesse caso o HCl. [19], [29], [31]

Quando analisada a faixa de temperatura de 400 °C a 730 °C, a diferença entre as 3 primeiras amostras e a amostra A4 fica ainda mais evidente, com uma diferença na redução de massa de 11%. Esse cenário expressa que para essa faixa de temperatura, além da degradação do lítio oriundo do composto Li_2CO_3 presente no LLZO-SM, a degradação das demais cadeias poliméricas da POMA têm uma maior influência na estabilidade térmica do compósito. [31,33]

Ao atingir por volta de 945 °C, a diferença de massa remanescente entre a amostra A4 e as amostras A1 a A3 atinge de 11% a 12%, indicando que a

diferença na estabilidade térmica das amostras comparadas se manteve. Contudo, apesar de uma perda de massa mais acentuada para a amostra A4, a mesma ainda apresenta uma boa estabilidade térmica, com uma redução total de apenas 34% em relação a sua massa inicial.

Quando o teor de POMA incorporado material cerâmico atinge 50% (amostra A5), é observado que a inserção do polímero apresenta uma influência na estabilidade térmica do compósito ainda maior (Figura 29 b)). Tal condição começa a ser observada na faixa de temperatura que vai de aproximadamente 45 °C a 140 °C, com a amostra A5 apresentando uma redução percentual de massa de 10% em relação a amostra A4 e de 13% em relação à sua própria massa inicial. Esse comportamento está diretamente relacionado à evaporação de água absorvida pela amostra. [19,30,31] Na faixa entre 140 °C até 400 °C, a massa de material da amostra A5 apresenta uma redução mais acentuada que chega aos 24% em relação à sua massa inicial e aproximadamente 14% em relação à mesma faixa de temperatura da amostra A4. Assim como atribuído para a amostra A4, essa redução percentual de massa é condicionada à degradação térmica das cadeias poliméricas da POMA assim como também à degradação do HCl utilizado como agente dopante na síntese do polímero. [19,29,31] Contudo, como a proporção em massa de POMA na amostra A5 é mais que o dobro da amostra A4, essa perda de massa é observada de forma mais severa.

Na faixa de temperatura que vai de 400 °C até aproximadamente 940 °C a perda de massa da amostra A5 é ainda mais intensa e a mencionada amostra chega a atingir uma redução percentual de massa de 28% em comparação com a mesma faixa de temperatura da amostra A4 e uma redução total de massa de 62% em relação à sua massa inicial, evidenciando que a estabilidade térmica é diretamente afetada quando são aplicados altos teores de POMA na estrutura do material compósito. Nesse intervalo de temperatura, à exemplo das amostras A2 a A4, a redução de massa refere-se tanto a perda do lítio presente no LLZO-SM, quanto a degradação das demais cadeias poliméricas da POMA. [31,33] Como o polímero se apresenta em maior quantidade para a amostra A5, a perda de massa também é mais acentuada nessa região do que para as amostras analisadas anteriormente.

Seguindo para a análise da amostra contendo 100% de POMA (amostra A6) (Figura 29 c)), a mesma apresenta um comportamento similar com o encontrado para a amostra A5 na faixa de temperatura até 140 °C, onde a redução de massa atribuída novamente à perda da água presente na estrutura do compósito. Nesse patamar de temperatura, a amostra A6 chega a perder 9% a mais de massa quando comparada com a amostra A4 e até 12% em relação à sua massa inicial. [19, 30, 31] Entre 140 °C e 400 °C percebe-se uma perda de massa mais abrupta para a amostra A6, chegando a atingir uma redução percentual de massa de até 28% em relação a amostra A4 contendo apenas 20% de POMA inserida na matriz de LLZO-SM e 37% em relação à sua massa inicial, se apresentando com a maior perda de massa nessa faixa de temperatura para todas as amostras analisadas, devido ao fato da presença única do polímero na composição do material. Mais uma vez, a perda de massa nessa região é conferida à degradação das cadeias do polímero e à degradação do HCl utilizado como agente dopante na síntese da POMA. [19, 29,31]

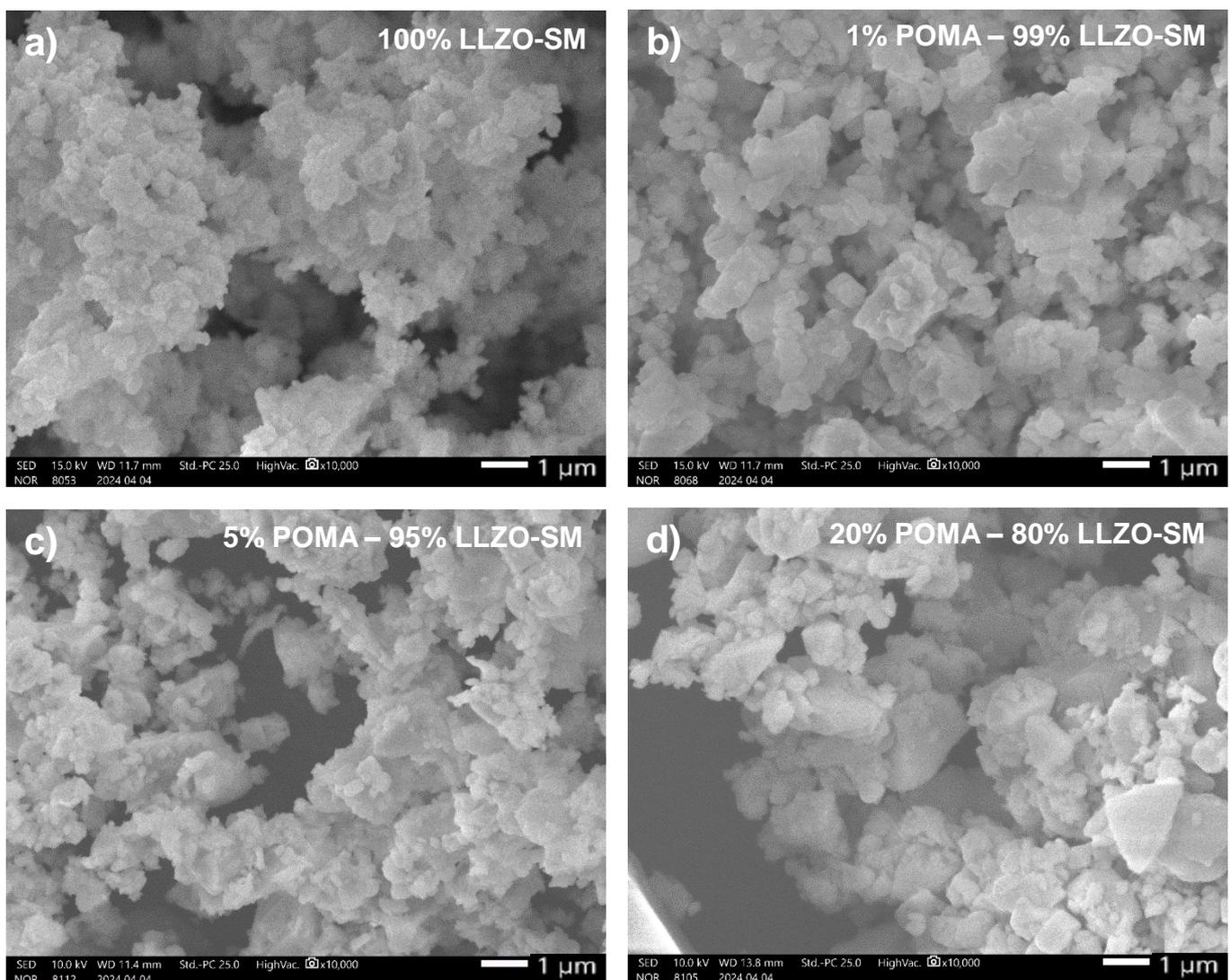
Para temperaturas mais críticas, acima de 400 °C, a degradação do polímero e sua consequente perda de massa é muito maior do que para as demais amostras estudadas, o que resulta em uma perda de massa total de 71% em relação à sua massa inicial, condição que faz dessa amostra a menos estável termicamente e a que mais sofreu variação de massa com o aumento gradativo da temperatura até 1000 °C.

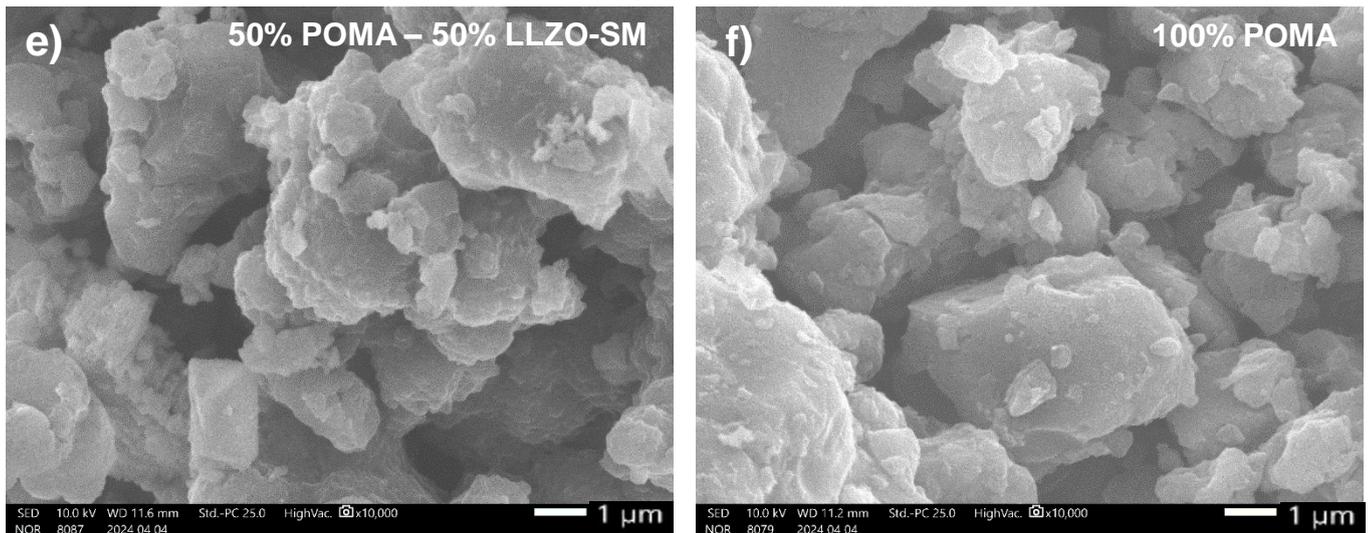
Dessa forma, realizando um panorama geral do comportamento térmico de todas as amostras ensaiadas, observou-se que as amostras A1 (100% LLZO-SM), A2 (1% de POMA) e A3 (5% de POMA) apresentaram as maiores estabilidades térmicas dentre todas as amostras analisadas, sendo observadas reduções totais de massa de apenas 23% a 24%. Já a amostra A4, mesmo com um teor de POMA empregado relativamente alto (20%) e, apesar de ter apresentado uma perda de massa total ligeiramente maior (34%), também apresentou elevada estabilidade térmica. Já as amostras A5 (50% de POMA) e A6 (100% POMA) apresentaram baixa estabilidade térmica com perda total de massa de 62% e 71%, respectivamente, o que está principalmente ligado ao fato de que nessas amostras a quantidade de POMA é bem mais elevada.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Com o intuito de serem obtidas informações a respeito da morfologia, composição e estrutura dos grãos e partículas das amostras analisadas, foram realizadas análises de MEV. Sendo assim, foram comparados os principais aspectos morfológicos das amostras A1 a A6 para uma melhor compreensão dos prováveis mecanismos de condução de íons pela estrutura dos materiais. A Figura 30 a) até f) apresentam uma visão geral das micrografias das amostras analisadas em formato de pó (não densificadas) para serem determinados os aspectos mencionados.

Figura 30 – Micrografias em MEV para as amostras: a) A1-100% LLZO-SM; b) A2-1% POMA / 99% LLZO-SM; c) A3-5% POMA / 95% LLZO-SM; d) 20% POMA / 80% LLZO-SM; e) 50% POMA / 50% LLZO-SM e f) 100% POMA.





Fonte: Próprio Autor, 2024

Para a amostra A1 composta apenas pelo material cerâmico (LLZO-SM), observa-se que a micrografia apresenta uma grande densidade de partículas em escala nano a micrométrica, as quais formam agregados de diferentes tamanhos. A superfície das partículas apresenta um aspecto irregular, com estas possuindo ainda um formato esférico, condição que pode reduzir o caminho para o transporte dos íons de lítio, assim como a formação de agregados pode diminuir a condutividade iônica e elétrica. [8,22,29] Estruturas semelhantes à encontrada para a amostra A1 são reportadas na literatura para amostras de LLZO com diferentes dopagens. [6,29,37,38,44]

Na análise da amostra A2 contendo a incorporação de 1% de POMA, ainda não são notadas diferenças significantes no formato e na superfície das partículas, dado o pequeno incremento do teor de POMA incorporado ao compósito, sobrepondo-se a morfologia das partículas de LLZO-SM. Resultados de pesquisas disponíveis na literatura, também não mencionam mudanças significantes para incorporação de 1% de POMA em uma matriz cerâmica em relação a morfologia do material cerâmico isolado. [7,28]

Já quando analisada a amostra A3 com 5% de POMA incorporada à matriz de LLZO-SM, percebe-se um formato das partículas mais alongada e menos esferoidal, além de um tamanho de partículas e agregados ligeiramente maior, principalmente em relação a morfologia encontrada para a amostra A1, sugerindo a ação da POMA na morfologia do compósito.

A partir da amostra A4, quando a quantidade de POMA incorporada à matriz do material cerâmico sobe para 20%, são observadas mudanças mais notórias na morfologia do compósito. Essa condição é verificada pela identificação de duas morfologias de natureza diferentes na amostra, onde as partículas de menor tamanho e com formato mais esférico são atreladas ao LLZO-SM e, as partículas que fogem ao formato esférico e são notoriamente maiores, são atribuídas à POMA. Estudos envolvendo a adição de teores de POMA em matriz cerâmica a base de titanatos de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), também reportaram que, para compósitos contendo entre 10% e 35% de POMA é notada a presença de duas morfologias diferentes atreladas aos seus constituintes. [7,28] A presença de ambas as morfologias evidentes na amostra A4 faz alusão ao bom comportamento elétrico observado para essa mesma amostra, o qual possivelmente foi alcançado pela atuação dos mecanismos de condução presentes tanto no material cerâmico quanto no material polimérico. [8,10,24]

Ao analisar a amostra A5, contendo a mesma proporção em massa de LLZO-SM (50%) e POMA (50%), percebe-se que a morfologia encontrada apresenta semelhança maior com a estrutura da POMA, onde são percebidas partículas de maior tamanho (grande parte medindo acima de 1 μm) com superfície irregular e mais suave, conforme reportado na literatura. [7,19,28] A estrutura encontrada mais preponderante para a presença do polímero, sugere a ideia de que, as partículas de POMA quando aplicadas em grande quantidade, podem diminuir o número de vacâncias encontradas na estrutura do LLZO-SM e impactar na condutividade iônica pela a estrutura de todo o material. [3,8,10,35]

Por fim, na análise da amostra A6 contendo 100% de POMA, são observadas partículas de diferentes tamanhos e com dimensões maiores, principalmente em relação as amostras A1 a A4. Também é perceptível que as partículas possuem uma superfície mais plana e aparentemente menos rugosa, mas ainda sim são formados ângulos diedros com planos sobrepostos, conferindo um aspecto reportado na literatura como *cauliflower* ou “couve-flor”. O formato observado nas partículas de POMA é fortemente influenciado pela ação do ácido dopante utilizado na polimerização do monômero. [19,39]

A partir das constatações feitas pela análise das micrografias feitas em MEV, foi possível perceber que a morfologia das amostras pode apresentar impacto significativo nas características elétricas dos compósitos. As imagens

deixam evidente que, o tamanho e formato das partículas, o aspecto da superfície e a formação ou não de agregados, podem condicionar os mecanismos de condução de íons de lítio através da estrutura do material, estando esses fatores diretamente relacionados com o comportamento elétrico das amostras.

5.5. Espectroscopia de Impedância Complexa - EIC

Para a caracterização elétrica dos corpos de prova fabricados em formato de pastilhas (ver Tabela 2) foram realizados os ensaios de EIC e plotados os diagramas de Nyquist (Cole-Cole) (Figuras 31 e 32) com todas as medidas sendo realizadas a temperatura ambiente. Através desses diagramas, é possível obter informações valiosas a respeito da resistência e condutividade elétrica das amostras por meio de cálculos indiretos. [30,31]

A impedância complexa (Z^*) relacionada à resistência elétrica do material, pode ser calculada pela equação $Z^* = Z' - jZ''$, onde Z' corresponde à componente real da impedância e Z'' condiz com a porção imaginária. Já a condutividade iônica para SCEs depende tanto da concentração dos portadores de carga quanto da estrutura da matriz. Assim sendo, os valores de condutividade para eletrólitos compósitos sólidos podem ser calculados pela equação $\sigma = \frac{t}{Z_{re}A}$, onde t representa a espessura das pastilhas formadas, Z_{re} corresponde a resistência do material obtida a partir da interceptação dos semicírculos formados com o eixo real (Z') do gráfico de impedância e A é a área da superfície de contato da amostra com o eletrodo. [10,30,31,43]

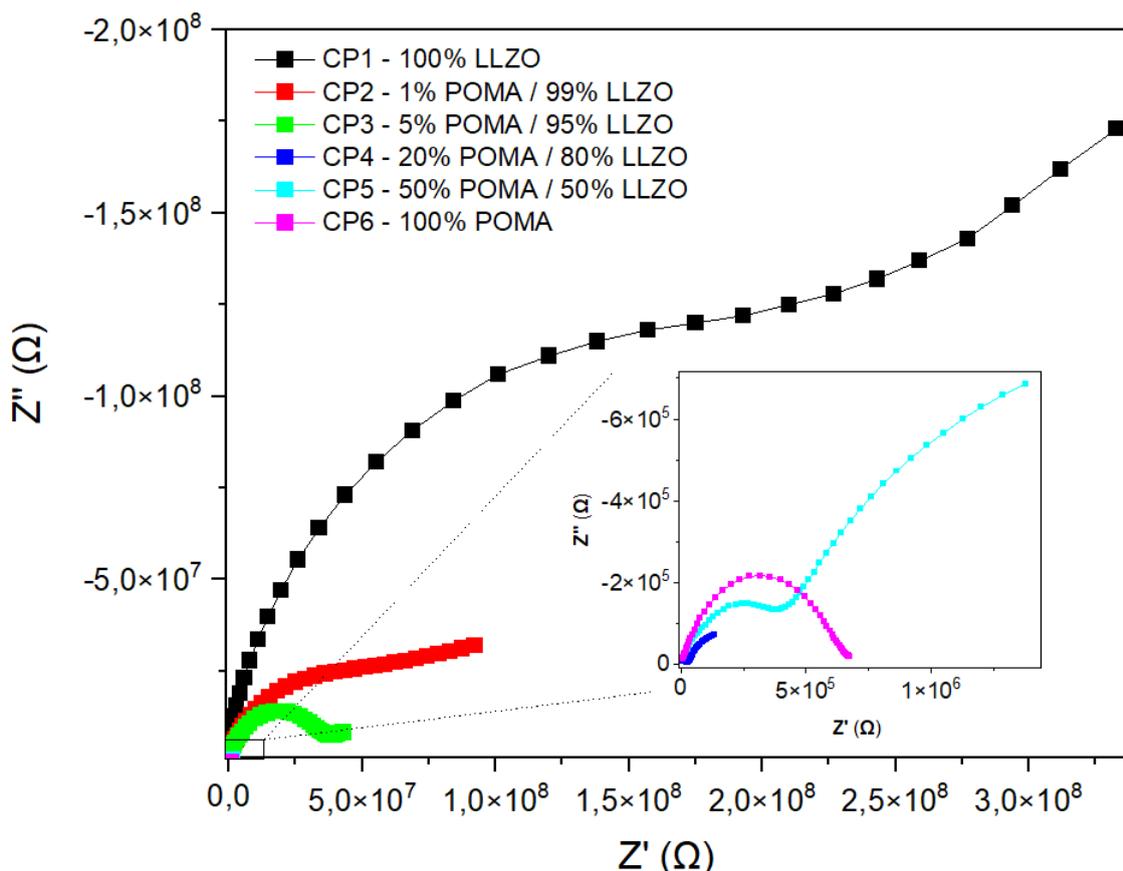
A tabela 3 apresenta os valores de impedância e condutividade consolidados pelos ensaios de EIC para as amostras CP1 a CP6.

Tabela 3 - Valores de impedância e condutividade das amostras CP1 a CP6.

| AMOSTRA | POMA (%) | LLZO (%) | R(Ω) | δ (S/cm) |
|------------|------------|------------|--------------------------------------|---|
| CP1 | 0% | 0% | $4,07 \times 10^8$ | $8,41 \times 10^{-10}$ |
| CP2 | 1% | 99% | $9,55 \times 10^7$ | $3,47 \times 10^{-9}$ |
| CP3 | 5% | 95% | $5,09 \times 10^7$ | $7,58 \times 10^{-8}$ |
| CP4 | 20% | 80% | $3,44 \times 10^4$ | $1,15 \times 10^{-5}$ |
| CP5 | 50% | 50% | $6,37 \times 10^5$ | $7,72 \times 10^{-6}$ |
| CP6 | 100% | 0% | $8,53 \times 10^5$ | $8,96 \times 10^{-7}$ |

Fonte: Próprio Autor, 2024

Figura 31 - Diagrama de Cole-Cole comparativo das amostras CP1 a CP6 em formato de pastilha medidas em temperatura ambiente.



Fonte: Próprio Autor, 2024

No diagrama de Cole-Cole da Figura 31, são observados, de forma geral, o comportamento das 6 amostras analisadas, sendo representado principalmente

o comportamento das amostras CP1, CP2 e CP3, compostas respectivamente por 100%, 99% e 95% de LLZO-SM em sua composição. É observado que para o CP1, o semicírculo formado no espectro apresenta um largo diâmetro, indicando uma elevada resistividade e ausência de uma banda de condução para esta amostra, uma vez que os diâmetros dos semicírculos formados estão relacionados com o comportamento resistivo do material, onde quanto maior for o diâmetro do semicírculo formado, maior também é a resistividade do material em questão. [7,30] O comportamento da curva de impedância observado para essa amostra também pode indicar que os portadores de carga do material precisam de um maior tempo para responder a presença de um campo elétrico. [41]

Assim sendo, a resistência elétrica para o CP1 fica estabelecida na ordem de grandeza de $10^8 \Omega$, sendo a maior dentre todas as amostras, enquanto a sua condutividade ficou estabelecida na ordem de 10^{-10} S/m , a menor dentre os compósitos analisados, o que está potencialmente relacionado com o caráter cristalino do LLZO-SM. [10,22,24]

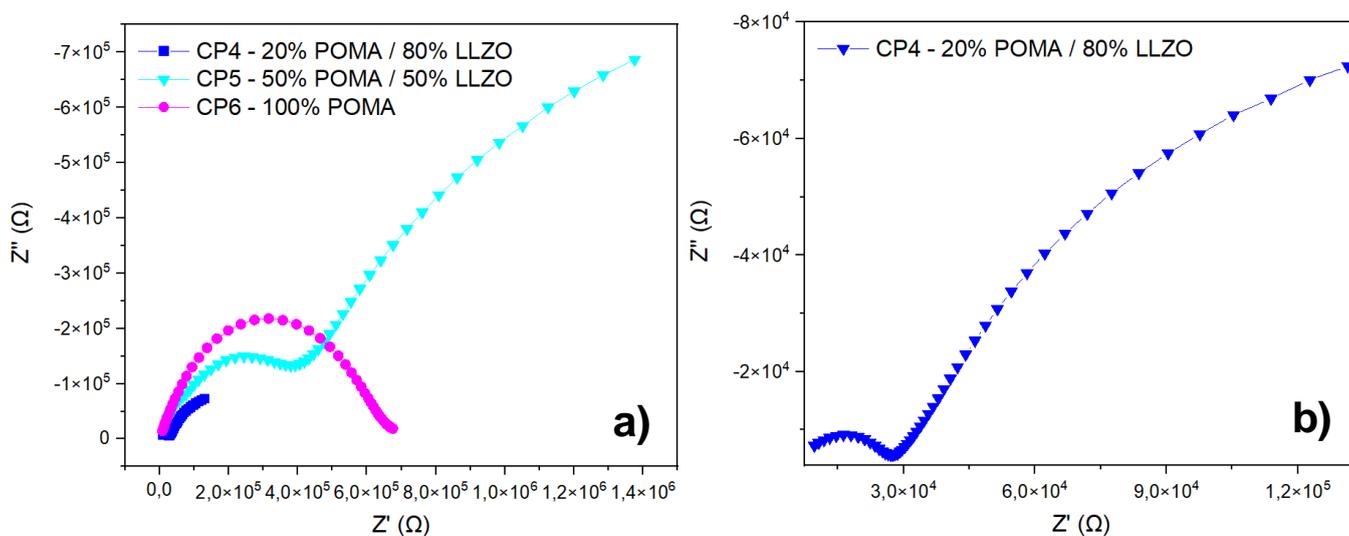
Na análise das amostras CP2 e CP3, observa-se uma diminuição considerável no diâmetro dos semicírculos formados em relação ao CP1. Tal comportamento indica que mesmo a inserção de pequenas quantidades de POMA nessas amostras já é capaz de conferir uma redução na resistência elétrica apresentada pelo LLZO-SM e conseqüentemente uma melhora na condutividade do material compósito formado. [7,28] Para a amostra CP2 contendo a inserção de 1% de POMA já se estabelece uma redução na resistência elétrica demonstrada pelo espectro obtido em 1 ordem de grandeza, saindo de $10^8 \Omega$ (CP1) para $10^7 \Omega$.

Comportamento similar é observado para o CP3 onde a resistência também sofreu uma redução de 1 ordem de grandeza quando comparada a amostra contendo 100% de LLZO-SM. Apesar do comportamento similar com a amostra CP2, a amostra CP3, contendo 5% de POMA, apresentou uma resistência elétrica ainda menor, mensurada em aproximadamente $5,09 \times 10^7 \Omega$, enquanto a amostra CP2 apresentou resistência elétrica de $9,55 \times 10^7 \Omega$. Em termos de condutividade, os compósitos CP2 e CP3 apresentaram os valores de $3,47 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ e $7,58 \times 10^{-8} \text{ S/m}$, respectivamente, reforçando o desempenho similar de ambos.

O principal mecanismo de condutividade iônica nos materiais cerâmicos se dá basicamente por meio de vacâncias ou a presença de íons intersticiais na estrutura do material que aceleram o transporte dos íons de lítio. [3,10,35] Contudo, é reportado na literatura que, agregados característicos de cerâmicas inorgânicas como o LLZO formados pela distribuição de partículas aglomeradas, podem diminuir a uniformidade de distribuição do Li^+ impactando diretamente no transporte dos íons de lítio. [6,8,22] Esse padrão de desempenho, também pode estar ligado ao alto grau de cristalinidade presente no LLZO-SM. Isso se dá pelo fato de que a porção cristalina do material diminui a uniformidade de distribuição de íons de lítio e acaba elevando a sua resistência interna, tendo como resultado uma alta resistividade ao transporte de íons do material cerâmico, comportamento observado na amostra CP1. [10,22,24,25]

A medida em que são incorporados na matriz cerâmica teores de POMA, mesmo que em pequenas quantidades, a formação de agregados na estrutura do material é brandamente reduzida, dando lugar a alguns locais de coordenação originados a partir da movimentação das cadeias poliméricas da fração amorfa da POMA, para onde os íons podem então migrar, o que potencialmente eleva o grau de condutividade de íons do material compósito. [10,22,24,25]

Figura 32 - Diagrama de Cole-Cole comparativo das amostras a) CP4 a CP6 em formato de pastilha medidas em temperatura ambiente b) CP4 em detalhes.



Fonte: Próprio Autor, 2024

Partindo para a análise dos diagramas de Cole-Cole apresentados na Figura 32 a), são observados os diagramas de impedância para as amostras CP4, CP5 e CP6 as quais contêm teores maiores da inserção de POMA, 20%, 50% e 100%, respectivamente. Para a amostra CP4, foi observada uma condição ideal de condutividade elétrica (Figura 32 b)), sendo alcançada uma melhoria de 3 ordens de grandeza em relação à amostra CP3, saindo de $7,58 \times 10^{-8}$ S/m para $1,15 \times 10^{-5}$ S/m, além de uma expressiva redução na resistência elétrica, passando de $5,09 \times 10^7 \Omega$ (CP3) para $3,44 \times 10^4 \Omega$, sendo esta a amostra com o caráter mais condutor dentre todas as amostras produzidas e caracterizadas pela técnica de EIC. Essa condição sugere que quando atingida a proporção de 20% de POMA, a cristalinidade do compósito é reduzida ainda mais (fato observado nas caracterizações estruturais relatadas anteriormente), liberando novos locais de coordenação e promovendo de forma otimizada o movimento das cadeias poliméricas amorfas do polímero. Por outro lado, as vacâncias existentes na estrutura do LLZO-SM parecem não ser afetadas pela presença das cadeias poliméricas e também contribuem para o transporte iônico. Essa combinação atenua o transporte dos íons de lítio pela estrutura do material, ou seja, os mecanismos de condução iônica presentes tanto no polímero quanto no material cerâmico são potencializados, elevando a condutividade da amostra. [8,10,22,24,25]

Resultados similares são reportados na literatura, onde o aumento do teor de POMA inserido em uma matriz cerâmica, melhoram a condutividade dos compósitos formados. [7,28,30] Nkosi, *et al.* (2021) em seu estudo, também alcançou melhor condutividade elétrica para o compósito com a proporção de 80% LLZO e 20% polímero (PCL-PTMC), apresentando valores de condutividade na casa de $1,4 \times 10^{-5}$ S/cm, enquanto que para as proporções de 90% LLZO / 10% PCL-PTMC e 30% LLZO / 70% PCL-PTMC a condutividade observada para os compósitos foi reduzida. [36] De forma análoga, Zhang B., *et al.* (2021) alcançaram em seu estudo uma proporção ideal entre cerâmica-polímero similar, onde o melhor desempenho de condutividade elétrica observado para os compósitos formados ($1,7 \times 10^{-4}$ S/cm) foi a de 75% em peso do material cerâmico. [45]

Quando os teores de POMA inseridos na matriz de LLZO-SM chegam ao patamar de 50% (CP5), ou seja, o compósito cerâmico-polimérico possui uma

proporção igual de ambos os materiais, a resistência elétrica total obtida voltou a crescer em comparação com a amostra CP4, apresentando valor na ordem de $6,37 \times 10^5 \Omega$, ao passo que a condutividade apresenta uma diminuição, atingindo um valor de $7,72 \times 10^{-6} \text{ S/m}$. Essa condição está possivelmente relacionada com o excesso da porção polimérica na estrutura do LLZO-SM, isso porque a inserção da POMA, ao mesmo tempo em que pode diminuir a cristalinidade do material cerâmico promovendo o surgimento de locais de coordenação, quando em elevados teores, além de restaurar parte de cristalinidade do material, pode também limitar o número de vacâncias presentes na estrutura do compósito, as quais também funcionam como um mecanismo de condução de íons ao longo da estrutura do material. Outro fator possível para o comportamento notado na amostra CP5 pode ser atrelado à alta resistência interfacial entre POMA e LLZO-SM quando incorporados altos teores do polímero em questão. [3,8,10,35]

Ao ser analisada a amostra CP6 composta por 100% POMA, a resistência elétrica observada volta a ter um leve crescimento em relação a amostra CP5 e CP4, apresentando o valor de $8,53 \times 10^5 \Omega$. Nesse caso, o aumento de resistência observado para a amostra CP6 indica que apenas o mecanismo de condução iônica contido nas cadeias poliméricas da POMA está presente, o que potencialmente diminuiu a condutividade total da amostra em relação as amostras CP4 e CP5, as quais apresentam mais de um mecanismo de condução devido a presença do LLZO-SM. Além disso, fatores como: os caminhos de condução iônica (cadeias poliméricas, principalmente na fase amorfa) longos (favorecem o processo de condução) ou curtos (dificultam o processo de condução), diferentes métodos de síntese e a cristalinidade das cadeias poliméricas, também podem influenciar diretamente na condutividade iônica de materiais poliméricos. [14,19]

Apesar disso, a condutividade elétrica obtida para a amostra CP6 ($8,96 \times 10^{-7} \text{ S/m}$) apresentou um valor similar quando comparada com trabalhos reportados na literatura, onde a POMA também dopada com HCl apresentou valores de condutividade elétrica entre $5,18 \times 10^{-7}$ e $8,89 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$. [14]

Assim sendo, fica evidente que a incorporação de teores de POMA na matriz de LLZO-SM, apresentaram influência significativa na condução elétrica das amostras analisadas, revelando um comportamento favorável para condução até o limite de 20% de POMA na estrutura do compósito. Além disso, também foi

possível estabelecer que tanto a morfologia dos materiais empregados na formação dos compósitos, quanto mudanças no aspecto estrutural das amostras, apresentaram similar influência no comportamento elétrico destas. Ademais, o resultado elétrico alcançado para a amostra contendo 20% de POMA quando combinado com a elevada estabilidade térmica também observada para esta mesma composição, torna essa amostra como a principal candidata para aplicação em eletrólitos de estado sólido para dispositivos de armazenamento de energia.

6. Considerações finais

Neste trabalho foi possível a formação de diferentes compósitos por meio do uso de LLZO-SM contendo diferentes teores de POMA. Pastilhas (CP's) contendo os materiais compósitos foram obtidas a partir da compactação mecânica. Os efeitos da inserção do polímero na matriz de material cerâmico puderam ser examinados com êxito.

Os padrões de DRX dos materiais em caráter isolado foram obtidos com sucesso e se assemelharam aos padrões observados na literatura. Para o LLZO-SM, predominou a fase cúbica, com a presença da fase tetragonal em caráter residual. Nos compósitos, alterações estruturais significativas foram observadas a partir da amostra A4 (20% de POMA) na qual há indícios do aumento da porção amorfa no material. Para a amostra A5 (50% de POMA), a fração cristalina da POMA foi integrada ao compósito, sugerindo um novo aumento da cristalinidade. Os espectros de FTIR corroboraram essas observações, mostrando que modificações estruturais expressivas nos compósitos ocorreram a partir do emprego de 20% de POMA, com bandas de ligações químicas tanto do polímero quanto do LLZO-SM presentes nos compósitos. As imagens de MEV mostraram que as morfologias dos compósitos são uma mistura dos componentes individuais, com as partículas em formatos menores e esféricas atribuídas ao LLZO-SM e partículas maiores com superfícies mais planas atreladas à presença da POMA.

As análises de TGA revelaram excelente estabilidade térmica para as amostras A1 a A3 (0% a 5% de POMA), com perda de massa de apenas 23% a 24%. A amostra A4 também apresentou boa estabilidade térmica com perda de massa de apenas 9% até 400 °C mesmo com 20% de POMA empregado em sua composição. No entanto, a amostra A5 apresentou perda de massa de 62% em relação à sua massa inicial, apresentando a menor estabilidade térmica entre os compósitos avaliados.

Analisando o desempenho elétrico dos corpos de prova explorados pela técnica de EIC, percebeu-se uma redução na resistência elétrica dos compósitos ao passo que maiores teores de POMA eram incorporados à matriz de LLZO-SM até um cenário limítrofe. A amostra CP4 (20% de POMA), apresentou a menor resistência elétrica ($3,44 \times 10^4 \Omega$), sendo a amostra mais condutora entre todos os

compósitos testados ($1,15 \times 10^{-5}$ S/cm). Esse resultado é atribuído à diminuição da cristalinidade da amostra observado nos difratogramas, à presença de grupos químicos de ambos os materiais visto nos espectros de FTIR e à morfologia mista identificada nas imagens de MEV.

Por fim, além dos objetivos iniciais do estudo serem atendidos, conclui-se que o aumento da concentração de POMA nos compósitos cerâmico-poliméricos até 20%, reduz significativamente o comportamento resistivo, ao passo que mantém uma boa estabilidade térmica da amostra. Essa condição torna estes materiais promissores candidatos para aplicações como eletrólitos de estado sólido em baterias de íon-lítio.

Referências

- [1] LANGER, F.; BARDENHAGEN, I.; GLENNEBERG, J.; KUN, R. Microstructure and temperature dependent lithium-ion transport of ceramic-polymer composite electrolyte for solid-state lithium ion batteries based on garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*, v. 291, p. 8-13, 2016. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.04.014.
- [2] LI, Z. et al. Ionic conduction in composite polymer electrolytes: Case of PEO: Ga-LLZO composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 1, p. 784-791, 2019. DOI: 10.1021/acsami.8b17279.
- [3] FAN, L. et al. Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries. *Advanced Energy Materials*, v. 8, p. 1-31, 2018. DOI: 10.1002/aenm.201702657.
- [4] LU, W.; XUE, M.; ZHANG, C. Modified $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) and LLZO-polymer composites for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials*, v. 39, p. 108-129, 2021. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.04.016.
- [5] JIANG, H. et al. Ultrathin polymer-in-ceramic and ceramic-in-polymer bilayer composite solid electrolyte membrane for high-voltage lithium metal batteries. *Journal of Membrane Science*, v. 640, p. 119840, 2021. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119840.
- [6] CHEN, F. et al. Solid polymer electrolytes incorporating cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ for all-solid-state lithium rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, v. 258, p. 1106-1114, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.164.
- [7] SILVA, J. P. da et al. Structure and electrical properties of the composite $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{POMA}$: A study of the effect of adding POMA. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 867, p. 159025, 2021. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159025.

- [8] WANG, Y. et al. Solid-state lithium battery with garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ nanofibers composite polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, v. 378, p. 115897, 2022. DOI: 10.1016/j.ssi.2022.115897.
- [9] MOKREVA, P.; TSOICHEVA, D.; IVANOVA, G.; TERLEMEZYAN, L. Copolymers of aniline and o-methoxyaniline: Synthesis and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, p. 75-81, 2006. DOI: 10.1002/app.22221.
- [10] LI, S. et al. Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries. *Advanced Science*, v. 7, p. 1903038, 2020. DOI: 10.1002/advs.201903088.
- [11] RAWLENCE, M. Synthesis and characterization of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ thin films for solid-state lithium-ion batteries. 2017. 24910 f. Tese (Doutorado em Ciências) – ETH Zurich, Zurich, 2017.
- [12] BAI, P.; LI, J.; BRUSHETT, F. R.; BAZANT, M. Z. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes. *Energy Environmental Science*, v. 9, p. 3221, 2016. DOI: 10.1039/c6ee01674j.
- [13] KARABELLI, D.; BIRKE, K.; WEEBER, M. A performance and cost overview of selected solid-state electrolytes: Race between polymer electrolytes and inorganic sulfide electrolytes. *Batteries*, v. 7, p. 18, 2021. DOI: 10.3390/batteries7010018.
- [14] SANCHES, E. A. et al. Structural and morphological characterization of chloride salt of conducting poly(o-methoxyaniline) obtained at different time synthesis. *Journal of Molecular Structure*, v. 1205, p. 127588, 2020. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.12.025.

- [15] EIRAS, C. et al. Nanocompósitos eletroativos de Poli-o-metoxianilina e polissacarídeos naturais. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1158-1162, 2007. DOI: 10.1590/s0100-40422007000500020.
- [16] YANG, X. et al. Low-temperature fabrication for transparency Mg doping Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid state electrolyte. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, p. 1523-1529, 2018. DOI: 10.1007/s10854-017-80624.
- [17] ZHENG, D. et al. Synthesis and characterization of Li₇La₃Zr₂O₁₂ via a novel solid-liquid route. *Solid State Ionics*, v. 345, p. 115179, 2020. DOI: 10.1016/j.ssi.2019.115179.
- [18] SEO, J. H. et al. Broad temperature dependence, high conductivity, and structure-property relations of cold sintering of LLZO-based composite electrolytes. *Journal of Molecular Structure*, v. 1039, p. 167-173, 2013. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.050.
- [19] BIONDO, M. M. et al. Chemically synthesized poly(o-methoxyaniline): Influence of counterions on the structural and electrical properties. *Journal of Molecular Structure*, v. 1205, p. 127588, 2020. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127588.
- [20] LUU, V. T. et al. Cubic garnet solid polymer electrolyte for room temperature operable all-solid-state-battery. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 15, p. 5849-5863, 2021. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.11.055.
- [21] CHAN, C. K.; WELLER, T. Y. Nanostructured Garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂: Synthesis, Properties, and Opportunities as Electrolytes for Li-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, v. 253, p. 268-280, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.130.

- [22] PARK, J. Y.; PARK, J. W.; DOH, C. H.; HA, T. C.; LEE, S. M.; KIM, S. Effect of solvated ionic liquids on the ion conducting property of composite membranes for lithium ion batteries. *Research on Chemical Intermediates*, v. 44, p. 6039-6051, 2018. DOI: 10.1007/s11164-018-3474-1.
- [24] ZHENG, J.; TANG, M.; HU, Y. Y. Lithium Ion Pathway within Li₇La₃Zr₂O₁₂-Polyethylene Oxide Composite Electrolytes. *Angewandte Chemie International*, v. 55, p. 1-6, 2016. DOI: 10.1002/anie.201607539.
- [25] GADJOUROVA, Z.; ANDREEV, Y. G.; TUNSTALL, D. P.; BRUCE, P. G. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. *Letters to Nature*, v. 412, 2001. DOI: 10.1038/35083530.
- [26] GHOSH, K.; RAJA, M. W. Engineered Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) for Pseudo-Solid-State Lithium Metal Batteries (SSLMBs): Tailor-Made Synthesis, Evolution of the Microstructure, Suppression of Dendritic Growth, and Enhanced Electrochemical Performance. *ACS Applied Energy Materials*, v. 6, n. 7, p. 4035-4052, 2023. DOI: 10.1021/acsaem.3c00291.
- [27] GHOSH, K.; RAJA, M. W. Ga-Doped LLZO Solid-State Electrolyte with Unique "Plate-like" Morphology Derived from Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) Aquatic Weed: Waste to Wealth Conversion. *ACS Omega*, v. 7, n. 37, p. 33385-33396, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.2c04012.
- [28] COSTA, Salomão dos Santos. Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos Na₂Ti₃O₇ / Na₂Ti₆O₁₃ / POMA e POMA / Na₂Ti₃O₇ / Na₂Ti₆O₁₃. 2023. 136 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2023.
- [29] LIN, Chengjun; et al. Application of Li_{6.4}La₃Zr_{1.45}Ta_{0.5}Mo_{0.05}O₁₂ / PEO Composite Solid Electrolyte in High-Performance Lithium Batteries. *Journal of Electrochemical Energy Conversion*, v. 10, n. 3, p. 123-130, 2024. DOI: 10.3390/ma17133094.

- [30] DOS SANTOS COSTA, S.; PEREIRA DA SILVA, J.; MORAES BIONDO, M.; SANCHES, E. A.; DA SILVA PAULA, M. M.; XAVIER NOBRE, F.; ANGLADA RIVERA, J.; ALEXIS ZULUETA, Y.; TORIKACHVILI, M. S.; VIEIRA SAMPAIO, D.; et al. Temperature Dependence of the Electrical Properties of Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃/POMA Composites. *Molecules*, v. 27, p. 5756, 2022. DOI: 10.3390/molecules27185756.
- [31] SILVA, D. J. P.; COSTA, S.; NOBRE, F. X.; SANCHES, E. A.; PAULA, M. M. da S.; AGUILERA, L.; TORIKACHVILI, M. S.; LEYET, Y. Poly(o methoxyaniline) Modified by the Biphasic Ceramic System Na₂Ti₃O₇/Na₂Ti₆O₁₃. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2023. DOI: 10.1007/s10904-023-02608-w.
- [32] LI, J.; LIU, Z.; MA, W.; DONG, H.; ZHANG, K.; WANG, R. Low-temperature synthesis of cubic phase Li₇La₃Zr₂O₁₂ via sol-gel and ball milling induced phase transition. *Journal of Power Sources*, v. 412, p. 189-196, 2019. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.040.
- [33] PARASCOS, Kade; WATTS, Joshua L.; ALARCO, Jose A.; CHEN, Yan; TALBOT, Peter C. Compositional and structural control in LLZO solid electrolytes. *RSC Advances*, v. 12, p. 23466-23480, 2022. DOI: 10.1039/d2ra03303h.
- [34] YOU, Zhen F.; OH, Yuan L.; GU, Wenyi; RAO, Rayavarapu P.; ADAMS, Stefan. Effect of Li⁺/H⁺ exchange in water treated Ta-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Solid State Ionics*, v. 292, p. 122-129, 2016. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.05.016.
- [35] YANG, Hui; WU, Nianqiang. Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review. *Energy Science and Engineering*, v. 10, p. 1643-1671, 2022. DOI: 10.1002/ese3.1163.

- [36] NKOSI, Funeka P.; et al. Garnet-Poly(ϵ -caprolactone-co-trimethylene carbonate) Polymer-in-Ceramic Composite Electrolyte for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, v. 4, p. 2531-2542, 2021. DOI: 10.1021/acsaem.0c03098.
- [37] KELLER, Marlou; et al. Electrochemical performance of a solvent-free hybrid ceramic-polymer electrolyte based on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in P(EO)15LiTFSI. *Journal of Power Sources*, v. 353, p. 287-297, 2017. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.014.
- [38] WAN, Zipei; et al. Low Resistance-Integrated All-Solid-State Battery Achieved by $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Nanowire Upgrading Polyethylene Oxide (PEO) Composite Electrolyte and PEO Cathode Binder. *Advanced Functional Materials*, v. 29, p. 1805301, 2019. DOI: 10.1002/adfm.201805301.
- [39] WANG, X.; RAY, S.; KILMARTIN, Paul A.; WATERHOUSE, Geoffrey I. N.; EASTEAL, Allan J. Synthesis and characterization of poly(o-methoxyaniline)-lignosulfonate composites. *Synthetic Metals*, v. 162, p. 1084-1089, 2012. DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.04.028.
- [40] GAO, B.; JALEM, R.; TATEYAMA, Y. Atomistic insight into the dopant impacts at the garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte grain boundaries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022. DOI: 10.1039/d2ta00545j.
- [41] SILVA, D. J. P.; AGUILERA, L.; PAULA, M. M. da S.; NOBRE, F. X.; ANGLADA-RIVERA, J.; POCRIFKA, L. A.; RAMOS, G. Q.; MATOS, R. S.; MENDES, D. C. M.; FILHO, H. D. F.; LEYET, Y. One-pot synthesis of $\text{Li}_3\text{xLa}_{2/3-x}\text{TiO}_3/\text{PVA}$ composite with high tunable electrical attributes governed by the Li^+ content. *Ceramics International*, v. 50, p. 33546-33554, 2024. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.
- [42] GAO, X.; XING, Z.; WANG, M.; NIE, C.; SHANG, Z.; BAI, Z.; DOU, S. X.; WANG, N. Comprehensive insights into solid-state electrolytes and

- electrode-electrolyte interfaces in all-solid-state sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, v. 60, p. 102821, 2023. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.102821.
- [43] DAS, A. K.; BADOLE, M.; VASAVAN, H. N.; SAXENA, S.; GAMI, P.; KUMAR, S. Highly conductive ceramic-in-polymer composite electrolyte enabling superior electrochemical performance for all-solid-state lithium batteries. *Ceramics International*, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.06.214.
- [44] XU, Z.; HU, X.; FU, B.; KHAN, K.; WU, J.; LI, T.; ZHOU, H.; FANG, Z.; WU, M. Co-doping strategy enhanced the ionic conductivity and excellent lithium stability of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte in all solid-state lithium batteries. *Journal of Materiomics*, 2023. DOI: 10.1016/j.jmat.2023.01.007.
- [45] ZHANG, B.; LIU, Y.; LIU, J.; SUN, L.; CONG, L.; FU, F.; MAUGER, A.; JULIEN, C. M.; XIE, H.; PAN, X. "Polymer-in-ceramic" based poly(ϵ -caprolactone)/ceramic composite electrolyte for all-solid-state batteries. *Journal of Energy Chemistry*, v. 52, p. 318-325, 2021. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.04.025.