

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

EFEITO DA POTÊNCIA DE SONICAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DO SISTEMA CERÂMICO  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

BRUNA BANDEIRA DO NASCIMENTO

ORIENTADORES:

YURIMILER LEYET RUIZ

LIANET AGUILERA DOMINGUEZ

MANAUS

2019

BRUNA BANDEIRA DO NASCIMENTO

EFEITO DA POTÊNCIA DE SONICAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DO SISTEMA CERÂMICO  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal do Amazonas,  
UFAM, como parte dos requisitos para a  
obtenção do grau de Mestre em Ciência  
e Engenharia de Materiais.

ORIENTADORES:

YURIMILER LEYET RUIZ

LIANET AGUILERA DOMINGUEZ

MANAUS

2019

### Ficha Catalográfica

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

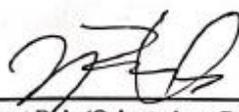
N244e Nascimento, Bruna Bandeira do  
Efeito da potência de sonicação sobre as propriedades estruturais e elétricas do sistema cerâmico  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  / Bruna Bandeira do Nascimento. 2019  
63 f.: il. color; 31 cm.

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

1. Trititanato/hexatitanato de sódio. 2. íon-sódio. 3. sonoquímica. 4. eletrólito do estado sólido. I. Ruiz, Yurimiler Leyet II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado da aluna **BRUNA BANDEIRA DO NASCIMENTO**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 18 de outubro de 2019.

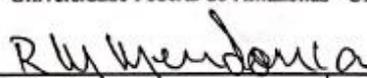
Às 10:00h do dia 18 de outubro de 2019 na Sala Multiuso 1 do Prédio Administrativo da Faculdade de Tecnologia - FT, no Setor Norte do Campus Universitário da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado da discente **BRUNA BANDEIRA DO NASCIMENTO**, intitulada "*Efeito da potência de sonicação sobre as propriedades estruturais e elétricas do composto  $Na_2Ti_3O_7/Na_2Ti_6O_{13}$* ", como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constituiu-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz (Orientador e Presidente - PPGCEM), Profa. Dra. Lianet Aguilera Dominguez (UFAM) e Prof. Dr. Rannier Marques Mendonça (UFAM). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pela aluna ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito aprovada (aprovada/não-aprovada).  
Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 18 de outubro de 2019.



\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Yurimiler Leyet Ruiz (Orientador e Presidente)**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Lianet Aguilera Dominguez**  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM



\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Rannier Marques Mendonça**  
Universidade Federal do Amazonas

À minha avó Lúcia Maria  
que me amou com a  
pureza mais linda e hoje  
descansa ao lado do pai.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida e pelas oportunidades que a mim ele permite

À minha mãe Leucinei sem ela eu nada seria.

Ao meu pai e irmão pelo incentivo e confiança depositada.

Aos meus orientadores Prof. Yurimiler e Lianet pelo companheirismo, compreensão, paciência e conhecimento difundido que ultrapassaram a barreira acadêmica.

Ao Prof. Marcos Marques, grande incentivador e amigo.

Aos amigos conquistados na graduação e que permaneceram comigo nesta jornada mesmo que de longe: Larissa, Maressa, Geison, Ana Alice, Tonny, Mateus e Chico.

Aos colegas de grupo de pesquisa LPMaT, pelo apoio e troca de conhecimento no laboratório em especial à Luana Carvalho parceira de pesquisa, a Nathália Fagundes por todo auxílio e paciência, ao Augusto parceiro desde a graduação, ao David, ao Jorge, Juliana, Lukas, Elton, Rodrigo e ao Carlos Yago por todo apoio.

Aos colegas de mestrado que direta e indiretamente auxiliaram nesta caminhada: Jeandro, Joab, Prof. Daniel, Sabrina, Igor, Ítalo, Camila, Matheus's, Ana.

Às amigas conquistadas durante esta caminhada Pâmela e Manuel.

Aos meus amigos de fora da universidade que entenderam minha ausência em muitos momentos e que sempre me incentivaram a continuar.

À UFAM, pela estrutura física;

Aos laboratórios parceiros LPMAT, NANOPOL e LABMAT.

À FAPEAM, pelo apoio financeiro.

*“Quando tudo parecer difícil demais, pense que lá na frente o futuro reserva um lugar bom para você, uma profissão digna e uma vida de qualidade e respeito. Estude!”*

*Autor*

*Desconhecido*

## RESUMO

A família dos titanatos de sódio apresenta-se como forte candidata para componentes em baterias de íon-sódio, devido as suas interessantes propriedades semicondutoras de trocas iônicas. Estudos vêm sendo desenvolvidos em busca de aprimoramento nas vias de síntese e obtenção destes materiais, visando modificações na estrutura e microestrutura que permitam melhoras nas propriedades físicas-químicas destes materiais. O presente trabalho apresenta a via sonoquímica como rota de sínteses do titanato de sódio. Para isso foi usada como variável a potência de sonicação e um tempo fixo de 15 minutos. O estudo permitiu investigar a influência deste parâmetro sobre as propriedades estruturais e como estas influenciam as propriedades elétricas do sistema cerâmico  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Técnicas como Difração de Raio - X, Espectroscopia RAMAN, DSC/DTA e Espectroscopia de impedância complexa foram utilizadas para caracterização das amostras. Uma coexistência de fases com aspecto semicristalino é encontrada para todas as potências utilizadas. No entanto, foi possível lograr uma fase única de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  para 65% de potência e tratamento térmico de 900 °C/1h. O Espectro Raman apresentou estiramentos característicos das fases em estudo. Por meio da equação de Scherrer determinou-se o tamanho de cristalito obtendo-se valores médios entre 52,55 nm e 73,5 nm. A densidade das amostras e caracterização elétrica foram realizadas a partir de pastilhas confeccionadas e sinterizadas a 900 °C/1h. A densidade das amostras cerâmicas foi determinada pelo método de Arquimedes, alcançando valores de densidade relativa entre 69,32% a 81,32%. Teste de impedância complexa foi realizado para todas as condições de faixa de potência sendo amostra sintetizada a 20% de potência a que apresentou melhor resposta elétrica, com valor de condutividade da ordem de  $10^{-4}$  S/cm.

**Palavras-chaves:** Trititanato/Hexatitanato de sódio, íon-sódio, sonoquímica, eletrólito do estado sólido.

## ABSTRACT

The sodium titanate family presents itself as a strong candidate for components in sodium ion batteries due to their interesting ion exchange semiconductor characteristics. Studies are being conducted to improve the exposure pathways and use of these materials, changes in the level of structure and microstructure that allow better characteristics in the chemical properties of materials used. The present work presents a sonochemical pathway as the synthesis route of sodium titanate. For this, the power of the probe was used as a variable and a fixed time of 15 minutes. The study allowed to investigate the influence of this parameter on the properties and how they influence the electrical properties of the  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ceramic system. Techniques such as X-ray Diffraction, RAMAN Spectroscopy, DSC / DTA and Complex Impedance Spectroscopy were used for color characterization. A coexistence of semicrystalline aspect phases is found for all powers used. However, it was possible to achieve a single phase of  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  65% of power and heat treatment at  $900^\circ\text{C} / 1\text{h}$ . with characteristic stretches created; In order to perform electrical characterization tests as well as density, pellets were made and sintered at  $900^\circ\text{C} / 1\text{h}$ ; Through the Scherrer equation, the crystal size is determined by obtaining average values between 52.55 nm and 73.5 nm. The density of ceramic colors was determined by the Archimedes method, reaching relative density values between 69.32% and 81.32% were calculated The complex impedance test was performed for all power range conditions and was synthesized at 20% power, which has the best electrical response with a conductivity value of  $10^{-4}\text{ S/cm}$ .

**Key-words:** Trititanate/hexatitanate, sodium ions, sonochemical, solid state electrolyte..

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas de banda de Energia nos sólidos Fonte: [11].....	19
Figura 2: Esquema de uma bateria. Fonte: O Autor.....	21
Figura 3: Titânio central ligado a seis átomos de oxigênio. Fonte.....	22
Figura 4: Diagrama de Fase para Titanato de Sódio. Fonte: [18–20] .....	23
Figura 5: Estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ produzida por Software Mercury .....	24
Figura 6: Estrutura cristalográfica teórica para $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Fonte:[22].....	25
Figura 7: Difratoograma padrão $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ obtido por cartão ICSD15463.....	26
Figura 8: Espectro RAMAN para Trititanato. Adaptado de SILVA,2018.....	26
Figura 9: Estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ produzida por Software Mercury. ....	27
Figura 10: : Estrutura cristalográfica teórica para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Fonte:[22] .....	28
Figura 11: Difratoograma padrão $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ obtido por cartão ICSD23877 .....	29
Figura 12: Espectro RAMAN para Hexatitanato. Adaptado de Bamberger,1897 ....	29
Figura 13: Processo de Cavitação. Fonte: Adaptado de Hielscher – Tecnologia de Ultrassom .....	31
Figura 14: Esquema da primeira etapa de síntese do material .....	33
Figura 15: Segunda etapa de Síntese do material .....	34
Figura 16: Amostras sintetizadas e não tratadas termicamente.....	39
Figura 17: Análise térmica amostras não tratadas termicamente (a) 20% (b) 65% e (c) 80%.....	40
Figura 18: Amostras tratadas 800 °C/1h com fases identificadas .....	43
Figura 19: Difratoogramas: da amostra sintetizada com 80 % de potência e depois tratada termicamente a 800 °C/1h; da fase hexatitanato de sódio com ISCD padrão ID 23877; e da fase trititanato de sódio com ISCD padrão ID 154630. ....	43
Figura 20: Espectro RAMAN das amostras tratadas 800°C/1h.....	44
Figura 21: Espectro RAMAN amostra 20% tratada a 800°C/1h.....	45
Figura 22: Análise térmica das amostras tratadas termicamente 800°C/1h: (a) 20% (b) 65% e (c) 80%.....	47
Figura 23: Amostras tratadas 900°C/1h para todas as faixas de potência.....	49
Figura 24: Amostra sintetizada a 65% e tratada termicamente a 900°C/1h e difratoograma padrão para Trititanato cartão ICSD 23877.....	49
Figura 25: Espectro RAMAN amostras tratadas 900°C/1h .....	51

Figura 26: Espectro RAMAN amostra 65% tratada a 900°C/1h.....	51
Figura 27: Análise térmica amostras tratadas termicamente 900°C/1h (a) 20% (b) 65% e (c) 80%.....	54
Figura 28: Impedância complexa vs real para as pastilhas cerâmicas sinterizadas a 900 °C/1h. Todas as faixas de potências estão identificadas .....	56
Figura 29: Condutividade (S/cm) x Potência (%) .....	58
Figura 30: Condutividade (S/cm) e Resistência (ohm) em relação a potência de sonicação .....	59

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de rede para composto $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de acordo com ICSD 15463 .....	24
Tabela 2: Parâmetros de rede para o composto $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ de acordo com ICSD-23877 .....	27
Tabela 3: Reagentes utilizados, fórmula química com seus respectivos fabricantes e pureza. ....	33
Tabela 4: Diâmetro, peso e espessura das pastilhas.....	36
Tabela 5: Valores de $M_i$ e $M_u$ para teste de Arquimedes.....	37
Tabela 6: Quantificação de fases presentes para algumas condições, variando potência com tempo fixo de 15 minutos, amostras tratadas termicamente à 800 °C/1h. ....	42
Tabela 7: Número de onda experimental amostra 20% tratada 800 °C/1h, representações irreduzíveis e as respectivas atribuições dos modos normais de vibração Raman para o Trititanato de Sódio. ....	45
Tabela 8: Tamanho médio cristalito para amostras tratadas 800°C/1h.....	46
Tabela 9: Quantificação de fases presentes, variando potência com tempo fixo de 15 min, amostras tratadas termicamente à 900°C/1h. ....	48
Tabela 10: Número de onda experimental amostra 65% tratada 900 °C/1h, representações irreduzíveis e as respectivas atribuições dos modos normais de vibração Raman para o hexatitanato de Sódio. ....	52
Tabela 11: Tamanho médio de cristalito das amostras tratadas 900 °C/1h .....	53
Tabela 12: Valores de Absorção de água (%), porosidade aparente (%volume), Densidade aparente, calculada e densidade relativa. ....	55
Tabela 13: : Resistência e Condutividade total das amostras em todas faixas de potência.....	58

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS .....	17
2.1 GERAL.....	17
2.2 ESPECÍFICO .....	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	18
3.1 CONDUTORES IÔNICOS .....	18
3.2. BATERIAS .....	20
3.3. TITANATO DE SÓDIO.....	22
3.3.1 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .....	24
3.3.2 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .....	27
3.4 SONOQUÍMICA .....	30
3.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA .....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA .....	32
4.2 CARACTERIZAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	34
4.3 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	34
4.4 TAMANHO DE CRISTALITO .....	35
4.5 TERMOGRAVIMETRIA .....	35
4.6 CONFECÇÃO DE PASTILHAS .....	35
4.7 ARQUIMEDES.....	36
4.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA – EIC.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1 AMOSTRAS NÃO TRATADAS TERMICAMENTE .....	38
5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X....	38
5.1.2 ANÁLISE TÉRMICA.....	39
5.2 AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE.....	41

5.2.1 TRATADAS A 800 °C/1h.....	41
5.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .	41
5.2.1.2 ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	44
5.2.1.3 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO .....	46
5.2.1.4 ANÁLISE TÉRMICA.....	46
5.2.2 TRATADAS 900 °C / 1h.....	48
5.2.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .	48
5.2.2.2 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	50
5.2.2.3 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO .....	53
5.2.2.4 ANÁLISE TÉRMICA.....	53
5.3 DENSIDADE DA AMOSTRA POR MÉTODO DE ARQUIMEDES .....	55
5.4 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA.....	56
6. CONCLUSÕES .....	60
7. TRABALHOS FUTUROS .....	61
REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO .....	62

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade humana bem como o avanço tecnológico desde os primórdios são fatores que impulsionam a pesquisa na área de materiais. Seja na busca de novos materiais ou em novas aplicações para os materiais já existentes e isto pode ser observado em diversas vertentes como na área energética, por exemplo.

Notáveis avanços podem se destacar no campo energético, entre eles: os dispositivos de armazenamento de energia. Dentro desse mercado, a bateria íon-lítio cresce a uma velocidade consideravelmente rápida, por exemplo. As quais, hoje, estão propulsionados principalmente pelo avanço na indústria automobilística e eletroeletrônica. O que provoca o crescimento de forma acelerado, e conseqüentemente, o aumento pela busca de lítio. Elemento esse, que se encontra de forma limitada na natureza, o que leva a crer, que a disponibilidade de lítio (Li) não conseguirá suprir a necessidade de produção, o que tornará sua obtenção cada vez mais onerosa.

Estudos nessa área de baterias íon-lítio vêm sendo desenvolvidos de forma a procurar substituintes para o lítio. Dentro da lista de possíveis “candidatos”, destaca-se o sódio (Na), visto que o mesmo possui propriedades físico-químicas semelhantes [1–4] e, além do mais, é encontrado de forma abundante na natureza, o que influencia fortemente no seu baixo preço quando comparado ao lítio. Sendo os titanatos de sódio vêm sendo os principais constituintes com maior potencial para o desenvolvimento das novas gerações de componente de armazenamento de energia [5,6].

Os titanatos de sódio são compostos inorgânicos provenientes do titânio e possuem interessantes propriedades. Essas permitem a diversificação de suas aplicações que vão desde seu uso como pigmento branco na fabricação de cosméticos a material semicondutor, como já mencionado [1,2]. A síntese do pode ocorrer por diversas rotas, entre elas a química. Sendo, os principais métodos mais utilizados: o método de deposição, hidrólise sol gel; sínteses eletroquímicas e sínteses hidrotermais [1].

Conhecer a técnica de síntese, bem como seus parâmetros, são fatores cruciais que determinam a estrutura e propriedade do material produzido [2,4].

Principalmente, quando o material produzido está em escala nano, visto que o interesse cresce em sentido geral, devido a possibilidade de modificação adicional de algumas propriedades. E quando se trata do uso desse material aplicado em baterias o resultado fica mais interessante.

A produção de titanato de sódio em escala nano foi reportado pela primeira vez na década de 90 por Kasuga et al[2], quando sintetizou-se via rota hidrotermal. Apesar disto, ainda há poucos trabalhos na literatura, quando comparado com outros materiais, o que desperta o interesse da comunidade científica em uma melhor compreensão da forma em que os parâmetros de síntese influenciam a produção dos titanatos de sódio [2,8].

Pesquisas recentes lograram a síntese de titanato de sódio em escala nanométrica via rota sonoquímica para tempos de síntese de 1h. Leyer et. al[5] obtiveram titanato de sódio na sua fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  com resquícios da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Já, Fagundes et. al[6] em seu trabalho apresentaram a síntese pela mesma rota, no entanto, com a aparição de fase única de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [5,6].

A síntese via sonoquímica faz uso de ondas de ultrassom de altas potências para a produção de materiais de escala nano. Esse é um método rápido quando comparado a outros métodos de sínteses, o que permite o controle de parâmetros como tempo de síntese e potência utilizada, fatores esse que torna válido o estudo da influência dessas características da síntese.

Desse modo, para o desenvolvimento do presente trabalho foi escolhido o método de sínteses sonoquímica para a obtenção do sistema  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  pertencente à família  $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ , onde n pode assumir valores na faixa  $2 \leq n \leq 9$ , podendo assim ser sintetizado o Trititanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) bem como hexatitanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ). Sendo, variada apenas a potência de sonicação durante a sínteses do material, com o intuito de modificar a estrutura do material e verificar o efeito sobre as propriedades elétricas do mesmo.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Determinar o efeito da potência de sonicação sobre a estrutura bem como resposta do sistema cerâmico  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

### 2.2 ESPECÍFICO

- Sintetizar o titanato de sódio por rota sonoquímica usando diferentes potências: 20%, 35%, 50%, 65%, 80% e 95% da potência total 1000W.
- Submeter o material sintetizado a tratamento térmico a fim de induzir um estado de maior cristalinidade.
- Caracterizar estruturalmente o material por meio da técnica de Difração de Raio-X e Espectroscopia Raman.
- Determinar o tamanho de cristalito usando a equação de Scherrer.
- Realizar uma análise Termogravimétrica.
- Confeccionar e densificar as amostras cerâmicas;
- Determinar a densidade das amostras usando o método de Arquimedes.
- Realizar uma caracterização elétrica das amostras por Espectroscopia de Impedância Complexa a fim de determinar seu possível uso como eletrólito de estado sólido.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CONDUTORES IÔNICOS

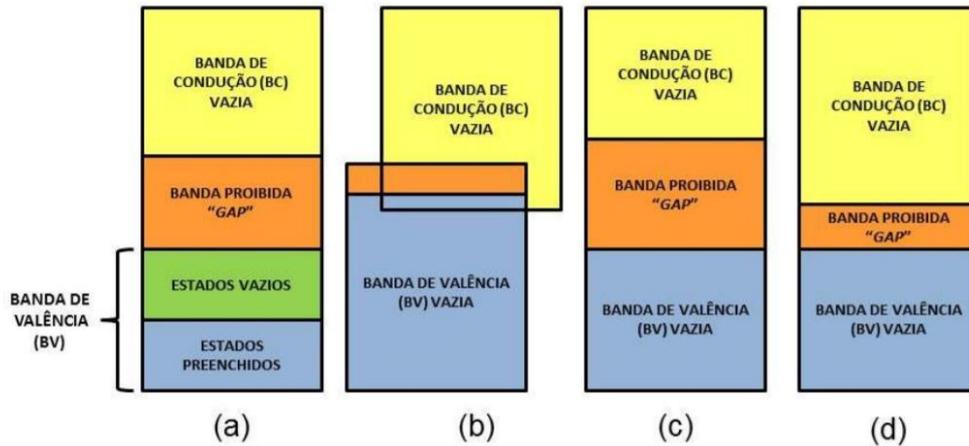
O titanato de sódio é classificado como um material cerâmico onde estes são subclassificados em: tradicionais (ex. louças e materiais estruturais) [9,10] e avançados, sendo este último grupo materiais apresentam interessantes propriedades magnéticas, óticas, elétricas, térmicas e condutoras [9]. Sendo a condutividade elétrica a propriedade de interesse para o presente estudo.

A condutividade elétrica de um material é determinada pela facilidade com que permite a passagem de portadores de carga através do mesmo como resposta a ação de um campo elétrico externo aplicado ao sistema. Atendendo a essa característica também podem ser classificados em: condutores e isolante.

De fato, a condução elétrica de um material depende da sua estrutura de banda de energia (Figura 1) e podem ser separadas em:

- (a) Estrutura típica para metais, onde existe na mesma banda, estados eletrônicos disponíveis adjacentes aos estados preenchidos.
- (b) Estrutura de bandas que pode vir ocorrer em metais, nestas, existe uma sobreposição de bandas.
- (c) Estrutura característica para isolantes, onde a banda de valência é separada da banda de condução vazia, por um espaço relativamente grande (banda de gap).
- (d) Estruturas encontradas nos semicondutores. Neste caso, o espaço entre bandas é relativamente menor do que encontrado nos isolantes[9].

Para materiais condutores, estes apresentam banda de energia com espaço vazio adjacentes e/ou entre bandas que necessitam uma menor energia para promover a movimentação de elétrons[9,10].



**Figura 1:** Estruturas de banda de Energia nos sólidos  
Fonte: [11]

Materiais semicondutores e isolantes não possuem estes espaços vazios adjacentes disponíveis, porém, há como permitir a movimentação dos portadores de carga para que ocorra a condução elétrica. O que os diferenciam, é o tamanho do espaçamento entre bandas, onde para semicondutores este espaço é mais estreito quando comparados aos isolantes [9].

Para alguns materiais a densidade de portadores de elétrons é maior que a densidade de portadores de carga de íons, bem como o inverso. A condutividade total de um material iônico é resultante da soma da movimentação de elétrons com a condutividade iônica. Materiais cerâmicos apresentam alta presença de ligações iônicas o que explica a facilidade de condução iônica, os seus íons (cátions ou ânions) estão carregados eletricamente e são capazes de movimentarem-se quando um campo elétrico externo age sob o sistema, assim será gerada uma corrente elétrica [9].

Sendo assim, a condutividade elétrica nos semicondutores não é tão predominante quando comparada aos metais, porém as propriedades elétricas destes materiais são interferidas ou influenciadas, por exemplo, por fatores como a presença de impurezas, temperatura e defeitos na estrutura cristalina [9].

### 3.2. BATERIAS

Atualmente, a necessidade na questão energética trouxe consigo um aumento exponencial na demanda por dispositivos de armazenamento de energia. Entre esses dispositivos, as baterias ocupam um lugar de destaque devido ao retorno energético que estas podem fornecer.

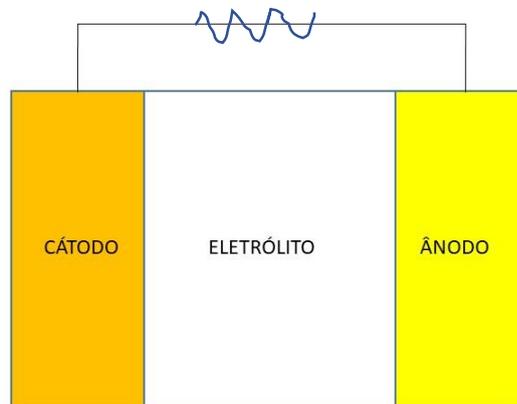
O sistema da bateria consiste em criar uma diferença de potencial e, conseqüentemente, gerar uma corrente elétrica para um sistema por meio das reações de oxirredução.

Baterias são compostas, basicamente, de um eletrólito líquido (meio condutor) em contato com eletrodos em estado sólido (cátodo e ânodo) (Figura 2) onde ocorre o processo de oxirredução que cessa quando não há mais um eletrodo de oxidação. Porém ao receber uma nova fonte de descarga externa, forma-se um novo eletrodo de oxidação.

Existem diversos tipos de baterias onde a diferença ocorre no material utilizado no cátodo e ânodo (Níquel/Cádmio; Hidreto metálico/óxido de Níquel; Íons Lítio) o qual depende do tipo de aplicação que vai desde o seu uso em eletroeletrônicos até automóveis. Já o eletrólito é um meio líquido geralmente de carbonatos orgânicos os quais são inflamáveis e instáveis e dependendo do material utilizado no cátodo pode vir ocorrer, em situações extremas, uma sobrecarga e conseqüentemente um sobreaquecimento resultando em pequenas explosões. Há um histórico destes pequenos incidentes durante o processo de produção de baterias, utilizadas em dispositivos portáteis, que mesmo em pequena escala despertam a preocupação em busca de eletrólitos mais estáveis uma vez que quando utilizamos baterias em automóveis, incidentes como este não possa e não devem ser tolerados [12].

Isto promove a busca de materiais mais estáveis, ecologicamente corretos e com menor custo. Com isso surge a proposta da utilização de eletrólitos no estado sólido, que, apesar de haverem até a escrita deste trabalho, uma escassa literatura abordando o assunto, apresentam-se como promissores substituintes.

Eletrólitos no estado sólido apresentam estabilidade no transporte de cargas iônicas, estabilidade eletroquímica e melhores propriedades químicas, mecânicas e termoquímicas quando comparado a eletrólitos do estado líquido [13].



**Figura 2:** Esquema de uma bateria. Fonte: O Autor

A atividade eletroquímica entre estes elementos é a responsável pelo funcionamento da bateria. Baterias podem ser fabricadas a partir de vários materiais como mencionado, entretanto a partir da década de 90, as baterias de íon lítio ganharam papel de destaque devido sua densidade de carga possibilitar um bom retorno energético em relação ao fator de forma [12,13].

Com o aumento da procura do lítio, a oferta caiu. Sendo assim, o preço do lítio tem crescido nos últimos anos, além disso, possui ainda abundância limitada na crosta terrestre. Com isso, a comunidade científica vem buscando materiais alternativos para a substituição do lítio em elementos de baterias.

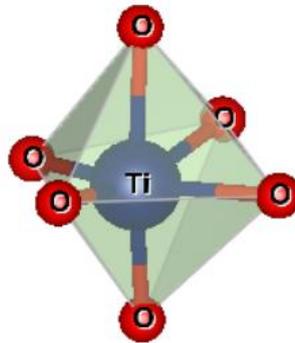
O sódio apresenta-se como um promissor suplente das baterias íons-lítio, devido sua alta disponibilidade na natureza estando entre os cinco elementos mais abundantes, além de apresentar um menor custo quando comparado ao lítio. Já em relação a propriedades físico-químicas o sódio possui desempenho análogo às propriedades do lítio. Minah Lee e pesquisadores de Stanford em seu artigo[7], produziram uma bateria de íon-sódio e relataram sua promissora carreira como substituinte do íon-lítio, apontando que o custo desta primeira pode chegar a  $\frac{1}{4}$  do valor de baterias a base de lítio [7].

O titanato de sódio é um material que apresenta uma condutividade iônica adequada para seu uso como elemento de baterias. Minah Lee et.al [7] já reportam a utilização desses titanatos como eletrodos para baterias. Até a escrita desta

dissertação apenas dois trabalhos [5,6], foram encontrados reportando titanatos de sódio como materiais para eletrólitos de estado sólido produzido via rota sonoquímica.

### 3.3. TITANATO DE SÓDIO

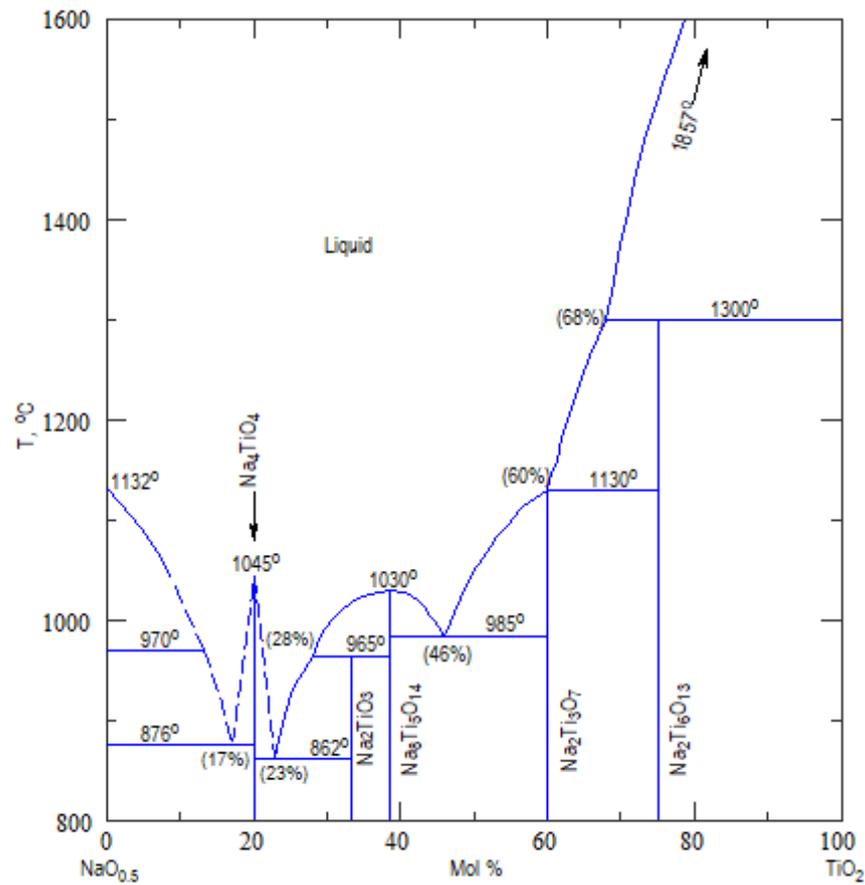
Os titanatos são um grupo de óxidos inorgânicos oriundos do titânio. Sua estrutura é formada por octaedros de titânio centrais ligados a seis átomos de oxigênio (Figura 3) [14]. Eles podem apresentar diferentes tipos de estruturas como, perovskita, espinélio, lepidocrocita, entre outras [15].



**Figura 3:** Titânio central ligado a seis átomos de oxigênio. Fonte

O titanato de sódio em sua forma nanoestruturada atualmente vem sendo bastante estudado para seu uso em fontes de armazenamento de energia, em especial aqueles de estruturas monoclinicas de composição  $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$  [16,17].

Entre suas aplicações como semicondutor, os titanatos podem ser utilizados em processos de fotocatalise, em sensores de umidade e até em vidros autolimpantes. A versatilidade de aplicação dos titanatos explica o forte interesse de melhor explorar suas propriedades.



**Figura 4:** Diagrama de Fase para Titanato de Sódio. Fonte: [18–20]

Para aplicações que necessitam de uma boa condutividade de troca iônica, entre o grupo de titanatos, os tititanos de sódio do tipo  $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ , tem despertado grande interesse. Na sua fórmula estequiométrica,  $n$  pode assumir valores na faixa  $2 \leq n \leq 9$  [6]. Durante o processo de síntese a estrutura formada pode ser em forma de tubos ou em camadas onde geralmente há coexistência na formação das fases trititanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) assim como da fase hexatitanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) [4] [21].

O diagrama de fases para titanato de sódio é representado na Figura 4. Analisando o diagrama da esquerda para direita observa-se que a quantidade de  $\text{TiO}_2$  aumenta. Neste sentido, na extremidade esquerda tem-se 0% de  $\text{TiO}_2$  e conseqüentemente 100% de  $\text{NaO}_{0,5}$ ; já na extremidade direita tem-se o inverso.

As fases discutidas no presente manuscrito referem-se a fases trititanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) e hexatitanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ) onde esta primeira é obtida quando a porcentagem em mol de  $\text{TiO}_2$  alcança 60%, a partir de 800 °C, seguida da formação, à aproximadamente 75% em mol de  $\text{TiO}_2$  do hexatitanato de sódio. Esta

proximidade na formação destas fases na mesma faixa de temperatura pode explicar a coexistência das mesmas em algumas sínteses do material [6,9,22].

O trititanato e o hexatitanato são isoestruturais ambos possuem estrutura monoclinica formadas por octaedros de  $\text{TiO}_6$ , o que difere de uma estrutura para outra é a posição em que o sódio se localiza na estrutura. O trititanato possui uma distribuição lamelar onde o sódio é inserido entre as lamelas, já o hexatitanato apresenta distribuição tunelar onde o sódio é inserido entre os túneis com isso, têm-se respostas elétricas diferentes de acordo com a estrutura formada.

### 3.3.1 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Denominado trititanato de sódio, o  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , possui estrutura monoclinica e grupo espacial P21/m. Os parâmetros de rede da estrutura são obtidos por meio do cartão de identificação com código ICSD – 15463 descrito na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Parâmetros de rede para composto  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  de acordo com ICSD 15463

Composto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	8.5710	3.8040	9.1350	101.57

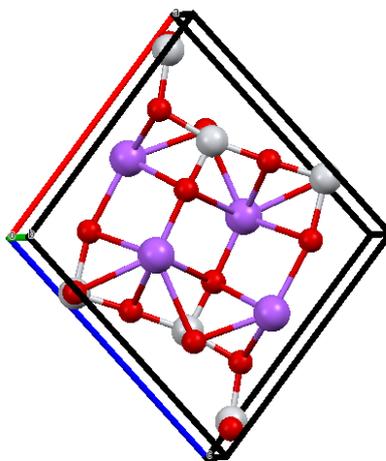


Figura 5: Estrutura  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  produzida por Software Mercury

O trititanato de sódio apresenta estrutura lamelar onde o sódio está inserido entre e matriz de octaedros de  $\text{TiO}_6$ . Estes por sua vez estão agrupados de forma paralela formando uma estrutura com formato de “degraus”, a mesma pode ser observada na Figura 5 [1].

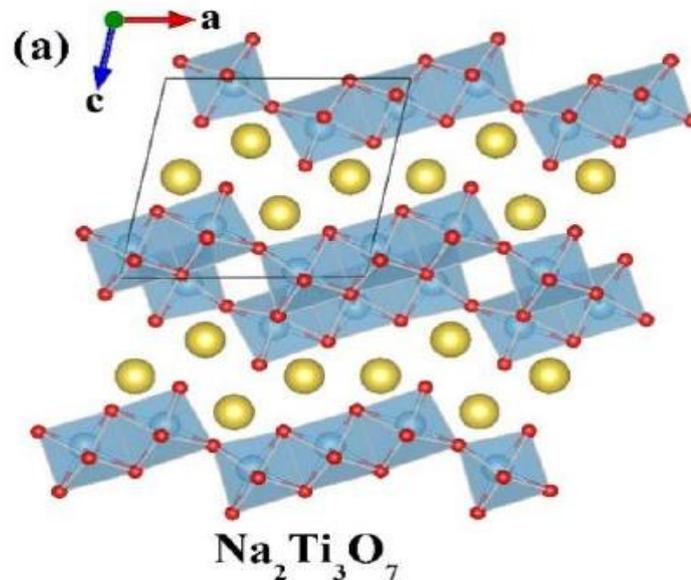


Figura 6: Estrutura cristalográfica teórica para  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Fonte:[22]

A Figura 6 traz a representação teórica esquemática para o trititanato de sódio. Como pode-se observar de forma mais didática, sua estrutura é lamelar aberta com os octaedros de titânio ligados pelos átomos de oxigênio (em vermelho) tendo apenas um átomo de titânio, como vizinho adjacente e com átomos de sódio (átomos em amarelo) dispostos entre as lamelas. Izawa et al [17] aponta essa distribuição da estrutura lamelar aberta como a responsável pela boa troca iônica do material.

Para estudos das estruturas cristalinas se faz necessário o uso de técnicas de caracterização como DRX e Espectroscopia RAMAN, frente a isso o difratograma padrão obtido pelo cartão ICSD- 15463 (Figura 7) com alguns picos identificados com seus respectivos índices de Miller, bem como espectro RAMAN obtido pela literatura Silva,2018 [15](Figura 8).

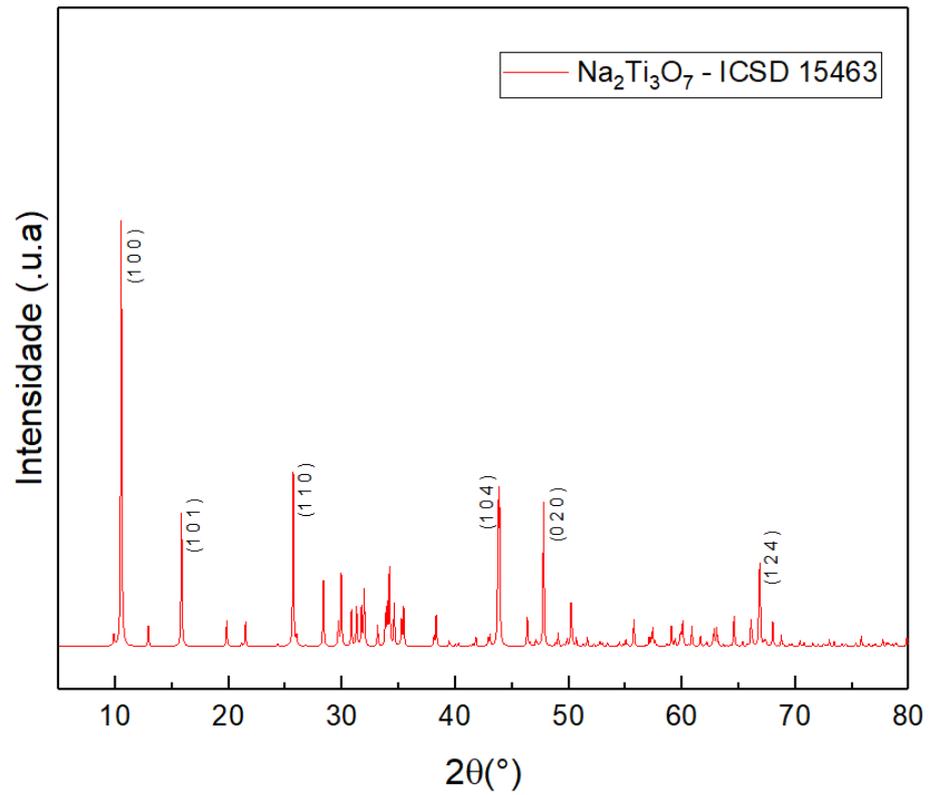


Figura 7: Difratoograma padrão  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  obtido por cartão ICSD15463

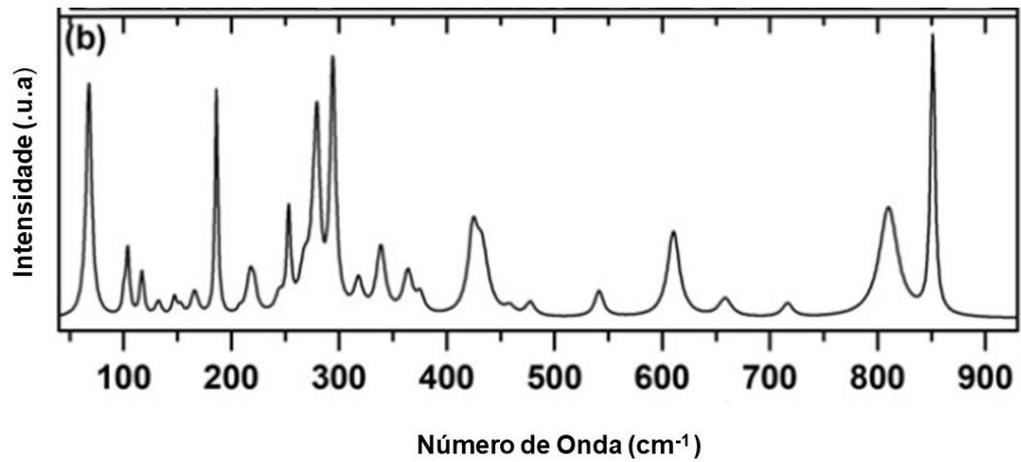


Figura 8: Espectro RAMAN para Trititanato. Adaptado de SILVA,2018

### 3.3.2 Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>

Conhecido como hexatitanato de sódio, o Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, possui estrutura monoclinica, grupo espacial C2/m. Parâmetros de rede de acordo com código ICSD-23877 do banco de dados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de rede para o composto Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> de acordo com ICSD-23877

Composto	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	15.1310	3.7450	9.1590	99.30

O hexatitanato de sódio, representado na Figura 9, estrutura cristalográfica representada na Figura 10, possui uma matriz de octaedros de TiO<sub>6</sub> em formas de zigzag os quais possuem um compartilhamento em suas pontas, e sua estrutura apresenta-se de maneira que permite a presença de túneis, como dito acima [23].

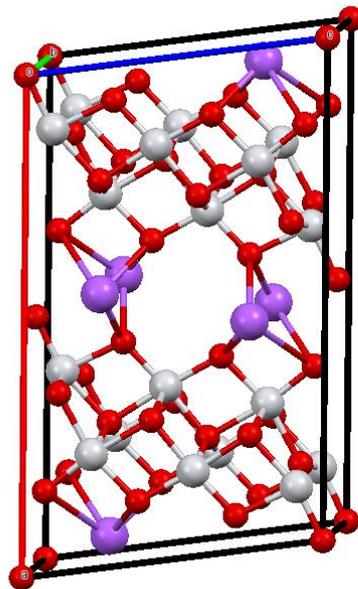


Figura 9: Estrutura Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> produzida por Software Mercury.

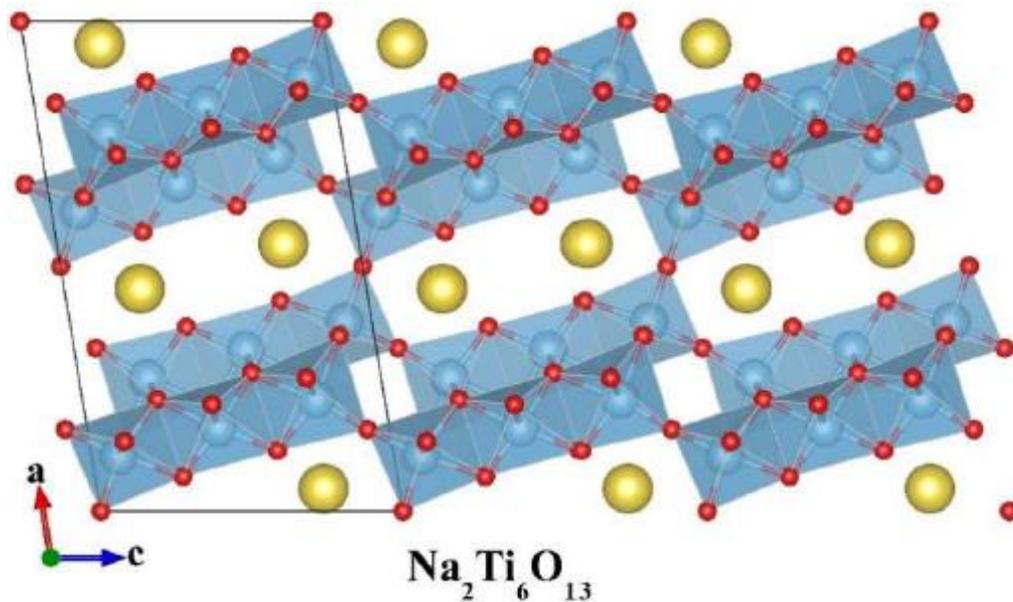


Figura 10: : Estrutura cristalográfica teórica para  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  . Fonte:[22]

Na estrutura do hexatitanato de sódio os átomos de oxigênio (em vermelho) estão interligados por dois átomos de titânio como vizinhos adjacentes formando assim a estrutura tunelar onde os íons de sódio (átomos amarelos) alocam-se entre estes túneis o que se apresenta como ponto positivo [17,24]. O fato de o sódio apresentar um maior raio iônico em comparação com o lítio permite a intercalação deste e outros íons na estrutura do material [25].

Na Figura 11 é possível observar o difratograma padrão obtido por cartão ICSD 23877 com alguns picos mais intensos identificados com seus respectivos índices de Miller,  $2\theta = 11,88^\circ$  ( 2 0 0);  $2\theta = 14,08^\circ$  ( 2 0 -1);  $2\theta = 24,61^\circ$  ( 1 1 0);  $2\theta = 48,3^\circ$  ( 0 2 0). Na imagem seguinte observa-se Espectro RAMAN para Hexatitanato de sódio obtido da literatura com estiramentos característicos identificados [26].

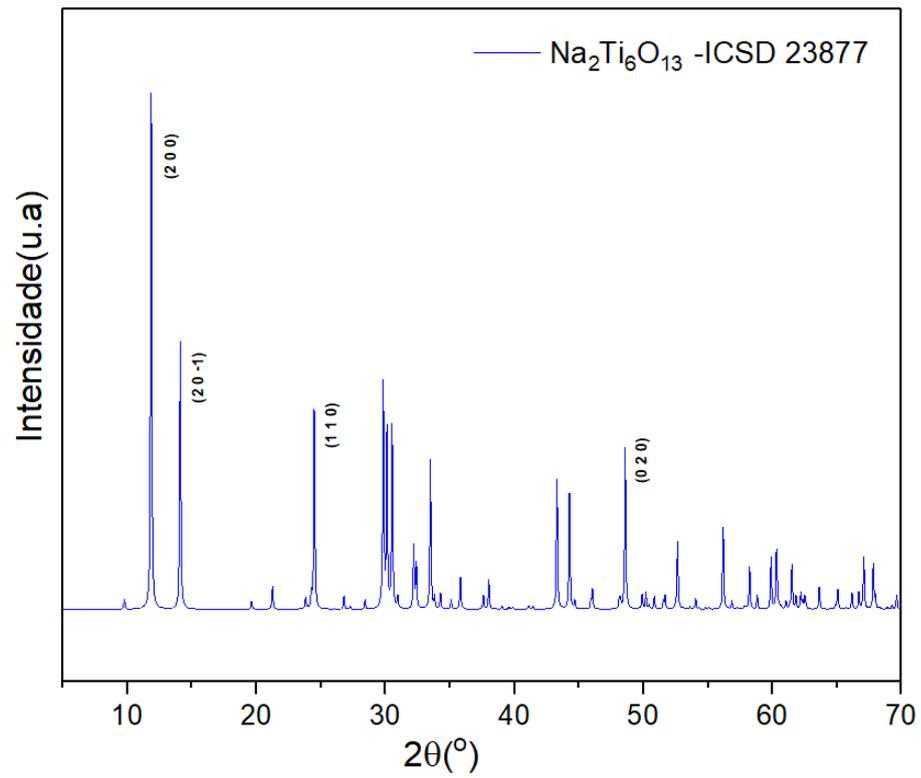


Figura 11: Difratoograma padrão  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  obtido por cartão ICSD23877

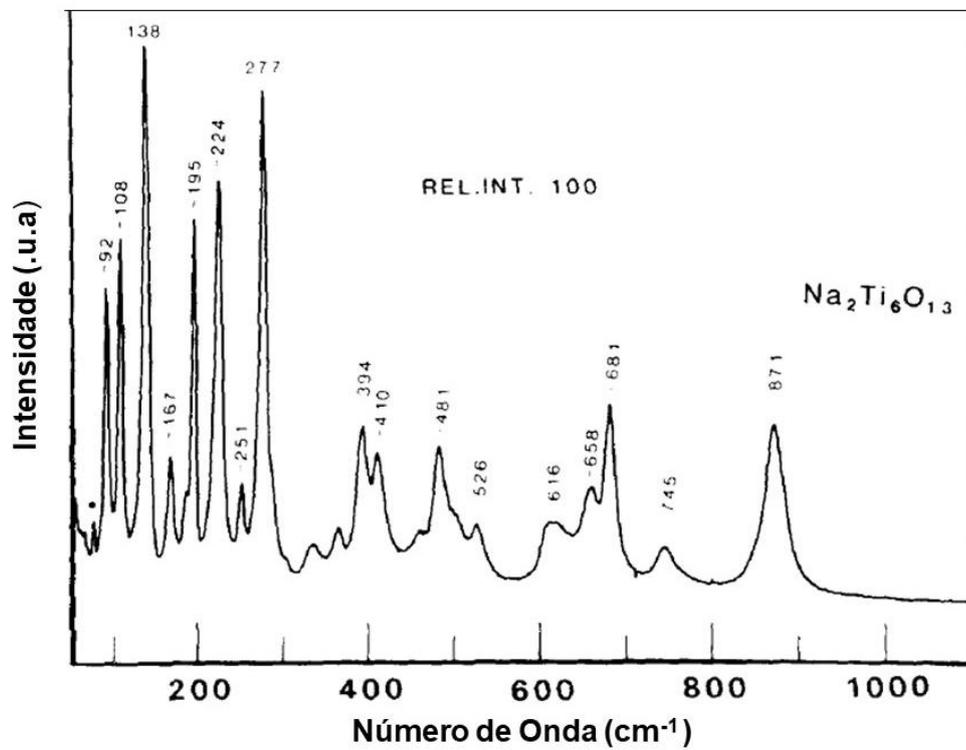


Figura 12: Espectro RAMAN para Hexatitanato. Adaptado de Bamberger,1897

### 3.4 SONOQUÍMICA

A rota sonoquímica utiliza ultrassom de potência para promover as reações químicas em sistemas formados por soluções ou suspensões. Ainda permite a síntese de materiais em escala nanométrica, a qual pode ser realizada por meio de um banho ultrassônico ou por sonicador de ponta.

O banho ultrassônico consiste em um conjunto de transdutores acoplados em uma base que transmite o ultrassom para o sistema. No caso do sonicador de ponteira, a síntese acontece através de uma sonda metálica a qual cobre o transdutor, a sonda fica em contato com o fluido e transmite a energia ultra-sônica que promove o processo de cavitação [27].

Na síntese sonoquímica por sonicadores de potência, é possível controlar parâmetros como tempo e potência. O modelo de sonda utilizada no equipamento pode variar dependendo da finalidade ou tipo de amostra que será submetida ao processo de sonicação.

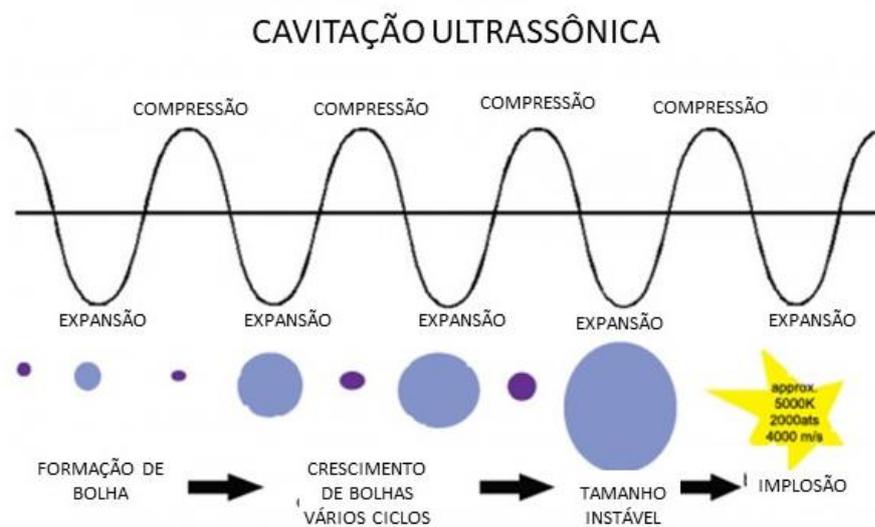
Para melhor compreensão do método em si, se faz necessário entender alguns conceitos. Por exemplo, som é a propagação de uma perturbação por meio de ondas, dependendo do comprimento de onda e sua frequência que pode ou não ser perceptível à audição humana [28].

O ultrassom possui uma frequência acima da faixa de frequência de audição pode ainda ser classificado em ultrassom de diagnóstico e ultrassom de potência. O primeiro possui uma menor energia e é utilizado em técnicas não destrutivas como, por exemplo, na área médica. Já o segundo (ultrassom de potência) possui energia maior, o que permite a ocorrência de processos de cavitação. Precisamente a técnica sonoquímica baseia-se neste fenômeno, sendo possível promover reações químicas no sistema [27].

O processo de cavitação consiste num ciclo de formação, crescimento e implosão de bolhas num sistema (líquido para nosso caso) o que gera cavidades (Figura 13). Estas bolhas são responsáveis pela transmissão de energia no fluido.

Durante a cavitação ocorrem processos de compressão e expansão e conseqüentemente pressões positivas e negativas no sistema. As pressões positivas ocorrem durante processo de compressão o que aproxima as moléculas. Já as

pressões negativas ocorrem devido ao processo de expansão afastando as moléculas essas diferenças de pressões acabam gerando a cavidade. Estas cavidades podem permanecer no sistema ou aumentar de tamanho. As mesmas continuam a absorver energia até um determinado momento, vindo assim a implodir. Esta implosão gera um ponto conhecido como “*hot spot*” uma vez que este representa um ponto de alta temperatura, oriundo dos vapores presentes na cavidade antes de sua implosão [27]. O processo repete-se até o fim da síntese e assim o material é sintetizado.



**Figura 13:** Processo de Cavitação. Fonte: Adaptado de Hielscher – Tecnologia de Ultrassom

### 3.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

A técnica de espectroscopia de impedância complexa (EIC) é muito utilizada quando se deseja caracterizar propriedades elétricas de um material, tanto em estado sólido como para líquidos. Normalmente ela é utilizada para o estudo de materiais dielétricos, condutores iônicos e semicondutores. Consiste em aplicar um campo elétrico variável no tempo sobre a amostra a ser estudada e avaliar a resposta do material devido a tal estímulo [29,30].

Geralmente o estímulo consiste em aplicar uma tensão alternada senoidal com frequência variável. Com os dados obtidos via EIC, é possível modelar um circuito equivalente que descreva o comportamento elétrico do material. A partir de

tal circuito é possível quantificar propriedades do material como um todo e ainda as contribuições de cada região, tanto do grão como do contorno de grão do material estudado [29,30].

Em circuitos de corrente contínua, a resistência é atribuída apenas ao elemento resistor. Entretanto, para circuitos com corrente alternada, outros elementos também imprimem uma resistência à passagem de corrente elétrica, como os capacitores e indutores.

Esta resistência causada por estes elementos é chamada de reatância. A impedância representa a resistência que um circuito elétrico faz à passagem de corrente quando é submetido a uma tensão. A impedância complexa ( $\dot{Z}$ ) é definida, matematicamente, por meio da equação 1, onde R é a resistência e corresponde a parte real de  $\dot{Z}$  se esta não depender da frequência do campo elétrico aplicado e X é a reatância (parte imaginária de  $\dot{Z}$ ) que pode ser indutiva ou capacitiva [23,25,26].

$$\dot{Z} = R \pm jX \quad (1)$$

No presente trabalho essa teoria vai ser empregada para calcular a condutividade elétrica (uma propriedade intrínseca do material) e assim verificar o potencial uso como eletrólito de estado sólido dos materiais produzidos. Assim sendo, ao utilizar a técnica de EIC é possível determinar o valor da resistência do material. Conhecendo o fator de forma da pastilha moldada (onde d é o diâmetro e  $\varepsilon$  é a espessura) calcula-se a condutividade por meio da equação a seguir [9,29,31]:

$$\sigma = \frac{4}{\pi} \frac{\varepsilon}{Rd^2} \quad (2)$$

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

A preparação das partículas tem início em uma mistura que contém os seguintes reagentes relatados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados, fórmula química com seus respectivos fabricantes e pureza.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante / Pureza
Hidróxido de Sódio	NaOH	Merk / 99%
Isopropóxido de Titânio	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Aldrich / 97%
Álcool Isopropílico	$C_3H_8O$	Synth / 99,5%

Além dos reagentes acima citados, fez-se uso de água de alta pureza Mili-Q utilizada como meio dispersante para promover a reação.

Em um béquer preparou-se uma solução que contém isopropóxido de titânio ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ) e álcool isopropílico (Solução A) que é então adicionada a outro béquer que contém hidróxido de sódio dissolvido em água Mili-Q (Solução B) formando assim uma suspensão denotado como C.

A solução C é submetida ao agitador magnético por aproximadamente 5 minutos e logo em seguida é submetido ao processo de sonicação em sonicador Ultrassônico de Ponteira modelo QR750 da marca ECO-SONICS em tempo fixo de 15 minutos, repetiu-se todo o processo para todas as faixas de potência (20%,35%,50%,65%,80%,95%).

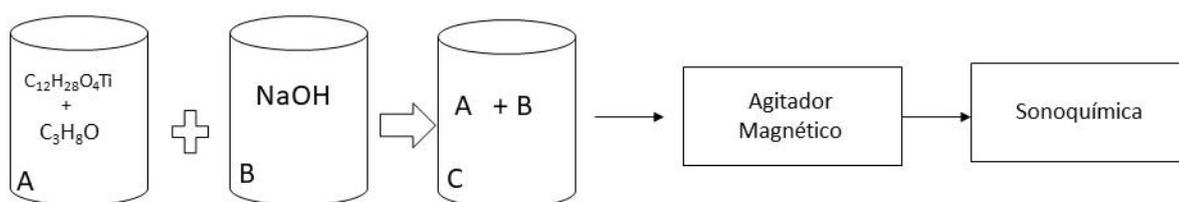
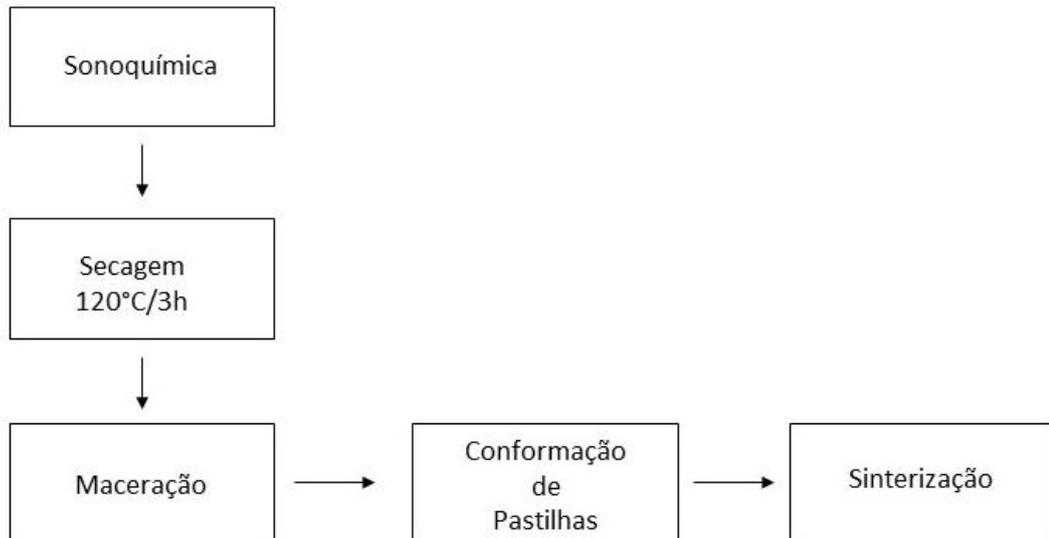


Figura 14: Esquema da primeira etapa de síntese do material

Ao ser retirado do sonicador, o material foi submetido ao processo de secagem em estufa (modelo NI1512, da marca NOVA ) à temperatura de 120 °C por 3 h. Em seguida o material foi macerado em almofariz de ágata, ficando em forma de pó. Uma parte das amostras em pó foi submetida a um tratamento térmico de sinterização em duas temperaturas, 800 °C e 900 °C, ambas por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno mufla (modelo 3000, da marca EDG).



**Figura 15:** Segunda etapa de Síntese do material

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A caracterização estrutural da amostra em pó foi realizada por meio da técnica de Difração de Raios-X (DRX), no equipamento Panalytical, modelo Empyrean, no Laboratório de Materiais- LabMat, da Universidade Federal do Amazonas.

Os parâmetros utilizados foram: radiação de Cu- $\kappa$  ( $\lambda=0,1541$  nm), em uma faixa angular de  $5-90^\circ$  de  $2\theta$ , reflexão convencional, passo de  $0,02^\circ$ .

A identificação das fases foi realizada por meio dos difratogramas obtidos. Após manipulações adequadas, foram comparados com os padrões teóricos, os quais foram obtidos no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

## 4.3 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Uma técnica habitualmente usada para efeitos de corroboração dos resultados obtidos por DRX é a Espectroscopia Raman [22]. Para as amostras em estudo as medidas foram realizadas em um espectrômetro dispersivo RAMAN, com microscopia óptica Bruker, modelo SENTERRA, de sistema confocal, operando com linha de laser de 532 nm (verde), intervalo de integração de  $10$  s $^{-1}$ , na faixa compreendida entre  $50$  a  $2,745$  cm $^{-1}$ .

#### 4.4 TAMANHO DE CRISTALITO

O tamanho do cristalito ou diâmetro médio das partículas foi determinado a partir da equação de Scherrer, descrita a seguir:

$$T_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3)$$

Onde:

$T_c$  – tamanho médio das partículas;

$K$  – Coeficiente de forma da partícula, assumindo uma esfera tem-se  $k=0,9$ ;

$\lambda$  - Comprimento de onda da radiação;

$\beta$  - Largura meia altura do pico (FWHM) ;

$\theta$  – Ângulo de difração ou ângulo de Bragg

Vale ressaltar que o coeficiente  $K$  pode assumir outros valores, uma vez que este depende da forma da partícula, convencionou-se a utilização de  $K = 0,9$ , pois esse é a aproximação do valor quando se assume a partícula como esfera ou até mesmo quando não há informações que indiquem de fato a forma.

#### 4.5 TERMOGRAVIMETRIA

A corrida foi realizada em um SDT Q600 da Ta Instrument, localizado no laboratório de Ensaio Físico-Químicos/FT/UFAM. A amostra foi aferida a aproximadamente 10 mg, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até a temperatura final de 1000 °C, com fluxo de gás N 5.0 de 30 ml/min. O cadinho utilizado nos testes foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa.

#### 4.6 CONFECÇÃO DE PASTILHAS

Para realização de testes como método de Arquimedes bem como impedância de espectroscopia elétrica necessita que o material se encontre em formato de pastilhas a partir dos pós produzidos.

As pastilhas foram confeccionadas no laboratório Nanopol-UFAM, no qual se fez uso de uma prensa hidráulica, aplicando-se 2 toneladas pelo tempo de 5 min. Para cada pastilha, foi mensurado 0,6 g do material em pó, aproximadamente. Após,

a prensagem, as pastilhas então foram sinterizadas a 900 °C/1h com taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno mufla (modelo 3000, da marca EDG) o resfriamento ocorreu dentro forno, para melhor densificação das mesmas.

#### 4.7 ARQUIMEDES

Através do método de Arquimedes é possível calcular a densidade aparente da amostra. Realizou-se o teste de densidade para as amostras *in verde* e após sinterização. O método de Arquimedes para medida de absorção de água, densidade e porosidade aparente foram realizadas no LPMaT – UFAM. Este teste foi fundamentado na norma ASTM C20-00 com auxílio de balança de precisão, (modelo AUX220, marca SHIMADZU) adaptada com o módulo de densidade.

A massa à seco ( $M_s$ ), das pastilhas foi obtida por pesagem simples em balança de precisão (Tabela 4).

**Tabela 4: Diâmetro, peso e espessura das pastilhas**

Amostra	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Peso (g)
20%	2,43	12,91	0,60
35%	2,20	12,90	0,60
50%	2,34	13,00	0,60
65%	2,41	12,82	0,59
80%	2,61	12,85	0,60
95%	2,60	13,00	0,61

Posteriormente as pastilhas foram imersas em béquer individuais contendo água destilada os quais ficaram em “Banho Maria” por tempo determinado de 2 h, após aquecimento, as amostras foram retiradas do banho e deixadas imersas em água destilada por 12h.

Após “Banho Maria”, as pastilhas foram pesadas em módulo de densímetro, onde primeiramente mede-se a massa da pastilha imersa em água destilada à 25 °C, obtendo assim a Massa lmersa ( $M_i$ ); retirou-se a pastilha e com auxílio de papel toalha umidificado com água destilada e retirou-se o excesso de água adsorvida. Em

seguida, mediu-se novamente a pastilha, sem imergi-la em água, sendo possível obter assim a Massa a úmido ( $M_u$ ). Os valores podem ser observados na Tabela 5.

**Tabela 5: Valores de  $M_i$  e  $M_u$  para teste de Arquimedes.**

Amostra	Massa lmersa ( $M_i$ )	Massa úmida ( $M_u$ )
20%	0,3576	0,5509
35%	0,3313	0,5048
50%	0,3579	0,5648
65%	0,3307	0,5077
80%	0,3441	0,5133
95%	0,4240	0,6642

Sob posse de todos estes dados descritos, calculou-se a Porosidade Aparente (%PA), absorção de água (%AA) e densidade aparente ( $\rho$ ) através das equações a seguir:

$$\%PA = \frac{M_i - M_s}{M_i - M_u} \quad (4)$$

$$\%AA = \frac{M_u - M_s}{M_s} \quad (5)$$

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (6)$$

#### 4.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA – EIC

As medidas foram realizadas no GNF – GRUPO DE NANOMATERIAIS FUNCIONAIS na Universidade Federal de Sergipe, em equipamento Analisador de Impedância Solartron Analytical 1206, acoplado a uma interface dielétrica (Solartron, 1296) nos seguintes parâmetros: faixa de frequência variando de 10 Hz a 1 MHz; amplitude de 0,5 V; sob temperatura fixa de 25 °C. A partir das medidas podem calcular-se os valores de condutividade e resistividade para cada condição a partir das seguintes equações:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (7)$$

onde: R – Resistência Elétrica;

$\rho$  – Resistividade (propriedade intrínseca do material)

L – espessura;

A- Área da secção transversal perpendicular à direção da corrente.

Conhecendo o valor de  $\rho$ , calculamos a condutividade ( $\sigma$ )

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (8)$$

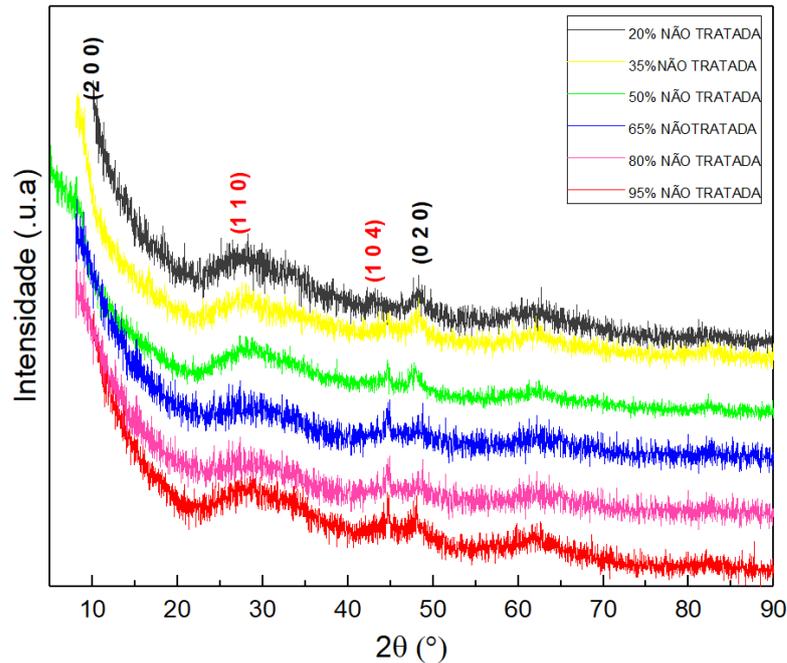
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção traz o resultado da análise estrutural das amostras que foram sintetizadas, dividida em dois grupos: amostras com e sem tratamento térmico.

### 5.1 AMOSTRAS NÃO TRATADAS TERMICAMENTE

#### 5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 16, observam-se os difratogramas das amostras sem tratamento térmico. Como pode ser observado, as amostras apresentam picos com aspectos muito alargados o que demonstra a baixa cristalinidade dos pós após a sínteses. Este comportamento também foi observado nos trabalhos de LEYET et al (2018)[5] e FAGUNDES et al (2018)[6]. O que já era esperado ocorrer, uma vez que as amostras apresentam um estado de “baixa cristalinidade” ou um tamanho de partícula muito pequeno [5].



**Figura 16:** Amostras sintetizadas e não tratadas termicamente.

Mesmo com aspecto acima mencionado é possível identificar manifestações de picos correspondentes a fases de hexatitano de sódio  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (representados no difratograma pelos índices de Miller em preto) em aproximadamente  $2\theta = 11,88^\circ$  (2 0 0) e  $2\theta = 48,7^\circ$  (0 2 0) e a fase de trititanato de sódio  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (índices de Miller em vermelho), em aproximadamente  $2\theta = 25,88^\circ$  (1 1 0) e  $2\theta = 43,94^\circ$  (1 0 4).

Tal resultado comprova a necessidade de se realizar o processo de tratamento térmico, como já mencionado, afim de promover a cristalização do material e melhor identificação de fases e o estudo da mesma.

### 5.1.2 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada para todas as amostras, no entanto apenas é apresentado os gráficos de algumas condições, já que estas apresentam similaridade nos resultados. Sendo assim, determinaram-se então como baixas potências 20 % e 35 %, média potência 50 % e 65 % e altas potências 80% e 95%. A Figura 17 mostra os comportamentos Termogravimétricos (TG) e diferenciais de calorimetria de varredura (DSC).

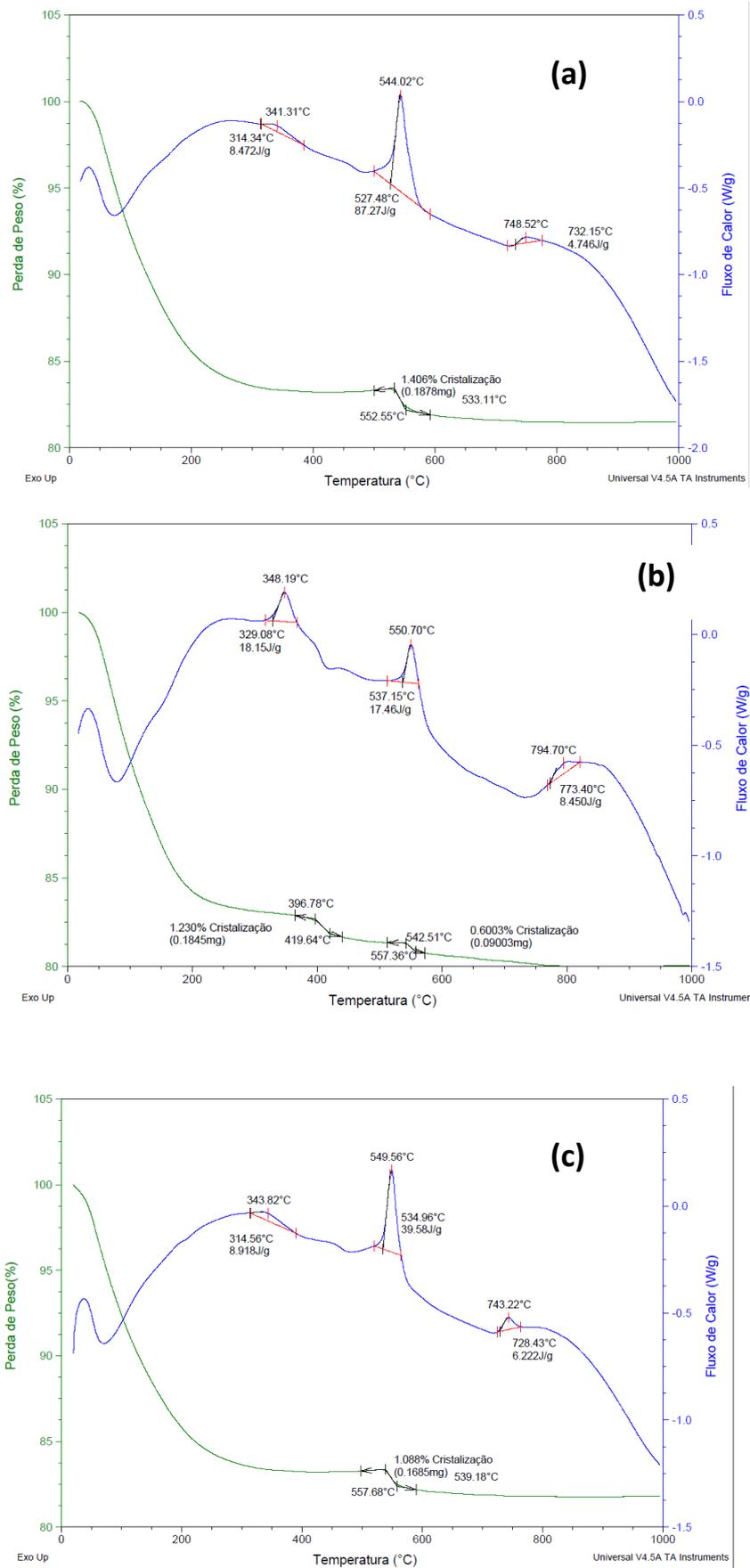


Figura 17: Análise térmica amostras não tratadas termicamente (a) 20% (b) 65% e (c) 80%

Eventos similares foram observados para todas as amostras com ocorrência de picos endotérmicos para temperaturas abaixo de 200 °C. Esses estão relacionados com a perda de água e orgânicos de baixas temperaturas. Um pico exotérmico em torno de 350 °C pode estar relacionado a volatilização de grupos hidroxilas presentes nos precursores utilizados na reação.

Em torno de 600 °C há um pico exotérmico, de acordo com a literatura [32], corresponde ao início de formação de fase. Finalmente para o pico exotérmico em torno de 800 °C está relacionado a formação de fase de trititanato de sódio  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  bem como cristalização. As pequenas variações nas posições dos picos encontrados para cada uma das amostras estão relacionadas com o efeito da potência utilizada durante o processo de sínteses de cada amostra.

## **5.2 AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE**

### **5.2.1 TRATADAS A 800 °C/1h**

#### **5.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Com auxílio do software X'Pert HigScore Plus o qual identifica e faz um simples refinamento para quantificação de fases, foi possível identificar quais são as fases presentes nas amostras sintetizadas em cada potência. Também foi possível fazer uma estimativa da porcentagem de cada fase. Neste caso o erro de determinação para todas as amostras foi inferior a 5%.

Na Figura 18 há uma representação dos difratogramas das amostras tratadas a 800 °C/1h. Os picos apresentam-se com aspectos mais definidos quando comparado ao difratograma obtido para as amostras não tratadas, o que comprova a efetividade do tratamento térmico para cristalização do material, permitindo assim a identificação das fases e direção cristalográficas.

Para todas as condições os difratogramas apresentam comportamento similares com presença de picos correspondente tanto para fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  quanto para  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

**Tabela 6:** Quantificação de fases presentes para algumas condições, variando potência com tempo fixo de 15 minutos, amostras tratadas termicamente à 800 °C/1h.

POTÊNCIA TEMPO:15 min	% de Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	% de Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
20%	46	54
35%	49,8	50,2
50%	49,3	50,7
65%	54,9	45,1
80%	58	42,0
95%	49,1	50,9

Os picos correspondentes à fase e alguns índices de Miller característicos são identificados no gráfico, para o trititanato de sódio em aproximadamente  $2\theta = 10,52^\circ$  (1 0 0);  $2\theta = 15,95^\circ$  (1 0 1);  $2\theta = 66^\circ$  (1 2 4); Para hexatitanato de sódio:  $2\theta = 11,88^\circ$  (2 0 0);  $2\theta = 14,08^\circ$  (2 0 -1);  $2\theta = 24,61^\circ$  (1 1 0);  $2\theta = 48,3^\circ$  (0 2 0). Os picos identificados por “ \* ” não possuem o índice de Miller identificado por ser um ponto onde existe sobreposição de sinais o que dificulta a identificação exata a partir de seu índice de Miller.

Como observado no diagrama de fase (Figura 4), apresentado na seção 3.3 deste manuscrito, a formação das fases Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (hexatitanato de sódio) quanto Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (trititanato de sódio) é muito próxima. Isto explica a coexistência destas fases durante a síntese. Onde primeiro há uma formação de trititanato de sódio logo seguida do hexatitanato de sódio.

Na Figura 19, observa-se o comportamento para amostra de 80% onde constatou-se a correspondência dos picos característicos para as fases analisadas. Este fenômeno se repete para as outras amostras. A posição muito próxima em  $2\theta$  para alguns picos pode levar a uma identificação errônea em relação a qual fase se trata, com análise de uma técnica complementar pode-se então melhor compreender o comportamento das fases.

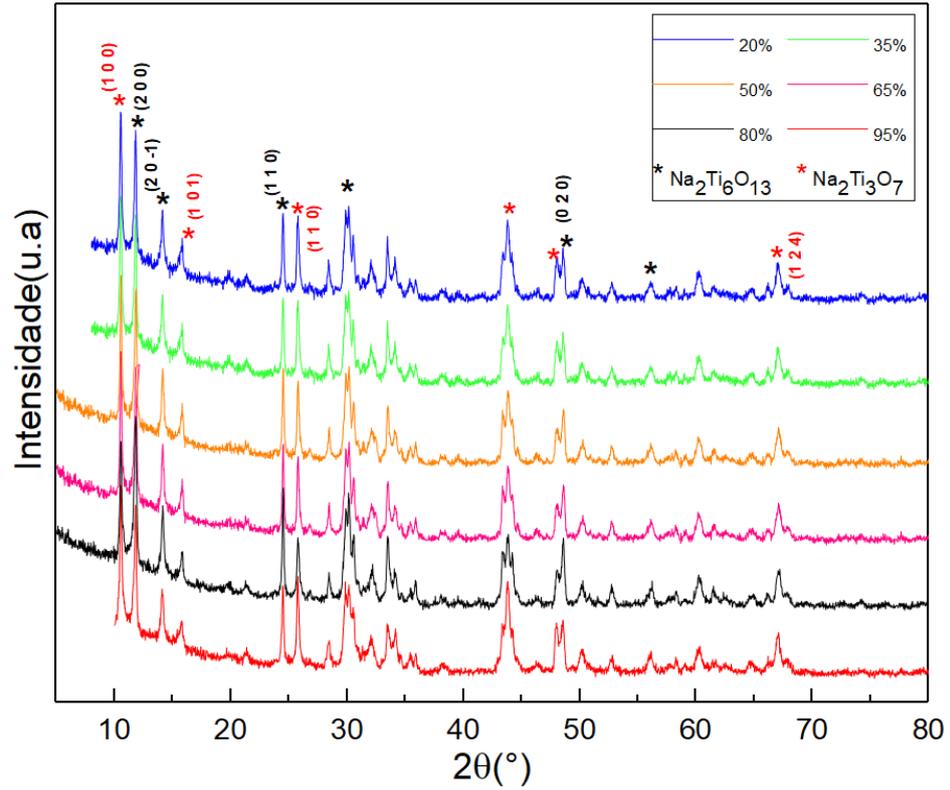


Figura 18: Amostras tratadas 800 °C/1h com fases identificadas

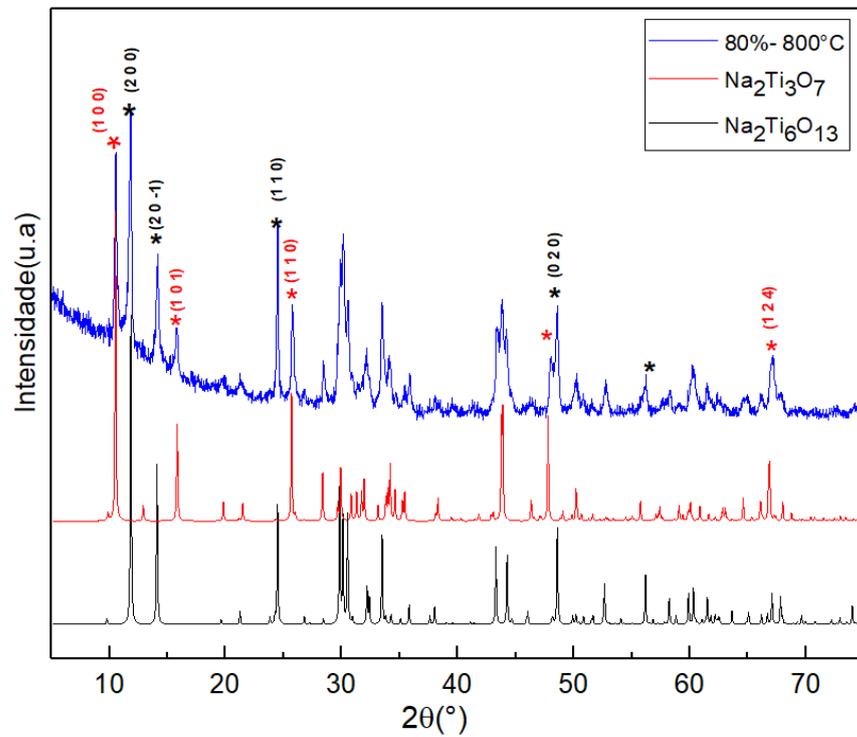


Figura 19: Difratogramas: da amostra sintetizada com 80 % de potência e depois tratada termicamente a 800 °C/1h; da fase hexatitanato de sódio com ICSD padrão ID 23877; e da fase trititanato de sódio com ICSD padrão ID 154630.

### 5.2.1.2 ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na Figura 20, são apresentados os espectros de Raman dos pós tratados termicamente a 800 °C/1h.. Os espectros experimentais obtidos a temperatura ambiente, apresentam uma similaridade com os espectros RAMAN encontrados na literatura correspondentes as fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [15] e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  [26].

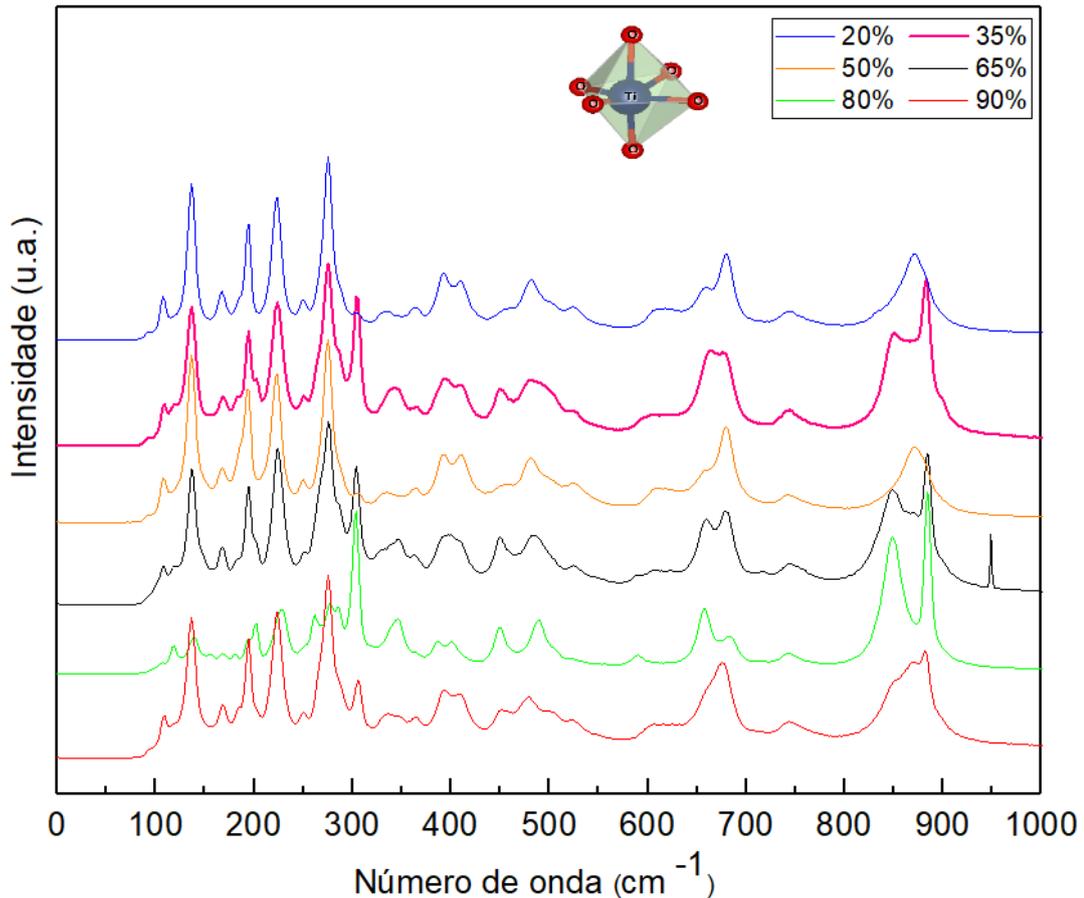


Figura 20: Espectro RAMAN das amostras tratadas 800°C/1h.

Através do software X'Pert HigScore Plus foi possível confirma a porcentagem qualitativa das fases presentes em cada formulação sintetizada (Tabela 6). Como já observado e discutido na seção anterior, também foi constatado a presença dos picos correspondentes as duas fases de titanato de sódio.

Para uma melhor visualização do comportamento do espectro Raman das amostras escolheu-se, para exemplo ilustrativo a amostra sintetizada com potência de 20% (Figura 21). De acordo com análises anteriores esta amostra apresenta uma presença majoritária da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

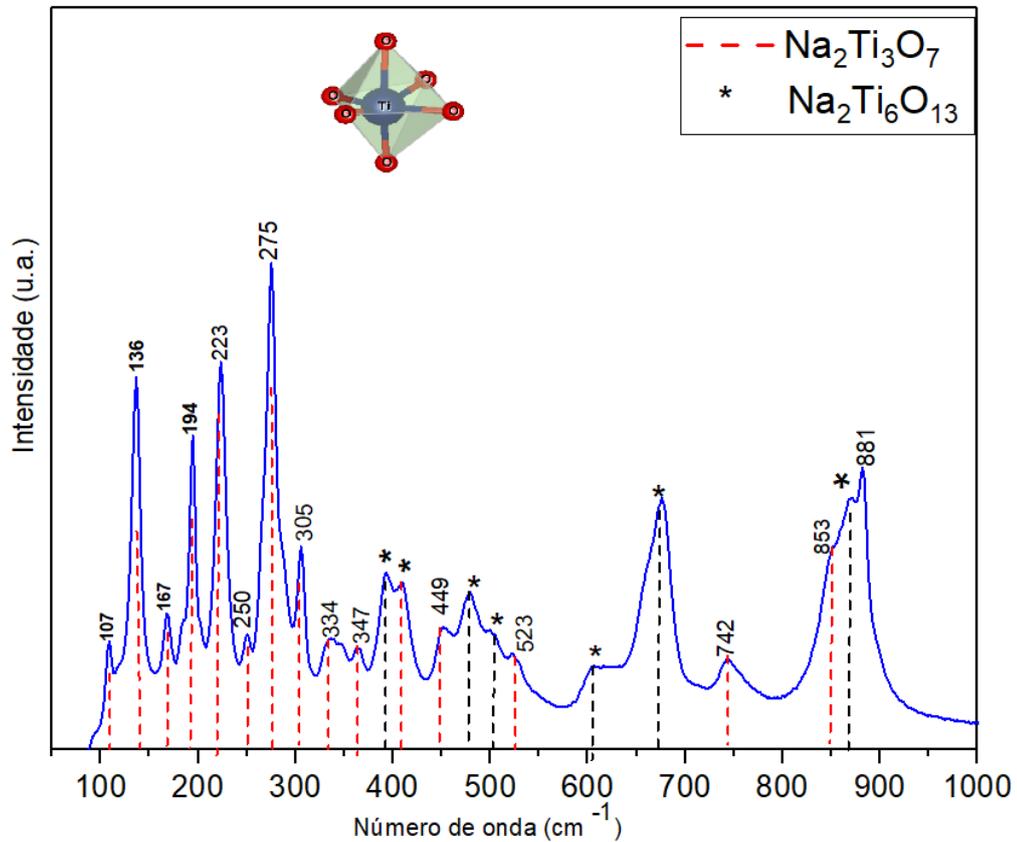


Figura 21: Espectro RAMAN amostra 20% tratada a 800°C/1h

Tabela 7: Número de onda experimental amostra 20% tratada 800 °C/1h, representações irreduzíveis e as respectivas atribuições dos modos normais de vibração Raman para o Trititanato de Sódio.

Exp. (cm <sup>-1</sup> )	Rep. Irreduzível	Atribuição
107	B <sub>g</sub>	τO3-Na1-O6
136	B <sub>g</sub>	ω01 - Na2 - O4
167	B <sub>g</sub>	τTi1 - O1 - Ti3
194	A <sub>g</sub>	δaNa1 - O3
223	A <sub>g</sub>	δaO3 - Ti2 - O4
250	A <sub>g</sub>	δaO1 - Ti3 - O2
275	A <sub>g</sub>	τO5 - Ti2 - O6
305	B <sub>g</sub>	ωO2 - Ti2 - O3
334	A <sub>g</sub>	νaO2 - Ti2 - O4
347	A <sub>g</sub>	σO2 - Ti2 - O3
449	A <sub>g</sub>	σO5 - Ti1 - O4
523	A <sub>g</sub>	σO1 - Ti1 - O4
742	A <sub>g</sub>	νsO1 - Ti1 - O4
853	A <sub>g</sub>	νTi1 - O4
881	A <sub>g</sub>	νsO3 - Ti2 - O5

A presença majoritária da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  é confirmada pelo espectro na Figura 21 na qual revela-se a presença de vibrações com números de onda 107, 136, 167, 194, 223, 250, 275, 392, 409, 479, 523, 742 e  $871 \text{ cm}^{-1}$  o qual é atribuído ao trititanato ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) de acordo com estiramentos encontrados na literatura (SILVA 2018; Bambergue 1987) [15,26]. Já, os estiramentos identificados apenas por “\*” são característicos apenas para  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  em menor concentração. Isso nos confirma o que foi identificado no DRX sobre a coexistência de fases, apesar da tendência de formação de uma fase específica [15,26,33,34].

Na tabela 7 encontra-se o número de onda experimental obtido e as representações irredutíveis com respectivas atribuições dos modos normais de vibração do Raman para Trititanato de Sódio extraídos da literatura [15].

### 5.2.1.3 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO

A Tabela 8 representa os valores médios do Tamanho de Cristalito de forma qualitativa, onde nota-se uma similaridade nos valores para maioria das condições, sendo 65 % e 80 % os quais apresentam a maior diferença com um aumento de quase 10 nm, condições estas onde as amostras apresentam fase principal de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

**Tabela 8: Tamanho médio cristalito para amostras tratadas  $800^\circ\text{C}/1\text{h}$**

POTÊNCIA	TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO (nm)
20%	59,79
35%	52,55
50%	53,55
65%	64,70
80%	67,92
95%	54,02

### 5.2.1.4 ANÁLISE TÉRMICA

Foi observado eventos similares para as amostras com ocorrência de picos endotérmicos para temperaturas a baixo de  $200^\circ\text{C}$  os quais estão relacionados a perda de água absorvida, assim como observado para amostras não tratadas termicamente [5,35].

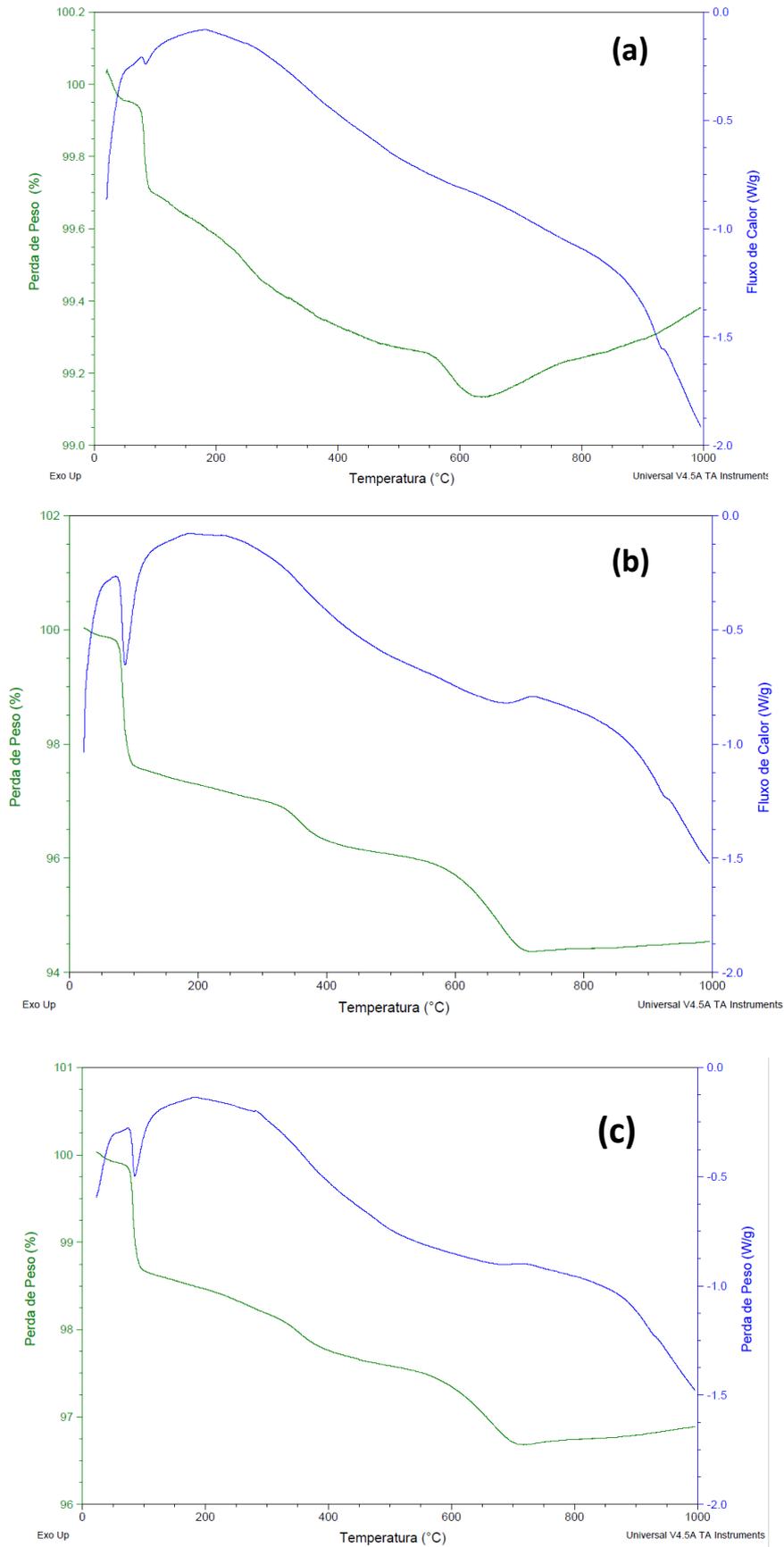


Figura 22: Análise térmica das amostras tratadas termicamente 800°C/1h: (a) 20% (b) 65% e (c) 80%

Já os picos exotérmicos em torno de 350 °C pode ser relacionado a volatilização de outros compostos. Um detalhe a ser destacado é que não se apresenta o pico exotérmico em torno de 800 °C relacionado a formação de fase bem como cristalização. Isso já era esperado, uma vez que o intuito do tratamento térmico realizado era a cristalização da amostra [35].

## 5.2.2 TRATADAS 900 °C / 1h

### 5.2.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A quantificação qualitativa da porcentagem de fases (Tabela 9) demonstra que para esta condição de tratamento térmico há uma tendência preferencial para a formação da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

**Tabela 9:** Quantificação de fases presentes, variando potência com tempo fixo de 15 min, amostras tratadas termicamente à 900°C/1h.

POTÊNCIA TEMPO:15 min	% de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	% de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
20%	83	17
35%	87,5	12,5
50%	66	34
65%	100	0
80%	66	34
95%	74	26

Os resultados das medidas de DRX das amostras podem ser observados na Figura 23. Os picos principais para o  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  estão identificados com seus respectivos índices de Miller, em “\*” é identificada a fase secundária de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Para  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,  $2\theta = 11,86^\circ$  (2 0 0);  $2\theta = 14,08^\circ$  (2 0 -1);  $2\theta = 48^\circ$  (0 2 0) repete-se para todas as condições. Já em  $2\theta = 10,52^\circ$  (1 0 0);  $2\theta = 15,93^\circ$  (1 0 1) e  $2\theta = 25,68^\circ$  (1 1 0) há manifestação para picos correspondentes, em menor intensidade, à fase secundária de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , picos os quais podem ser observados para todas faixas de potência exceto para 65%.

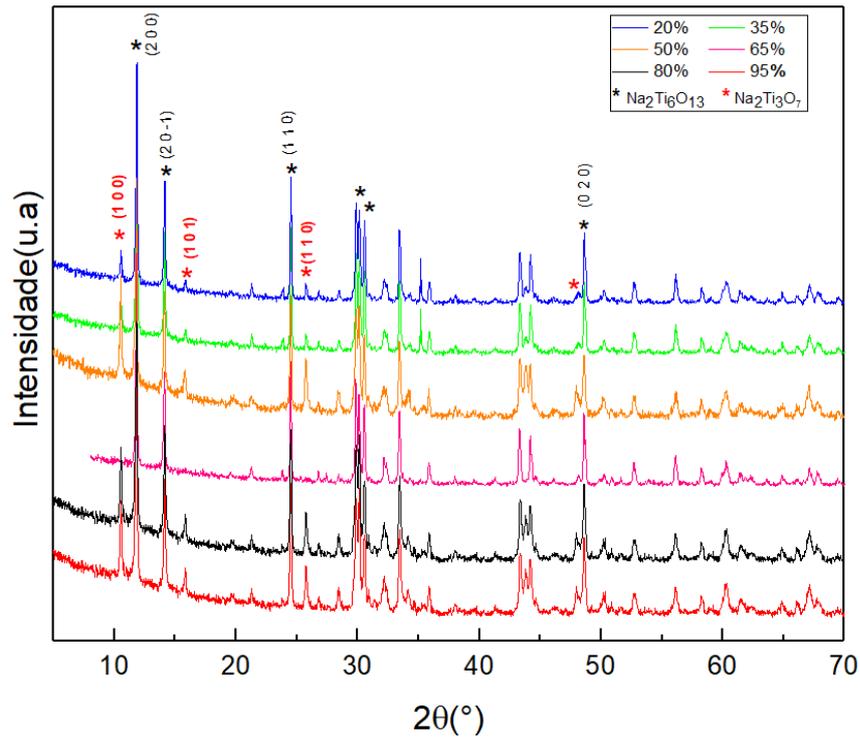


Figura 23: Amostras tratadas 900°C/1h para todas as faixas de potência

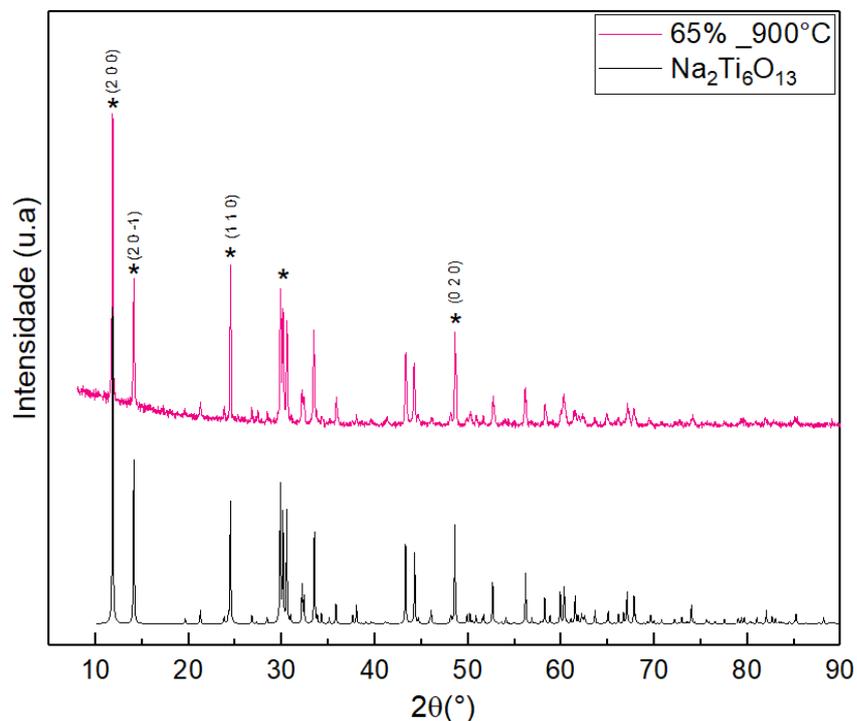


Figura 24: Amostra sintetizada a 65% e tratada termicamente a 900°C/1h e difratograma padrão para Trititanato cartão ICSD 23877

Pontualmente em 65% (Figura 24) logrou-se fase única de Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. Identificaram-se alguns planos dos picos mais intensos. A efetividade da formação da fase é confirmada pelos resultados obtidos no trabalho de FAGUNDES 2018 [6],

os quais corroboram o fato que temperaturas acima de 850°C favorecem a formação de hexatitanato de sódio[6].

O fenômeno de formação para uma fase majoritária deve-se ao fato que para tratamento térmico realizado nesta temperatura de 900°C é fornecida a energia necessária para uma melhor transformação de fase além de permitir que a mesma se mantivesse estável.

Dados do diagrama de fase nos demonstram que a partir de 800°C é possível obter fases de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  e que esta última ocorre logo em seguida da primeira numa faixa de transição de fase muito tênue. Durante a síntese via sonoquímica é promovida a formação dos núcleos de ambas as fases, que são isoestruturais, e durante o tratamento térmico estes núcleos desenvolvem-se, sendo  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a primeira fase a ser desenvolvida.

#### **5.2.2.2 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Para as amostras tratadas a 900°C os espectros Raman (Figura 25) apresentam comportamento similar para todas as faixas de potência utilizada. Os resultados de Raman foram analisados comparando com os resultados de DRX e da análise qualitativa pelo software X'Pert HigScore Plus.

A maior tendência para formação de hexatitanato de sódio para esta condição como já relatado, é explicado pelo fato do tratamento de 900°C fornecer a energia necessária para o desenvolvimento dos núcleos da fase de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  promovidos durante a síntese.

De acordo com resultado de DRX a amostra sintetizada em faixa de potência de 65% apresenta fase única de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , na Figura 26. O espectro Raman para esta potência é exposto com os estiramentos identificados correspondentes a fase acima citada.

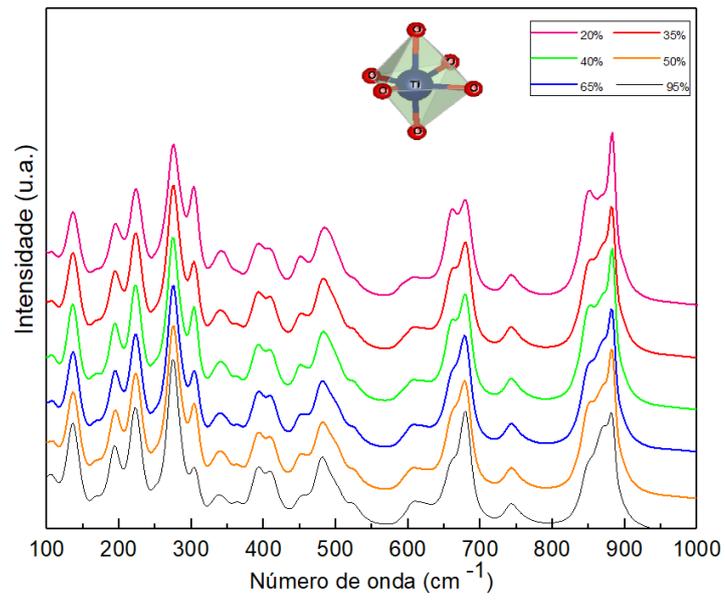


Figura 25: Espectro RAMAN amostras tratadas 900°C/1h

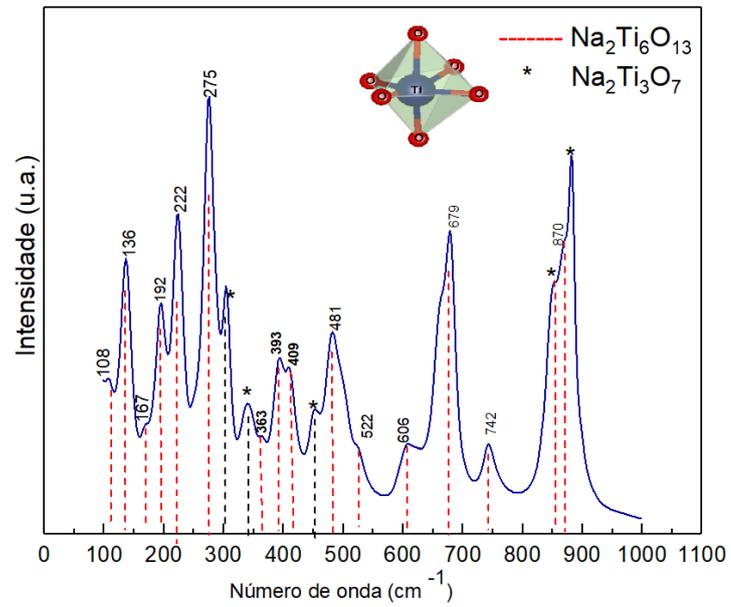


Figura 26: Espectro RAMAN amostra 65% tratada a 900°C/1h

Tabela 10: Número de onda experimental amostra 65% tratada 900 °C/1h, representações irreduzíveis e as respectivas atribuições dos modos normais de vibração Raman para o hexatitanato de Sódio.

Exp. (cm <sup>-1</sup> )	Rep. Irreduzível	Atribuição
108	A <sub>g</sub>	α Na1
136	B <sub>g</sub>	α O2-Ti1-O3
167	A <sub>g</sub>	ρ O6-Ti3-O7
192	A <sub>g</sub>	α Na1
222	B <sub>g</sub>	τ O5-Ti3-O7
275	B <sub>g</sub>	ω O3-Ti2-O5
363	A <sub>g</sub>	α O4-Ti3-O6
393	B <sub>g</sub>	ρ O2-Ti2-O4
409	A <sub>g</sub>	υ O2-Ti1
481	B <sub>g</sub>	υ O6-Ti1
522	A <sub>g</sub>	υa O5-Ti3-O6
606	B <sub>g</sub>	υ O4-Ti2
679	B <sub>g</sub>	υ O4-Ti2
742	A <sub>g</sub>	υs O3-Ti2-O5
870	A <sub>g</sub>	υ Ti3-O7

No entanto, há breves manifestações de estiramentos correspondentes para fase de trititanato de sódio. O que será explicado por esta técnica apresentar uma sensibilidade maior do que a técnica de DRX conseguindo assim detectar a presença da fase secundária de Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [15,33,34,36].

Na Tabela 10 apresenta-se o número de onda experimental obtido para 65% tratada a 900 °C bem como e as representações irreduzíveis com respectivas atribuições dos modos normais de vibração do Raman dos estiramentos correspondentes para hexatitanato de sódio extraídos da literatura[22].

### 5.2.2.3 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO

Nesta condição as amostras apresentam um tamanho de cristalito maior quando comparado com as amostras tratadas a 800 °C. Outra característica é que os valores de tamanho de cristalito obtidos são similares entre si.

O aumento no tamanho de cristalito, comparado com os obtidos no tratamento de 800 °C/1h, acontece devido ao fato que para a condição de 900 °C/1h induz um crescimento preferencial da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Isto pode ser motivado pelo fato que as amostras recebem energia necessária para o desenvolvimento e estabilidade desse tipo de estrutura. A condição de 65% de potência, na qual qualitativamente obteve-se 100% de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  apresentou o maior tamanho médio de cristalito.

Tabela 11: Tamanho médio de cristalito das amostras tratadas 900 °C/1h

Potência	Tamanho médio do cristalito
20%	73,33
35%	73,33
50%	68,68
65%	73,97
80%	68,68
95%	68,84

### 5.2.2.4 ANÁLISE TÉRMICA

Comportamento similar ao exposto para as amostras tratadas a 800 °C/1h, ocorrência do pico endotérmico próximo a 200 °C apresenta-se mesmo que de forma menos intensa e corresponde a perda de umidade da amostra. A ausência dos picos exotérmicos para temperaturas a cima de 800 °C confirma a efetividade do tratamento na formação e cristalização da fase.

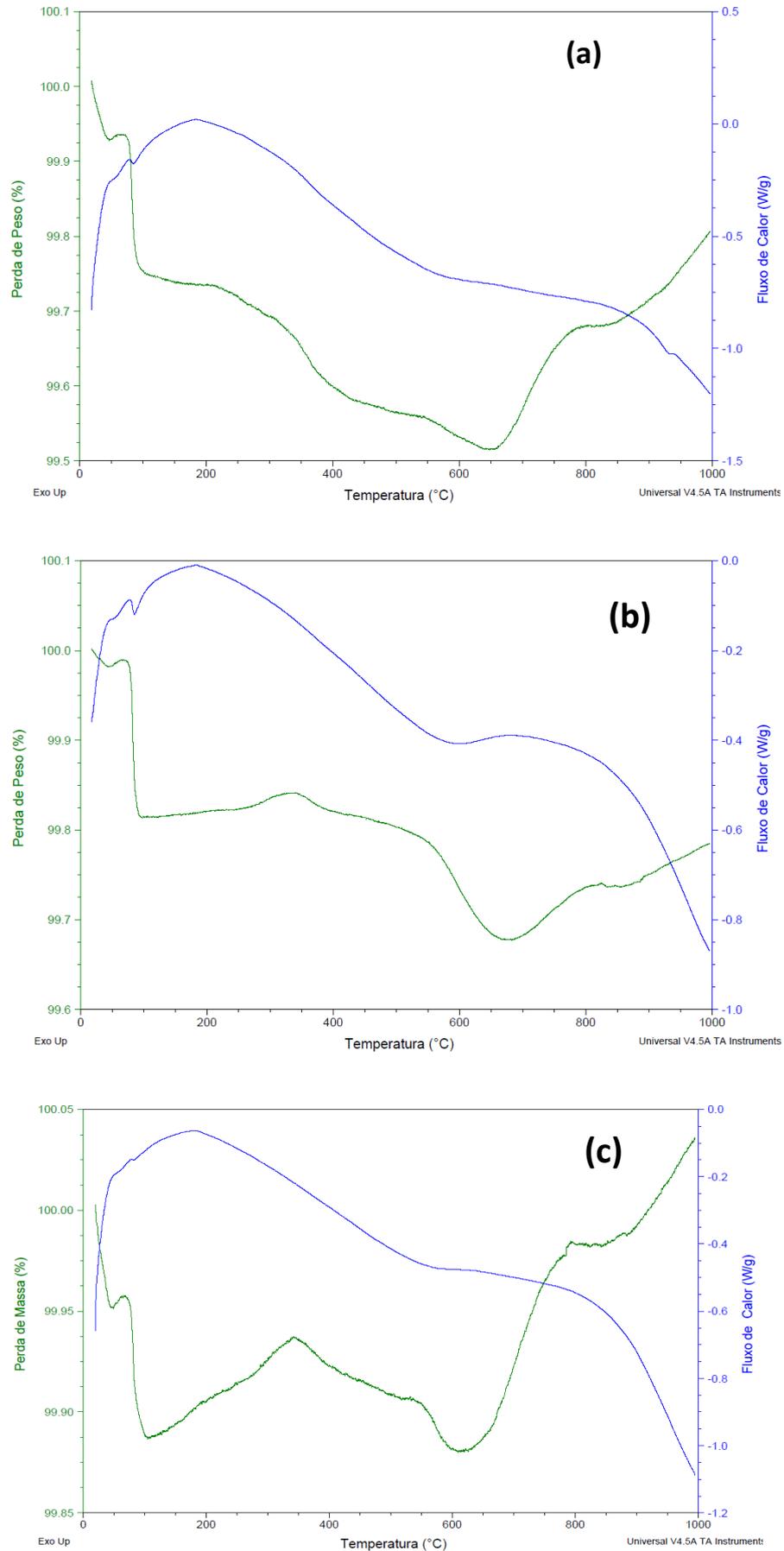


Figura 27: Análise térmica amostras tratadas termicamente 900°C/1h (a) 20% (b) 65% e (c) 80%

### 5.3 DENSIDADE DA AMOSTRA POR MÉTODO DE ARQUIMEDES

Parâmetros de densidade e porosidade das amostras foram estudados, uma vez que estas influenciam a condutividade do material. Poros são pontos de espalhamento já que os espaços vazios ocasionados por eles dificultam os processos de condução. Devido ao fenômeno de capilaridade, ao submergir a pastilha em água os poros superficiais são então preenchidos por água permitindo o cálculo da porosidade aparente por meio da quantidade de água absorvida.

Com auxílio da Tabela 10 é possível observar o valor da absorção de água (% em massa), porosidade aparente (%volume) assim como densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ) e densidade calculada após sinterização ( $\text{g/cm}^3$ ).

Com base nos dados coletados calculou-se também uma relação entre a densidade aparente e a densidade teórica, denominada densidade relativa expressa em porcentagem com relação aos valores teóricos das duas fases uma vez que há uma coexistência destas na amostra.

**Tabela 12:** Valores de Absorção de água (%), porosidade aparente (%volume), Densidade aparente, calculada e densidade relativa.

Potência	Absorção de Água (% massa)	Porosidade Aparente (% Volume)	Densidade Aparente ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidade Calculada ( $\text{g/cm}^3$ )	Densidade Relativa (%)
20%	6,05	17,11	2,83	2,75	81,32
35%	7,09	19,25	2,72	2,66	78,40
50%	11,38	27,89	2,45	2,34	70,40
65%	8,48	22,43	2,64	2,49	75,86
80%	5,47	15,72	2,88	2,73	82,75
95%	14,64	35,30	2,41	2,34	69,25

De acordo com Código ICSD 23877 correspondentes ao CIF Padrão do  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , a densidade calculada para esta fase é de  $3,51 \text{ g/cm}^3$  e densidade aparente de  $3,48 \text{ g/cm}^3$ . Não se logrou uma densidade tão próxima quanto a teórica para nenhuma das fases.

Ao calcular a densidade relativa, que corresponde a uma correlação entre a densidade aparente pela densidade teórica da amostra, obtiveram-se valores próximos na faixa de 69,25 a 81,32%. Estes valores mostram a importância de buscar rotas para melhorar a densificação das amostras, já que este parâmetro influencia significativamente na resposta elétrica do material.

#### 5.4 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

A Figura 28, correspondente ao diagrama de Cole – Cole, onde apresenta-se a parte imaginária ( $Z''$ ) em função da parte real ( $Z'$ ) da impedância. Deste comportamento é possível obter do eixo relativo à parte real da impedância o diâmetro do semicírculo formado, o qual corresponde com a resistência total ( $R_t$ ) do material.

Essa resistência total pode ser determinada como a soma das contribuições fundamentais do material (grão e fronteira do grão), portanto,  $R_t = R_g + R_{fg}$ . Onde  $R_g$  e  $R_{fg}$  são a resistência do grão e sua fronteira, respectivamente.

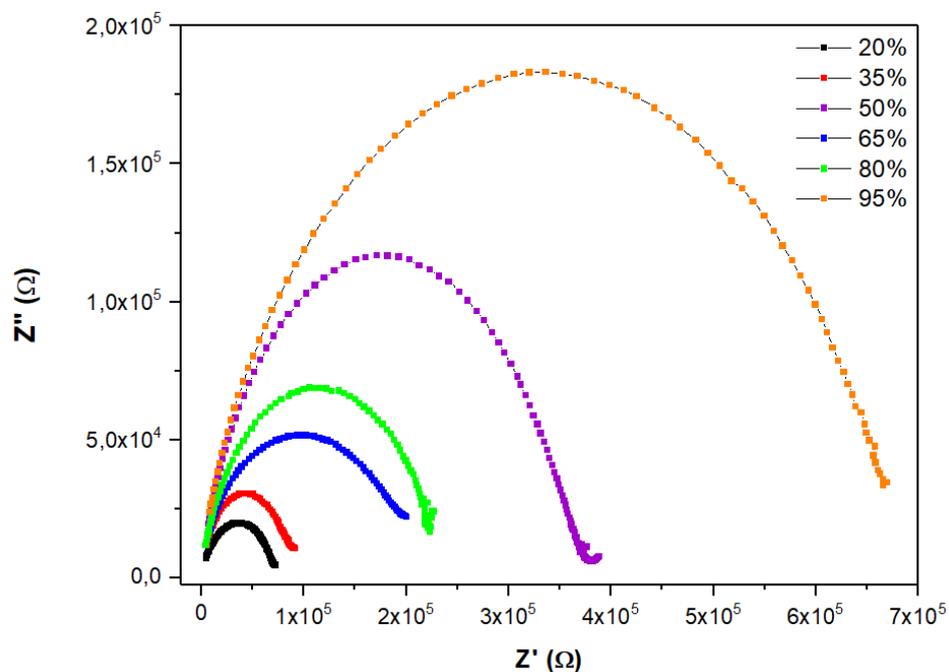


Figura 28: Impedância complexa vs real para as pastilhas cerâmicas sinterizadas a 900 °C/1h. Todas as faixas de potências estão identificadas

Partindo da condição de 20% e 35%, a resistência total ficou da ordem de  $10^4 \Omega$ . Estes valores ressaltam um caráter mais semicondutor nas amostras produzidas a partir de potências menores. Outro elemento a ser destacado é que para esses valores são obtidas amostras com mistura de fase, o qual tem sido reportado [32], como benefício desde o ponto de vista das propriedades elétricas.

Conforme a abordagem realizada acerca do DRX, nota-se que as amostras 20% e 35%, tratadas a  $900 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ , foram as que apresentaram a maior presença do hexatitanato de sódio, 83% e 87,5% de percentual de fase, respectivamente.

A maior quantidade de hexatitanato pode estar contribuindo com a percolação das cargas no interior do material.

Já para a amostra sob a condição de 50% de potência, a resistência apresentou acréscimo em uma ordem de grandeza,  $10^5 \Omega$ . Tal elevação no valor de resistência do material pode estar associada com a presença de fases logradas em cada condição de síntese.

Por outro lado, a amostra sonicada a 65% de potência, que apresenta apenas fase de hexatitanato de sódio obteve-se uma resistência da ordem de  $10^5 \Omega$ , este valor de resistência pode estar associado a ausência do trititanato de sódio.

Conforme o descrito acima, a presença em pequenas porcentagens de trititanato de sódio pode levar a maiores valores de resistência. Uma vez que a coexistência de fases pode facilitar a percolação de cargas.

Sendo assim, a fase de trititanato de sódio contribui para a condutividade quando presente em menor porcentagem no material. Para as amostras 85% e 95%, a resistência manteve-se na ordem de  $10^5 \Omega$ , com maiores valores o que é justificado pela presença do trititanato de sódio em quantidades relativamente maiores, 34% e 26% de percentual de fase, respectivamente.

A abordagem realizada acima foi com respeito da resistência elétrica, entretanto resistência não é uma propriedade intrínseca do material, uma vez que esta depende de um fator de forma.

Tabela 13: : Resistência e Condutividade total das amostras em todas faixas de potência

Amostra	Resistência total ( $\Omega$ )	Condutividade total (S/cm)
20%	$6,8 \times 10^4$	$0,54 \times 10^{-5}$
35%	$8,6 \times 10^4$	$0,38 \times 10^{-5}$
50%	$3,82 \times 10^5$	$0,09 \times 10^{-5}$
65%	$1,94 \times 10^5$	$0,19 \times 10^{-5}$
80%	$2,2 \times 10^5$	$0,18 \times 10^{-5}$
95%	$6,6 \times 10^5$	$0,058 \times 10^{-5}$

A fim de eliminar esta dependência geométrica calculou-se, por meio das equações 7 e 8, a condutividade total do material, sendo essa uma propriedade intrínseca ao material. Valores de condutividade e resistência podem ser observados na tabela 14, Figuras 29 e 30 trazem a relação condutividade vs potência bem como resistência e condutividade vs potência respectivamente.

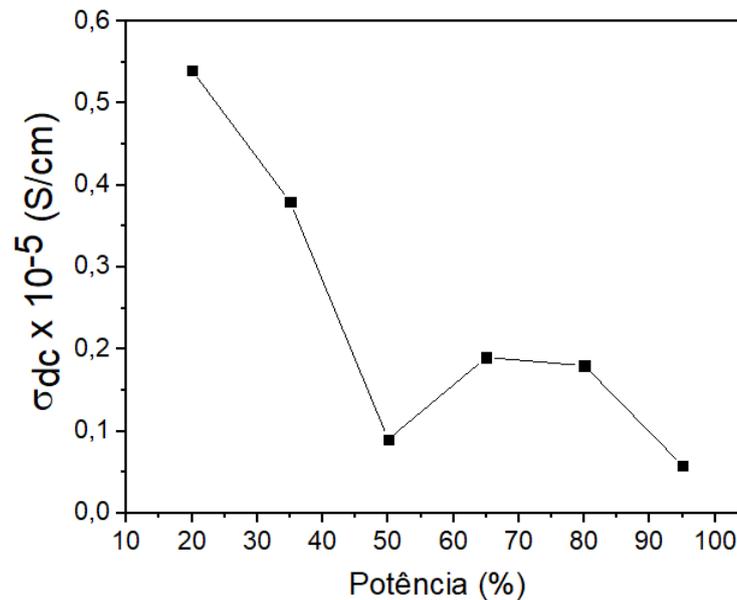


Figura 29: Condutividade (S/cm) x Potência (%)

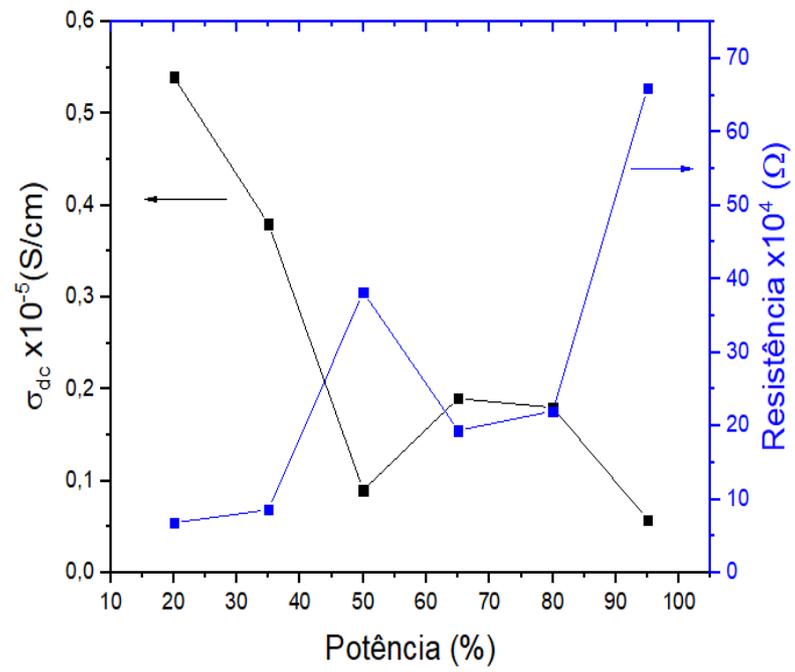


Figura 30: Condutividade (S/cm) e Resistência (ohm) em relação a potência de sonicção

## 6. CONCLUSÕES

A rota de síntese sonoquímica comprovou ser efetiva para a síntese do titanato de sódio. Há uma tendência para coexistência de fases o percentual para cada faixa de potência apresenta-se de forma variada.

Para tratamento térmico a 800°C/1h há uma tendência para formação de fase principal de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  com a presença de fase secundária isoestrutural e de estrutura monoclinica  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

O tratamento térmico de 900°C/1h promoveu estruturas com maior presença de hexatitanato ( $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ), para esta condição ainda se apresenta coexistência de fases para faixa de potência de 20%,35%,50%,80% e 95%. Já para a potência de 65% e sinterização a 900 °C/1h em seu resultado de DRX apresentou a maior presença de fase hexatitanato de sódio entre todas as amostras.

O tamanho de cristalito maior foi obtido para as amostras com tratamento térmico de 900 °C/1h, sendo maior tamanho de cristalito em torno de 73,5nm, nesta condição há um padrão de fase majoritária de  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

A espectroscopia Raman corrobora com as informações obtidas por DRX comprovando que o titanato de sódio nas fases  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  são sintetizados por rota sonoquímica.

A resposta elétrica correspondente a amostra sonicada a 20% e 35% de potência apresentaram valor de condutividade da ordem de  $10^{-4}$  S/m, mesma ordem de grandeza já reportada na literatura. Já para a amostra submetida a uma potência de 50 %,65%,80% e 95% a condutividade lograda foi da ordem de  $10^{-5}$  S/m.

Estes valores de condutividade ressaltam a hipótese de que a presença da fase  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  é importante para o processo condutivo no material, entretanto sua presença em frações altas leva a um decréscimo na condutividade do material. Finalmente as amostras aqui produzidas podem ser consideradas de alto potencial para uso em eletrólitos de estado sólido em baterias de íon –sódio.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

- Estudo de condições de sinterização que permitam uma melhor densificação das pastilhas cerâmicas produzidas;
- Produção e caracterização de filmes finos de titanatos de sódio;

## REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- [1] C. Wu, W. Hua, Z. Zhang, B. Zhong, Z. Yang, G. Feng, W. Xiang, Z. Wu, X. Guo, Design and Synthesis of Layered  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and Tunnel  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  Hybrid Structures with Enhanced Electrochemical Behavior for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Sci.* 5 (2018). doi:10.1002/advs.201800519.
- [2] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir.* 14 (1998) 3160–3163. doi:10.1021/la9713816.
- [3] R.T. Palomares V, Serras P, Villaluenga I, Hueso KB, Carretero- González J, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Env. Sci.* (2012).
- [4] O. Cech, P. Vanysek, L. Chladil, K. Castkova, Mixed Sodium Titanate as an Anode for Sodium-Ion Battery, 17Th Int. Conf. Adv. Batter. Accumulators Fuel Cells (Abaf 2016). 74 (2016) 331–337. doi:10.1149/07401.0331ecst.
- [5] Y. Leyet, F. Guerrero, J. Anglada-Rivera, R.F.B. de Souza, W.R. Brito, L. Aguilera, L.A. Pocrifka, R. Peña-Garcia, E. Padrón-Hernández, J. de la Cruz Pérez, Synthesis of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanoparticles by sonochemical method for solid state electrolyte applications, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1315–1319. doi:10.1007/s10008-017-3697-x.
- [6] N.G. Fagundes, F.X. Nobre, L.A.L. Basilio, A.D. Melo, B. Bandeira, J.C.C. Sales, J.C.A. Silva, J. Anglada-Rivera, L. Aguilera, J. Pérez de la Cruz, Y. Leyet, Novel and simple way to synthesize  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  nanoparticles by sonochemical method, *Solid State Sci.* (2018). doi:10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2018.11.014.
- [7] M. et. al Lee, High-performance sodium–organic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate JO, *Nat. Energy SP.* (2017).
- [8] D. V. Bavykin, J.M. Friedrich, F.C. Walsh, Protonated titanates and  $\text{TiO}_2$  nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2807–2824. doi:10.1002/adma.200502696.

- [9] J. Callister, D. William, *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*, Oitava, LTC, Rio de Janeiro, 2013.
- [10] W.D. CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, *PHYSICAL CERAMICS Principles for Ceramic Science and Engineering*, 1997.
- [11] P.H.C. Lima, D.F. Fonseca, C.J.F. Braz, C.T.C. Cunha, *Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocrômicas : Uma Revisão*, 1 (2018) 1–17.
- [12] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, *Lithium-ion batteries. A look into the future*, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3287. doi:10.1039/c1ee01388b.
- [13] L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, Y. Lu, *Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries*, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702657. doi:10.1002/aenm.201702657.
- [14] L. ATKINS, P.; JONES, *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente.*, 2012.
- [15] F.L.R. e. Silva, A.A.A. Filho, M.B. da Silva, K. Balzuweit, J.L. Bantignies, E.W.S. Caetano, R.L. Moreira, V.N. Freire, A. Righi, *Polarized Raman, FTIR, and DFT study of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> microcrystals*, *J. Raman Spectrosc.* 49 (2018) 538–548. doi:10.1002/jrs.5316.
- [16] I.P. e A.S. M. Catti, *No Title*, *Journaul Solid Satate Chem.* 205 (2013) 64–70.
- [17] S.K. e M.K. H. Izawa, *No Title*, *J. Phys. Chem.* 86 (1962) 5023–2026.
- [18] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances: Part I [Ag-Kr], Part II [La-Zr]*, (1989).
- [19] and A.N.S. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, *No Title*, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.* (1985).
- [20] and H.J. R. G. Berman, T. H. Brown, *No Title*, *At. Energy Canada Ltd.* (1985).
- [21] D. Pal, R.K. Pal, J.L. Pandey, S.H. Abdi, A.K. Agnihotri, *Bulk ac conductivity studies of lithium substituted layered sodium trititanates (Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21 (2010) 1181–1185. doi:10.1007/s10854-009-0043-9.
- [22] F. Lacerda, *Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares*

Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares Fábio Lacerda Resende e Silva, Universidade Federal de Minas Gerais, n.d.

- [23] A.D. ANDERSSON, S.; WADSLEY, The structures of  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  and  $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  and the alkali metal titanates., *Acta Crystallogr.* (1962) 194–201.
- [24] E.F.V. e I.D. S. Papp, L.Körösi. V, Meynen, P. Cool, No Title, *J. Solid State Chem.* 178 (2005).
- [25] Y. Zhang, H. Hou, X. Yang, J. Chen, M. Jing, Z. Wu, X. Jia, X. Ji, Sodium titanate cuboid as advanced anode material for sodium ion batteries, *J. Power Sources.* 305 (2016) 200–208. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.11.101.
- [26] C.E. Bamberger, G.M. Begun, Sodium Titanates: Stoichiometry and Raman Spectra, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) C-48-C-51. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb04963.x.
- [27] G. SUSLICK, S.; KENNETH & PRICE, Application of Ultrasound to Materials Chemistry., *Annu. Rev. Mater. Sci.* (1999) 295–326.
- [28] V.S. MASON, J.; BERNAL, Annual Review of Materials Science, John Wiley Sons. (2012).
- [29] G. CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino., 4504 (2009).
- [30] Y. et al. ROMAGUERA-BARCELAY, La 0.59 Li 0.24 TiO 3 ceramics obtained by spark plasma sintering: electric behavior analysis ., *Mater. Res. Express.* 6 (2018) 0155504.
- [31] J.D.L.S. RODRIGUES, C. H.; GUERRA, Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para o estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos., (2015) 1–24.
- [32] A.L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, Synthesis and characterization of sodium titanates  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4508–4515.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459604005043>.
- [33] D. Tuschel, Practical group theory and raman spectroscopy, part I: Normal

- vibrational modes, *Spectrosc. (Santa Monica)*. 29 (2014) 1–7.
- [34] H. Liu, D. Yang, Z. Zheng, X. Ke, E. Waclawik, H. Zhu, R.L. Frost, A Raman spectroscopic and TEM study on the structural evolution of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> during the transition to Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 1331–1337. doi:10.1002/jrs.2561.
- [35] A.-L. Sauvet, S. Baliteau, C. Lopez, P. Fabry, Synthesis and characterization of sodium titanates Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4508–4515. doi:10.1016/j.jssc.2004.09.008.
- [36] H.K. Ku, H.J. Oh, K.J. Noh, S.C. Jung, W. Kang, S.J. Kim, Water-splitting performance of Cu-In-S compounds/1D-Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/FTO photoelectrodes, *Electron. Mater. Lett.* 8 (2012) 387–390. doi:10.1007/s13391-012-2018-x.