

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jorge de Souza Passos Junior

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO
COMPOSTO CERÂMICO BIFÁSICO TRITITANATO DE
SÓDIO ($Na_2Ti_3O_7$) E HEXATITANATO DE SÓDIO
($Na_2Ti_6O_{13}$) .

Manaus - AM
Abril, 2020

Suporte:



JORGE DE SOUZA PASSOS JUNIOR

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO
COMPOSTO CERÂMICO BIFÁSICO TRITITANATO DE
SÓDIO ($Na_2Ti_3O_7$) E HEXATITANATO DE SÓDIO
($Na_2Ti_6O_{13}$) .

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Dr Yurimiler Leyet Ruiz

Manaus - AM
Abril, 2020

Ficha Catalográfica

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

P289s Passos Junior, Jorge de Souza
Síntese e caracterização elétrica do composto cerâmico bifásico
trítitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e hexatitanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ /
Jorge de Souza Passos Junior . 2020
84 f.: il.; 31 cm.

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

1. Espectroscopia de impedância. 2. Resistência elétrica. 3.
Condutividade. 4. Energia de ativação. I. Ruiz, Yurimiler Leyet. II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

Agradecimento

Inicialmente agradeço ao Grande Mentor, Criador, Sustentador do Universo complexo e sombrio no qual vivemos e muito pouco sabemos a respeito.

Agradeço à minha estimada e amada mãe, pessoa que me fez ver o valor da dedicação aos estudos, e que, apesar de não viver mais nesse plano dimensional, seu legado ecoa em harmonia e ininterruptamente em minha mente.

Agradeço a minha família, irmãos, pai e madrasta por toda ajuda e suporte a mim dado durante o mestrado.

Agradeço ao meu orientador Prof Dr Yurimiler Leyet Ruiz pelo direcionamento inicial na pesquisa que resultou neste trabalho o qual em muito colaborou com meu crescimento acadêmico. Agradeço ao Prof Dr Fidel Guerrero Zayas pela sua importante contribuição nos resultados deste trabalho. Ao Prof Dr Ronaldo Santos da Silva deixo meus agradecimentos pelo acolhimento durante minha estadia em Aracajú para realização de medidas experimentais. Ao Prof Dr Eduardo Adriano Cotta por viabilizar medidas de no laboratório coordenado por ele.

Ao Prof Dr Ernesto Govea Alcaide, Prof Dr Puspitapallab Chaudhuri, Prof Dr Sérgio Michielon de Souza pela dedicação durante a ministração das disciplinas para cumprimento de créditos durante o mestrado.

Meus sinceros agradecimentos a todos/todas os/as colegas do Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMat) pelos momentos de descontração e alegria vividos nesses últimos anos.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro e à UFAM pela acomodação e infraestrutura cedida.

Resumo

Sistemas a base de íons de sódio (SIBs) e óxido de titânio têm se mostrado como materiais de grande potencial de aplicação tecnológica, tais como: eletrólitos e eletrodos de estado sólido, sensores, fotocatalise. Materiais com alta condutividade iônica possuem vasta utilidade como elemento de bateria. Entretanto, ainda se discute sobre algumas propriedades físicas básicas desses materiais. O sistema cerâmico bifásico composto por $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$ foi produzido a partir de uma solução de hidróxido de sódio e isopropóxido de titânio dissolvida em álcool isopropílico, sintetizado por sonoquímica, termicamente tratado e sinterizado. A identificação dos parâmetros de rede e identificação das fases e do tamanho de cristalito dos sistemas NTO (sistema composto por hexatitanato de sódio e trititanato sódio) - Sem tratamento térmico e NTO - Tratado foi realizada através do refinamento Rietveld do difratograma das amostras. Os espectros Raman do sistema NTO - sem tratamento térmico e NTO - tratado foram ajustados com curvas lorentzianas, as quais permitiram a identificação dos modos vibracionais experimentalmente ativados. Duas temperaturas de sinterização foram testadas sobre a pastilha, $900^\circ C$ e $1000^\circ C$. As morfologias das regiões da superfície e da fratura da amostra tratada e conformada em forma de pastilha foram analisadas a fim de se obter tanto a micrografia da região externa quanto de seu interior. A caracterização das propriedades elétricas, o estudo do mecanismo de condução e a identificação dos portadores de carga de qualquer sistema é de grande valia quando se busca sistemas com potencial de aplicação como elemento de bateria. Neste trabalho, foi realizada a caracterização elétrica através técnica espectroscopia de impedância complexa. Medidas de impedância com variação de frequência e temperatura foram realizadas sobre a amostra. Uma análise detalhada da resposta elétrica do sistema, em três diferentes formalismos, foi realizada. As identificações dos valores máximos de frequência no diagrama $Z'' \times \ln f$, valores máximos do módulo elétrico no diagram $M'' \times \ln f$ e valores da σ_{DC} por meio do ajuste de curva com a equação de Jonscher no diagrama $\sigma' \times \ln f$ permitiram a determinação da energia de ativação do sistema. Os valores da energia de ativação foram calculados a partir dos três formalismos respectivamente, e são $E_a = 0,298 \pm 0,02 eV$, $E_a = 0,178 \pm 0,004 eV$, $E_a = 0,357 \pm 0,01 eV$.

Abstract

Systems based on sodium ion and titanium oxide have proven to be of great potential for such applications: solid state electrolytes and electrodes, sensors and photocatalysis. Materials with high ionic conductivity have wide utility as a battery element. However, basic physical properties are still discussed. The bifasic ceramic system composed of $Na_2Ti_3O_7$ and $Na_2Ti_6O_{13}$ was produced from a solution of sodium hydroxide and titanium isopropoxide dissolved in isopropyl alcohol, synthesized by sonochemical method, thermally treated and sintered. The identification of lattice parameters, phases and crystallite size of NTO (system formed by sodium hexatitanate + sodium trititanate) - without heat treatment and NTO - Heat treated systems were carried out by rietveld refining of the samples diffractograms. The raman spectrus of NTO - Pure and NTO - Treated systems were fitted with lorentzian curves which enabled the identification of the experimentally activated vibrational modes. Two sintering temperatures were tested on the disk-shaped sample, $900^\circ C$ and $1000^\circ C$. The superficial region and fracture morphologies were analyzed in order to obtain both the external and internal region micrographs. The characterization of electrical properties, the conduction mechanism study and the identification of electric charge carries of any system are of great value when we are looking for system with potential for application as a battery element. In this present work, electrical characterization was performed by electrical impedance spectroscopy. Impedance measurements with frequency and temperature variation were performed. Detailed analysis of the electrical response in different formalities were performed. The identifications of the maximum frequency values in the diagram $Z'' \ln f$, maximum values of electrical module in the diagram $M'' \ln f$ and maximum values of σ_{DC} through curve fitting with Jonscher equation in the diagram $\sigma' \ln f$ enabled the system activation energy identification. The energy activation values were calculated by tree differences formalizes, and are respectively $E_a = 0,298 \pm 0,02eV$, $E_a = 0,178 \pm 0,004eV$, $E_a = 0,357 \pm 0,01eV$.

Lista de Figuras

1.1	Número de artigos a respeito de LIBs e SIBs publicados entre 2006 e 2016 [4].	2
3.1	Estruturas cristalinas dos titanatos [13].	6
3.2	Sistemas cristalinos e células unitária [13].	7
3.3	Respresentação das estruturas.	8
3.4	Intervalo de condutividade de materiais cerâmicos [15].	9
3.5	Pressurização de um gás aprisionado na fenda (poro) de uma partícula [16].	12
3.6	Curva de crescimento de bolhas e implosão em um líquido irradiado com ultrassom [16].	12
3.7	Ilustração da densificação e crescimento de grão decorrentes da sinterização [20].	13
3.8	Fluxo de vacância opostamente ao fluxo de átomos resultando na formação de pescoços [22].	14
3.9	Meio de deslocamento de massa durante a sinterização [22].	15
3.10	Dois planos atômicos adjacentes refletindo conforme a lei de Bragg. o trecho ABC ilustra a diferença de caminho ótico entre dois feixes refletidos	16
3.11	Espectro raman formado a partir da frequências recebidas, mostrando a banda de Stokes (o fotón perde energia enquanto a molécula ganha energia) e a banda anti-Stokes (o fotón ganha energia enquanto a molécula perde energia) [27].	17
3.12	Representação da microscopia eletrônica de varredura em forma de torre [30]	18
3.13	Pera de interação eletrônica no interior da amostra [30]	19
3.14	a) Representação do modelo brick layer b) Ilustração de um corpo cerâmico c) Circuito equivalente e circuito simulado [20]	23
3.15	a) Diagrama de impedância no plano complexão com centro do semicírculo sobre o eixo das abscissas b) Diagrama de impedância com semicírculo descentralizado [34]	23
3.16	Transição entre o comportamento de Jonscher e o regime NCL [11].	25

3.17	Circuito equivalente composto por resistores e capacitores e elementos constatante de fase (CPE) que simulam o comportamento elétrico a) de um monocristal e b) o bloqueio dos íons em amostras policristalinas sinterizadas [9].	26
4.1	Balança utilizada para a medição da massa do pó cerâmico. Fonte: Autor .	29
4.2	Prensa hidráulica utilizada para o pastilhamento. Fonte: Autor	30
4.3	Forno tubular de platina utilizado para a sinterização. Fonte: Autor	31
4.4	Dispositivo utilizado para banho ultrassônico. Fonte: Autor	31
4.5	Estufa utilizada durante a secagem das pastilhas. Fonte: Autor	32
4.6	Dispositivo de metalização	32
4.7	Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-65610LV do departamento de física da UFS	33
4.8	Detalhe esquemático da câmara porta-amostra utilizada para as medidas de impedância [35]	34
4.9	Porta amostras para medidas elétricas [35]	34
4.10	Equipamento usado para medir impedância elétrica. Fonte: Autor	35
4.11	Interface diéletrica. Fonte: Autor	35
4.12	Forno tubular cilíndrico. Fonte: Autor	36
4.13	Controlador de temperatura. Fonte: Autor	36
5.1	Difratograma da amostra sem tratamento térmico (linha preta) e com tratamento o térmico (linha vermelha)	38
5.2	Difratograma da amostra tratamento térmico (linha preta) indexada aos ICSDs a) Octaedros visualizados a diferentes orientações b) tira formada por três octaedros c)e d) agrupamento de tiras em orientações diferentes [23]	39
5.3	Projeção da estrutura cristalina do a) trititanato de sódio b) hexatitanato de sódio [23]	40
5.4	Refinamento pelo método de Rietveld sobre o padrão de DRX da amostra tratada termicamente	41
5.5	Espectro raman experimental do sistema NTO sem tratamento térmico (pós síntese) e NTO tratado a 900°C por 1h	42
5.6	Espectro raman do sistema NTO sem tratamento térmico ajustado com curvas lorentzianas	43
5.7	Espectro raman do sistema NTO tratado ajustado com curvas lorentzianas	43
5.8	Resultado do MEV e EDS realizados sobre a pastilha metalizada	45
5.9	Resultado do MEV e EDS realizados sobre a pastilha metalizada	46

5.10 a) $Na_2Ti_6O_{13}$ sem tratamento térmico e b) $Na_2Ti_6O_{13}$ termicamente tratado à $800^\circ C$ por 1h [39]	47
5.11 Imagens de MEV da superfície da pastilha de Titanato de Sódio a) com tratamento térmico sinterizado a $900^\circ C$ b) com tratamento térmico sinterizado à $1000^\circ C$	48
5.12 Imagens de MEV da fratura da pastilha de Titanato de Sódio a) com tratamento térmico sinterizado a $900^\circ C$ b) com tratamento térmico sinterizado a $1000^\circ C$	49
5.13 Diagrama de impedâncias sob as temperatura $240^\circ C$ à $40^\circ C$	50
5.14 Circuito equivalente utilizado durante a simulação	51
5.15 Diagrama de impedância simulado por circuito equivalente versus diagrama de impedância experimental à $240^\circ C$	52
5.16 Movimento de portadores de carga sobre barreiras de potenciais mediante ao fornecimento de energia ao sistema.	52
5.17 Resistividade elétrica do sistema cerâmico em função da temperatura na faixa de $240^\circ C$ à $40^\circ C$	54
5.18 Dependência da parte imaginária da impedância do sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio em função do logaritmo neperiano da frequência e temperatura na faixa de $240^\circ C$ a $40^\circ C$	56
5.19 Comportamento de Arrhenius no processo de condução usando o formalismo de impedância para o sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio na faixa de temperatura de $240^\circ C$ a $40^\circ C$	57
5.20 Dependência da parte imaginária do módulo elétrico do sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio em função do logaritmo neperiano da frequência e temperatura na faixa de $240^\circ C$ a $40^\circ C$	59
5.21 Comportamento de Arrhenius no processo de condução usando o formalismo do módulo elétrico para o sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio na faixa de temperatura de $240^\circ C$ a $40^\circ C$	60
5.22 Dependência da condutividade real do sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio em função do logaritmo neperiano da frequência e temperatura na faixa de $240^\circ C$ a $40^\circ C$	61
5.23 Curvas experimentais de $\ln(\sigma')$ x $\ln(f)$ a $240^\circ C$ à $120^\circ C$ ajustadas com a lei universal de Jonscher (linha vermelha)	62
5.24 Comportamento de Arrhenius no processo de condução usando o formalismo da condutividade real para o sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio na faixa de temperatura de $240^\circ C$ a $40^\circ C$	64

Lista de Tabelas

5.1	Parâmetros estruturais	41
5.2	Resultados do ajuste das curvas lorentzinas sobre os modos vibracionais da amostra sem tratamento térmico	44
5.3	Resultados do ajuste das curvas lorentzinas sobre os modos vibracionais da amostra tratada	44
5.4	Valores de $T(^{\circ}C)$, $R_1(\Omega)$, $R_2(\Omega)$ e $C1(F)$ e seus respectivos erros simulados	53
5.5	Valores de $T(^{\circ}C)$, $CPE1 - TeP$, $CPE2 - TeP$ e e seus respectivos erros simulados	53
5.6	Valores de $T(^{\circ}C)$, $T^{-1}(K^{-1})$, Z''_{max} e F_{max}	56
5.7	Valores de $T(^{\circ}C)$, $T^{-1}(K^{-1})$, M''_{max} e F_{max}	59
5.8	Valores de $T(^{\circ}C)$, $T^{-1}(K^{-1})$, $\sigma_{DC}(S/cm)$ e n	63

Lista de Abrevaturas:

LIBs - Baterias a base de íon lítio (Lithium-ion battery)

SIBs - Baterias a base de íon sódio (Lithium-ion battery)

NCL - Regime de perda quase constante (Nearly constant loss)

EIC - Espectroscopia de impedância complexa

CE - Circuito equivalente

JE - Jonscher estendida

CM - Modelo de acoplamento (Coupling Model)

MIGRATION - Relaxação gerada por incompatibilidade para acomodação e transporte de íons (Mismatch Generated Relaxion for the Accommodation and transport of ions)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva (Dispersive energy spectroscopy)

DC - Corrente contínua

CPE - Elemento constante de fase (Constant phase element)

NTO - Titanato e sódio (Hexatitanato sódio + trititanato de sódio)

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivos	5
3	Fundamentação Teórica	6
3.1	Titanatos	6
3.2	Titanatos Lamelares e Tunelares	7
3.3	Condutores Iônicos	8
3.4	Modelos de Difusão de Portadores	9
3.4.1	Modelo de K.L Ngai (CM)	9
3.4.2	Modelo de K Funke (MIGRATION)	10
3.5	Síntese Sonoquímica	11
3.6	Teoria da Sinterização	12
3.7	Difração de Raios X	15
3.8	Espectroscopia Raman	16
3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	18
3.10	Espectroscopia de Impedância Complexa	19
3.11	Modelos Físico-Matemáticos para a Caracterização Elétrica do Sistema . .	23
3.11.1	Equação de Joncher	24
3.11.2	Circuito Equivalente	25
3.11.3	Lei de Arrhenius	27
4	Materiais e Métodos	28
4.1	Síntese das Amostras	28
4.1.1	Especificações do Equipamento de DRX	28

4.1.2	Especificações do Equipamento de Espectroscopia Raman	29
4.1.3	Conformação da Cerâmica	29
4.1.4	Sinterização	30
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
4.1.6	Medidas de EIC	33
5	Resultados e Discussões	37
5.1	Titanatos Volumétricos	37
5.2	Aspectos Estruturais	37
5.3	Aspectos vibracionais	42
5.4	Morfologia e Composição Elementar	45
5.5	Análise da Resposta Elétrica por Espectroscopia de Impedância Complexa e Simulação do Circuito Equivalente	49
5.6	Determinação da Energia de Ativação	55
5.6.1	Cálculo da Energia de Ativação a partir de $Z'' \times \ln(f)$	55
5.6.2	Cálculo da Energia de Ativação a partir do Formalismo de Módulo Elétrico	57
5.6.3	Cálculo da Energia de Ativação a partir do Formalismo de Condutividade Real	60
6	Conclusões	66
	Referências	67

Introdução

O estudo das propriedades elétricas de qualquer sistema, o entendimento do seu mecanismo de condução, assim como a identificação dos portadores de carga são indispensáveis quando a finalidade é a aplicação como elemento de bateria. Dentre a classe de baterias recarregáveis, as baterias à base de íon de lítio (LIBs)¹ são altamente promissoras devido a sua alta densidade de energia, longo ciclo de vida, melhor eficiência de carga e ao relativo conhecimento dessa tecnologia [1]. Em razão de sua alta performance eletroquímica, íons de lítio, há décadas assumem o posto de fonte de energia em veículos elétricos híbridos e dispositivos eletrônicos móveis, como telefones celulares e computadores portáteis [2]. A ampla utilização das LIBs tem levado a um aumento no preço do lítio por conta de sua fonte de recursos limitada [3]. Por conta disso, busca-se investigar materiais alternativos e de alto desempenho e tão eficaz quanto as LIBs. Nos últimos anos existe um constante crescimento na pesquisa de baterias de íon de sódio (SIBs)² representado na Figura 1.1.

Apesar de o raio de Na^+ (1.02Å) ser relativamente maior quando comparado ao de Li^+ (0.76Å) (o que dificulta a inserção de Na^+ na estrutura) o interesse no estudo das baterias à base de sódio permanece, tanto pelo elemento possuir propriedades físicas e químicas semelhantes as do lítio, quanto pela abundância de sua fonte e conseqüentemente, pelo seu baixo custo [3]. Um desafio inerente às SIBs como material para anodo está na intercalação de Na^+ nas camadas de grafite, popularmente usado na LIBs. Nos últimos anos, muitos materiais para eletrodos candidatos a acomodar Na^+ vêm sendo investigados. Desde 1970, materiais condutores iônicos (Na^+ entre outros), mostram grande potencial de aplicabilidade em dispositivos eletroquímicos. Materiais com alta condutividade iônica

¹ É uma abreviação da expressão em inglês "Lithium ion batteries"

² É uma abreviação da expressão em inglês "Sodium ion batteries"

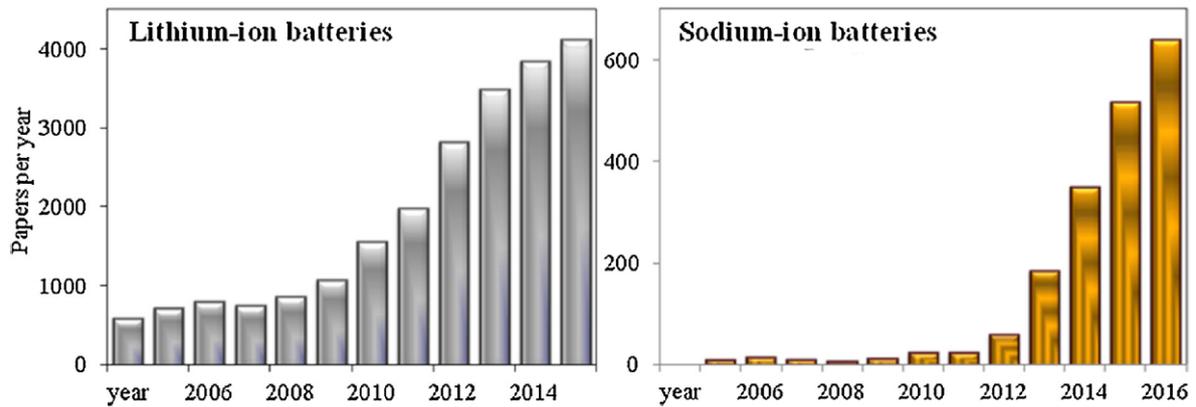


Figura 1.1: Número de artigos a respeito de LIBs e SIBs publicados entre 2006 e 2016 [4].

possuem vasta utilidade, tais como eletrólitos e eletrodos do estado sólido [5].

Os métodos de síntese têm grande influência nas propriedades dos materiais, os quais são amplamente utilizados na vida moderna. Esses materiais geram significativas mudanças no cotidiano do homem. Dentre os materiais, estão os nanomateriais (materiais com tamanho variado de 1 a 100nm), os quais podem ser aplicados na produção de produtos farmacêuticos, em revestimentos (garantindo propriedades auto-limpantes à tecidos e pinturas), pneus, garrafas [6]. Eles têm despertado muito interesse científico pelo fato de trazer mudanças estruturais e nas propriedades elétricas dos materiais. Recentemente, o método sonoquímico tem sido utilizado para a síntese de compostos nanocristalinos, incluindo a síntese sonoquímica de nanopós de $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$ [7]. A aplicação deste método à rápida formação, crescimento e colapso de bolhas no líquido, resultantes dos fenômenos de cavitação [7].

O nanocomposto $Na_2Ti_3O_7$ vem sendo aplicado como material para anodo em SIBs, pois partículas irregulares dessa família alcançam uma capacidade de descarga de 177 mAhg^{-1} , próximo do valor teórico (178 mAhg^{-1}), porém apenas a baixa taxa de descarga de 0.1C [8]. Um outro membro do grupo dos titanatos de sódio, $Na_2Ti_6O_{13}$, apresenta 1% de expansão da célula unitária quando o íon Na^+ for inserido ou retirado, levando a um ciclo de desempenho superior, porém a teórica capacidade de descarga é inferior quando comparado a $Na_2Ti_3O_7$, 50 mAhg^{-1} [8].

Busca-se medir a condutividade iônica das SIBs, sendo essa propriedade o deslocamento de largo alcance de íons na estrutura cristalina de um material [9]. Quando se aplica um campo elétrico sobre esse material, a direção de movimentação de carga dependerá do tipo de portador (cátion ou ânion). Os íons movimentam-se entre as posições equivalentemente energéticas no condutor, se houverem sítios energéticos disponíveis na mesma direção do campo, o movimento será favorecido [9]. Nos condutores iônicos, os elétrons devem estar fortemente ligados aos seus átomos, isso os classifica como isolantes para elétrons. Alguns materiais são condutores de elétrons e íons e são chamados de condutores mistos. Existe uma vasta área de aplicação desse tipo de material, no entanto é necessário entender sobre a duração e a capacidade de armazenamento, diminuir o aquecimento das baterias, eliminar a corrosão, maior segurança de funcionamento e diminuir a oposição ao deslocamento do íon [9].

A caracterização de sistemas com interface sólido-sólido e sólido-líquido, geralmente comportando-se como condutores iônicos e apresentando uma satisfatória operação quando submetidos à temperaturas acima da ambiente, se tornou objeto de estudo de engenheiros e cientistas [10]. A Espectroscopia de impedância complexa (EIC) é uma relativamente novo e poderosa técnica de caracterização das propriedades elétricas de materiais e de suas interfaces [10]. Por meio dessa técnica, obtem-se a resposta elétrica do sistema cerâmico em questão aplicando-se um campo elétrico sobre ele. A EIC possibilita medidas tais como permissividade, módulo elétrico e viabiliza a obtenção de parâmetros referentes a interface eletrólito/eletrodo (resistência, capacitância, etc.) [11]. Por meio de ferramentas físico-matemáticas é possível obter as contribuições do grão e do contorno de grão no que diz respeito a condutividade de corrente contínua. Tais ferramentas são denominadas modelo do circuito equivalente (CE), o método da derivada (MD) e a equação de Jonscher estendida (JE).

A finalidade deste trabalho é sintetizar titanato de sódio pelo método sonoquímica e obter a resposta elétrica, via EIC, dos sistemas cerâmicos $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$ afim de justificar a sua aplicação como eletrólito de estado sólido. Por meio do modelo do circuito equivalente calculou-se a resistência iônica referente as contribuições do grão e da fronteira do grão. Posteriormente, com auxílio da equação de Jonscher estendida, realizou-se o ajuste do gráfico da condutividade em função da frequência da tensão aplicado para

a obtenção da condutividade iônica de corrente contínua total. Em seguida, utilizou-se da equação de Arrhenius para calcular, por três diferentes formalismo de impedância, a energia de ativação do processo condutivo a fim de identificar o mecanismo de transporte de carga.

Objetivos

Geral

1. O objetivo central dessa dissertação foi realizar a síntese e caracterização elétrica do composto cerâmico bifásico trititanato de sódio ($Na_2Ti_3O_7$) e hexatitanato de sódio ($Na_2Ti_6O_{13}$).

Específicos

1. Utilizar o método de síntese sonoquímica para a formação do composto cerâmico bifásico ($Na_2Ti_3O_7$) e ($Na_2Ti_6O_{13}$);
2. Investigar a estrutura cristalina do composto cerâmico, por meio da difração de Raios X;
3. Identificar o modos vibracionais experimentalmente ativados da amostra cerâmica, através da espectroscopia Raman;
4. Analisar a morfologia da microestrutura da amostra conformada em forma de pastilha;
5. Obter a resposta elétrica da amostra, por espectroscopia de impedância complexa;

Fundamentação Teórica

3.1 Titanatos

Classificados como compostos inorgânicos, os titanatos têm sua composição química governada por óxidos de titânio que por sua vez são formados basicamente por octaedros de titânio coordenando seis oxigênios o qual forma a sua unidade básica [12]. A aplicação dos titanatos é bastante ampla: revestimento anti-reflexo, em células solares de silício, em filmes finos e dispositivos ópticos, em sensores de gás, eletrólito em baterias do estado sólido e, devido a sua hemocompatibilidade, também é usado como biomaterial [13].

Os titanatos podem ser encontrados majoritariamente nas três formas cristalinas alotrópicas: Rutilo (tetragonal), Anatase (tetragonal) e Brookite (ortorrômbica), conforme a Figura 3.1

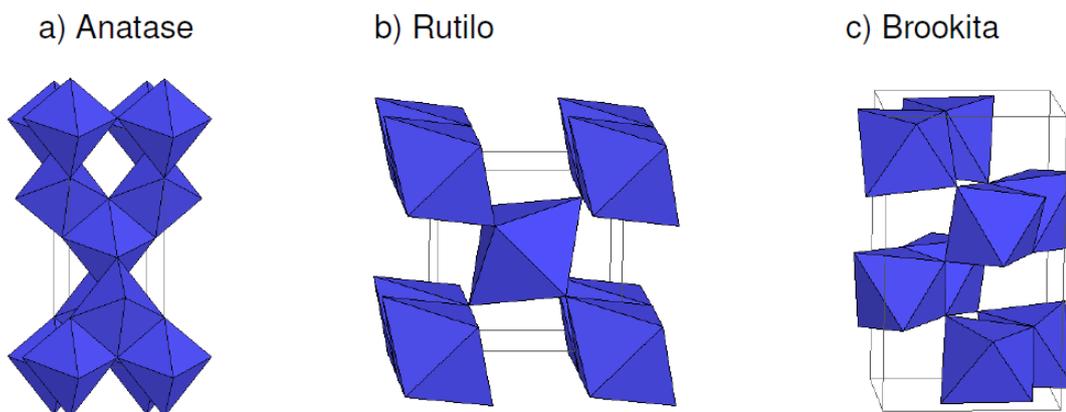


Figura 3.1: Estruturas cristalinas dos titanatos [13].

As estruturas Rutilo e Anatase, são formada por cristais Ti^{4+} no centro de um octaedro de oxigênio onde os átomos de titânio ligados ao átomos de oxigênio ligam-se a

outros átomos de titânio. A forma Brookita, apesar de quimicamente igual as primeiras, está cristalizada no sistema ortorrômbico [13]

A distinção entre as fases alotrópicas do TiO_2 se dá pelo comprimento e os ângulos das ligações entre o titânio e oxigênio, e também pelos diferentes arranjos distorcidos de TiO_6 na formação da estrutura cristalina [14]. Os sistemas cristalinos das células unitárias podem ser especificados na Figura 3.2.

SISTEMA CRISTALINO			
CÉLULAS UNITÁRIAS			
Sistema	Eixos	Ângulos	Exemplos
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$	NaCl
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$	Anatase, Rutilo
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha= \beta= \gamma= 90^\circ$	Brookita
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$K_2Cr_2O_7$
Hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	SiO_2 (sílica)
Romboédrica	$a=b=c$	$\alpha= \beta= \gamma \neq 90^\circ$	$CaCO_3$ (calcita)

Figura 3.2: Sistemas cristalinos e células unitária [13].

As distâncias interiônicas entre os titânios são maiores na Anatase do que no Rutilo, a distância entre o titânio e oxigênio é levemente menor na fase Anatase. A forma mais estável para tamanho de partícula inferiores a 11 nm é a Anatase. Brookite mostra-se mais estável para o tamanho de partícula no intervalo 11-35 nm. Enquanto Rutilo é mais estável para partículas de tamanho superior a 35 nm [14] [13].

3.2 Titanatos Lamelares e Tunelares

A unidade básica que forma os titanatos também forma os titanatos lamelares, neste trabalho representado por $Na_2Ti_3O_7$, previamente visto que são formados por octaedros de TiO_6 conectados por vértices e arestas originando várias formas de titanatos lamelares. Os titanatos formados com metais alcalinos têm a fórmula $A_2Ti_nO_{2n+1}$, na qual A é um metal alcalino e n pode assumir os valores 2, 3 e 4 para a estrutura lamelar ou valores 6, 7 e 8 quando a estrutura for tunelar, no nosso caso representado por $Na_2Ti_6O_{13}$. A estrutura cristalina desses sólidos depende do valor de n. Os cátions do metal alcalino

ocupam os espaços entre as lamelas. Grande parte dos membros dessa série apresenta estrutura cristalina monoclínica [14]. Na Figura 3.3, é possível ver as duas estruturas citadas anteriormente.

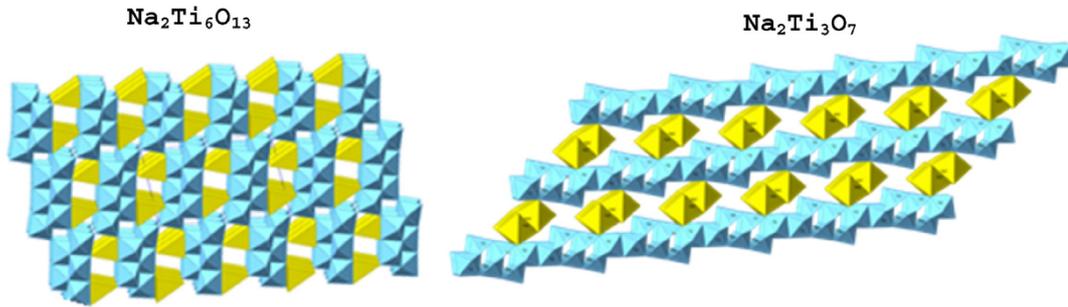


Figura 3.3: Representação das estruturas.

3.3 Condutores Iônicos

Condutores iônicos são materiais que permitem o transporte de átomos carregados (íons) no interior de sua estrutura. Esse movimento de átomos no interior do material ocorre entre os sítios cristalinos equivalentemente energéticos, de modo que o tempo de movimento entre dois sítios é menor que o tempo de estadia em cada sítio [9]. Conforme a natureza dos portadores de carga, podemos diferenciar condutores elétricos, iônicos e mistos [9]. Algumas cerâmicas são importantes por serem condutoras iônicas e por terem ampla energia de gap (tipicamente $> 5eV$), tendo um único mecanismo de condução, a iônica. Em alguns casos a taxa de movimento dos íons é alta e a ampla condutividade se torna possível [15]. A condutividade iônica em materiais do estado sólido tem a unidade de medida S/cm, onde $S(\text{Siemens}) = 1/\Omega$ [9].

O interesse na pesquisa desse tipo de material surgiu na década de 60, porém por seu baixo valor de condutividade, ele não competia com os valores de condutividade dos eletrólitos líquidos [9].

Cada material está inserido em um intervalo de aplicação dependendo de condutividade, e a partir desse intervalo, pode-se direcioná-lo a uma finalidade específica, como exemplificado na Figura 3.4.

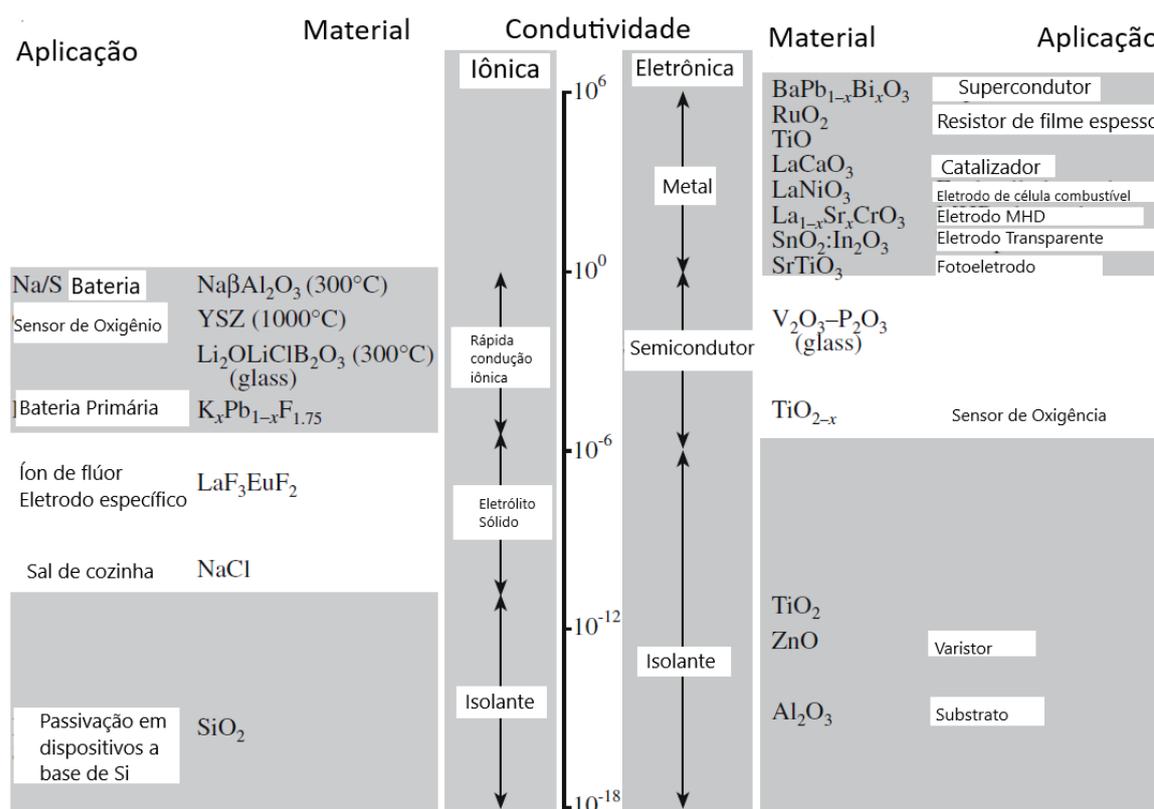


Figura 3.4: Intervalo de condutividade de materiais cerâmicos [15].

3.4 Modelos de Difusão de Portadores

Existem vários modelos propostos para explicar a condutividade iônica nos sólidos. Dentre esses diversos modelos, este trabalho focou no proposto por K.L Ngai, denominado modelo de correlação ou acoplamento (CM) e no modelo proposto por K. Funke, denominado MIGRATION. Os modelos selecionados são mutuamente complementares: enquanto CM é fundamentado em princípios físicos que não detalham a dinâmica microscópica, o MIGRATION é baseado em uma descrição microscópica do salto iônico.

3.4.1 Modelo de K.L Ngai (CM)

A princípio, esse modelo explicava a mobilidade iônica em vidros somente, porém, posteriormente foi generalizado para todos os condutores iônicos. A principal suposição do modelo é a existência de um tempo microscópico ($10^{-9} - 10^{12}$), sem influência da temperatura, abaixo do qual todas as interações entre íons não influenciam sobre a dinâmica deles. O CM possui duas equações, uma para tempos curtos ($t < t_c$) e elevadas frequências

e outra para tempos largos ($t > t_c$) e baixas frequências. A frequência de vibração dos íons confinados no poço de potencial será ν_∞ para tempos curtos. O salto correlacionado dos íons é descrito pela função:

$$P/ t < t_c \quad C(t) = \exp[-(t/\tau_0)] \quad (3.1)$$

onde

$$\frac{1}{\tau_0} = f \cdot \exp(-E_m/K_B \cdot T) \quad (3.2)$$

é a probabilidade dos íons saltarem sobre a barreira de potencial E_m . Após a realização do salto, os íons passam a interagir uns com os outros resultando na redução da velocidade com a qual o íons se movem. Se tratando de tempos largos, a função exponencial de correlação muda para:

$$P/ t > t_c \quad C(t) = \exp[-(t/\tau_0)^{1-n}] \quad (3.3)$$

O grau de correlação entre os íons entre o movimento dos íons é descrito pelo expoente n , o qual assume valores entre 0 e 1. O nome do modelo vem do acoplamento que há entre os íons.

3.4.2 Modelo de K Funke (MIGRATION)

A partir da proposta do modelo de relaxamento de salto, o modelo MIGRATION considera a ideia básica que a saída do íon de sua posição de equilíbrio, produzirá um desequilíbrio do íon com a estrutura no qual ele está inserido. Dois processo de relaxação tenderão a restaurar o equilíbrio, um levando o íon a sua posição inicial e outro buscando um novo potencial mínimo, por meio da reorganização das nuvens eletrônicas dos átomos vizinhos.

O crescimento da barreira de potencial ligado ao salto iônico gera dois importantes efeitos, ora produz uma condutividade dc diferente de zero, ora aumenta a constante de tempo nos saltos dos íons, sugerindo a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. O salto no qual o íon retorna a sua posição de equilíbrio em um tempo t não

contribui com a condutividade medida abaixo de $1/t$. Entretanto, o salto iônico no qual que se consegue impor um novo equilíbrio no arranjo iônico das adjacências colaboram com a condutividade.

3.5 Síntese Sonoquímica

A interação da radiação com a matéria pode provocar transformações químicas e físicas, portanto, é indispensável entender os efeitos da radiação ultrassônica nessas transformações [16]. A sonoquímica é um ramo da química que investiga a influência da radiação das ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos [17].

Por meio da transferência de energia via ultrassom, é possível gerar condições específicas em qualquer meio físico, grande quantidade de bolhas ou cavitação, a qual é definida pelos efeitos de formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em meio líquido [18]. O processo de cavitação é iniciado quando as ondas ultrassônicas são irradiadas em um meio líquido, em seguida, o ciclo de expansão destas ondas geram pressão no líquido resultando no afastamento entre as moléculas [18].

Se a potência do ultrassom for alta, o ciclo de expansão poderá criar cavidades no líquido, uma vez criadas, as pequenas bolhas de gás irradiadas absorvem a energia das ondas sonoras e crescem. Após essa etapa, a quantidade de energia absorvida será tanta que não poderão mais ser recebidas pela bolhas, até que os líquidos da vizinhança exercem pressão, provocando a implosão da cavidade [18]. Em outras palavras, a cavitação inicia-se quando, durante a expansão, os gases absorvidos no líquido ao redor da cavidade sofrem evaporação repercutindo na expansão da cavidade, como está ilustrado na Figura 3.5.

Essas três etapas (formação, crescimento e colapso das bolhas) proporcionam locais altamente energéticos. Apesar do curto tempo de vida, da ordem de alguns poucos microsegundos, o colapso das bolhas provoca um alto aquecimento local acompanhado de altas pressões [19]. A Figura 3.6 mostra o processo de compressão e expansão da onda, e logo abaixo a cavitação ao decorrer do tempo.

O valor da temperatura e pressão no momento exato não é fácil de ser obtido, seja teórico ou experimentalmente. A precisão da temperatura medida diretamente pelo equipamento é comprometida mediante ao tempo de alcance do equilíbrio térmico entre o termômetro e o meio líquido [16].

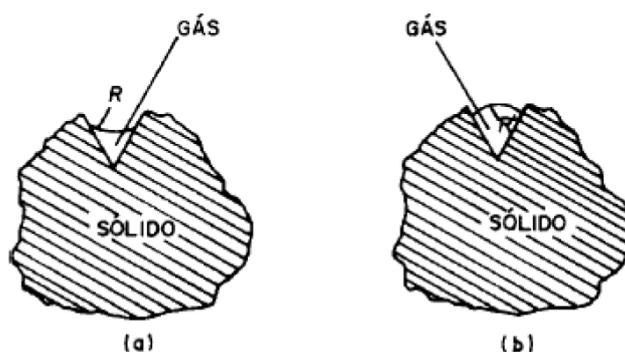


Figura 3.5: Pressurização de um gás aprisionado na fenda (poro) de uma partícula [16].

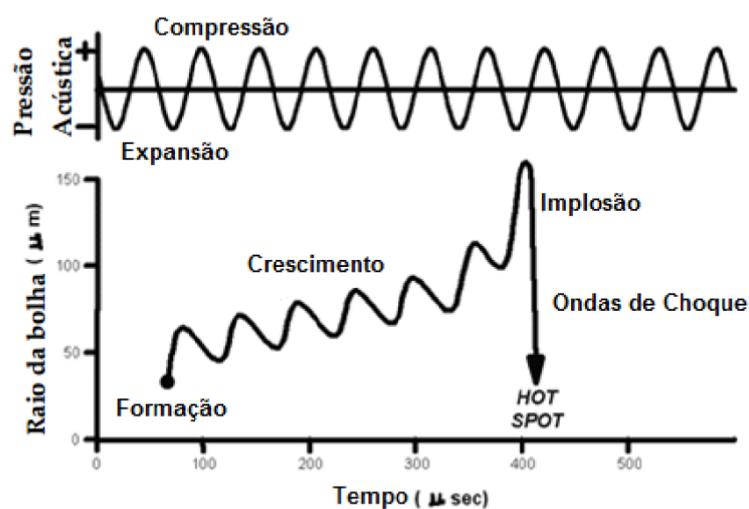


Figura 3.6: Curva de crescimento de bolhas e implosão em um líquido irradiado com ultrassom [16].

3.6 Teoria da Sinterização

O processo de sinterização consiste em ativar termicamente um compacto de pó, seja ele cristalino ou não, com a finalidade de formar um único sólido [20]. Ao processo confere alcançar as propriedades físicas e mecânicas previamente desejadas [21]. Geralmente a sinterização acompanha a densificação do material, processo no qual as partículas se atrem e se comprimem eliminando os poros. Em contrapartida, existem casos em que ocorre a expansão, ou em que as dimensões do corpo cerâmico não se alteram.

Fundamentalmente, a sinterização reduz a energia livre superficial do sistema, podendo ocorrer de duas formas: i) pela atenuação das interfaces do compacto (crescimento do grão) e da área superficial, ou ii) por meio da troca das interfaces sólido - gás por interfaces sólido-sólido (densificação), que são menores do ponto de vista energético. Desta maneira, as mudanças estruturais resultantes da sinterização sempre resultam da superposição dos efeitos de crescimento do grão e densificação, como ilustrado na Figura 3.7.

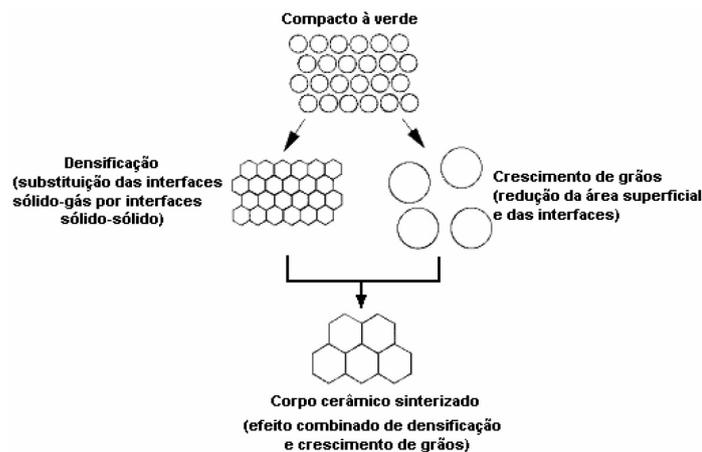


Figura 3.7: Ilustração da densificação e crescimento de grão decorrentes da sinterização [20].

Divide-se o processo de sinterização em três etapas diferentes: inicial, intermediária e final. A etapa inicial é a parte do processo onde as partículas assumem a forma arredondada, seguida da formação dos pescoços ou dos contornos entre elas, com um pouco de crescimento de grãos, e significativa atenuação na área superficial livre e na porosidade. Na etapa intermediária, ocorre um significativo crescimento de grãos e fechamento de poros. A etapa final é definida pela eliminação de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação.

Na perspectiva atômica, o processo de sinterização está ligado a diferença de curvas na superfície das partículas, que por sua vez gera uma diferença na concentração de vacâncias e no potencial químico, conduzindo ao deslocamento de massa. A energia superficial e o raio de curvatura são função da concentração de vacâncias, que de acordo com a equação de Gibbs - Thomson:

$$C(r) = C(\infty) \cdot \exp\left(\frac{2\gamma\omega}{rKT}\right) \quad (3.4)$$

onde $C(r)$ é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura r , $C(\infty)$ é a concentração de vacâncias em um plano, γ é a energia de superfície e ω é o volume atômico ou o volume ocupado por vacância. Dessa maneira, as regiões com diferentes curvaturas distinguem a concentração de vacâncias, repercutindo em gradiente de vacâncias e em seguida em um fluxo de vacâncias. A taxa de transição de vacâncias é descrita pela lei de Fick para a difusão:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (3.5)$$

onde J é o fluxo de vacâncias, D é o coeficiente de difusão e $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente de concentração de vacâncias.

Inicialmente, no processo de sinterização, haverá um fluxo total de vacâncias a partir do pescoço formado entre as partículas. O fluxo de átomos na direção oposta equivale ao fluxo de vacâncias, gerando a formação de pescoços, indicados na Figura 3.8 .

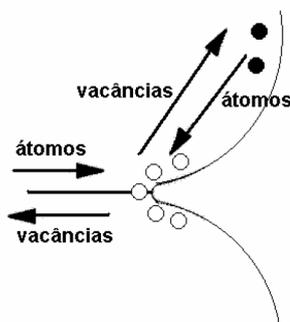


Figura 3.8: Fluxo de vacância opostamente ao fluxo de átomos resultando na formação de pescoços [22].

Os meios de deslocamento de massas que regem a sinterização incluem: difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial, difusão por meio dos contornos de grão, fluxo viscoso e evaporação/condensação. Em todas as etapas de sinterização é possível qualquer agrupamento desses processos, e em todas as situações o parâmetro principal é a redução da energia livre total do sistema. A Figura 3.9 ilustra os possíveis meios para transporte de massa durante a sinterização

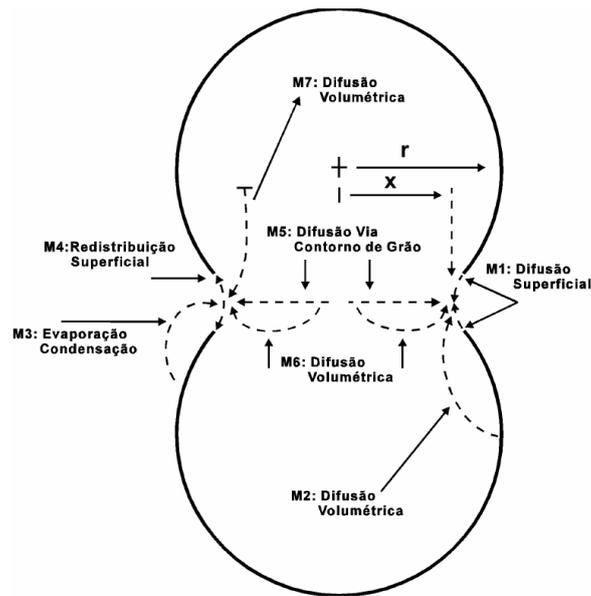


Figura 3.9: Meio de deslocamento de massa durante a sinterização [22].

3.7 Difração de Raios X

As ondas de raios X possuem comprimentos específicos que comportam-se entre 0,1 e 100 Å, que por sua vez é a mesma ordem de grandeza das distâncias entre os átomos. A interação de uma frente de onda com um obstáculo qualquer só é efetiva quando as dimensões do obstáculo forem menores que o comprimento de onda da perturbação em propagação. O arranjo periódico de átomos, denominado cristal, ao interagir com raios X, passam a se comportar como fontes pontuais de ondas esféricas que seguidamente interferem-se de forma construtiva e destrutiva.

Uma descrição simples da difração de raios X por cristais explica que átomos de uma rede cristalina dispõem-se em planos paralelos no qual a radiação incide e é refletida com o mesmo ângulo de incidência. A diferença de caminho ótico, como mostra a Figura 3.10, é dada por $2d\sin\theta$, onde d é a distância entre os planos e θ o ângulo entre o feixe incidente e a superfície do cristal. Se um múltiplo inteiro do comprimento de onda for igual a essa diferença, os dois feixes estarão em fase, portanto, sofrerão interferência construtiva. Com isso, essa condição pode ser expressa da forma conforme a equação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.6)$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação. A equação 3.6 é denominada lei de Bragg.

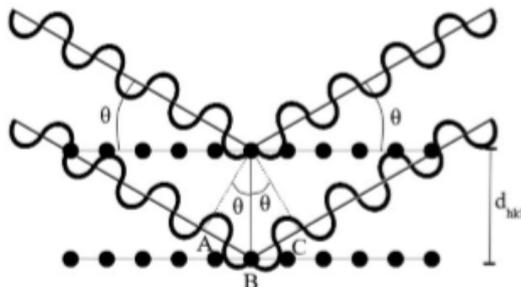


Figura 3.10: Dois planos atômicos adjacentes refletindo conforme a lei de Bragg. o trecho ABC ilustra a diferença de caminho ótico entre dois feixes refletidos

A partir da análise dos padrões de interferência criados por essa interferência é possível obter informações a respeito da estrutura desses cristais [23]. Em geral, a estrutura específica de um difratograma de pó pode ser descrita pelos seguintes componentes: posições, intensidade e perfil das reflexões de Bragg [24]. Informações sobre a estrutura cristalina do material, propriedades da amostra e parâmetros instrumentais estão contidos em cada um dos componentes citados acima.

3.8 Espectroscopia Raman

Quando uma onda eletromagnética incide sobre a superfície de um meio, parte da luz é refletida enquanto que a parte restante é transmitida para dentro do meio. Da parte irradiada para dentro do material, uma parte é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada na qual existe uma pequena parte que apresenta frequências diferentes da luz incidente. Esse processo consiste no que é denominado espalhamento Raman [25].

Esta técnica consiste no espalhamento dinâmico de luz sobre uma pequena quantidade da amostra em suspensão [26]. Por meio desta técnica é possível obter informação química e estrutural de qualquer composto, seja ele orgânico ou inorgânico, com exceção de metais [27]. Se torna possível identificar os arranjos atômicos, interações entre as moléculas e simetria cristalina [26]. A identificação é realizada a partir dos valores característicos das frequências das radiação espalhada pelo grupo de átomos que constituem

o material em análise [28]. O efeito de espalhamento de luz inelástica que possibilita o estudo de rotações e vibrações molecular foi descrito pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, enquanto estudava sistematicamente o espalhamento da luz em sólidos e líquidos [27].

Durante as medidas, são analisadas as frequências da radiação espalhada pelas moléculas. Experimentalmente, a luz espalhada sobre a face frontal da amostra é monitorada gerando um espectro específico, conforme a Figura 3.11

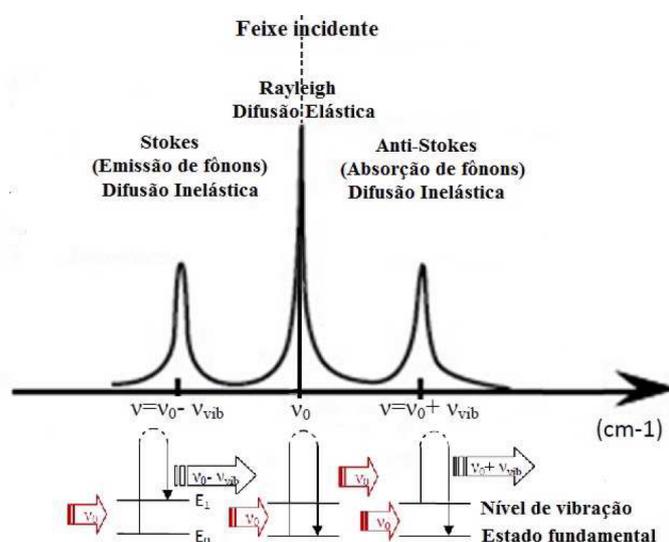


Figura 3.11: Espectro raman formado a partir da frequências recebidas, mostrando a banda de Stokes (o fóton perde energia enquanto a molécula ganha energia) e a banda anti-Stokes (o fóton ganha energia enquanto a molécula perde energia) [27].

A mudança de frequência (perda ou ganho energético) ocorre em 1 a cada 10^7 fótons incidentes e essa variação de frequência é equivalente a energia do fônion. A Figura 3.11 retrata três tipos de espalhamentos: i) a radiação Stokes (emissão de fônons), na qual a interação dos fótons com a matéria provoca redução de frequência nos fótons espalhados, levando assim a matéria a um nível de energia de excitação (vibrações na rede); ii) A radiação anti-Stokes (absorção de fônons), radiação em que a matéria já se encontra no estado excitado e a interação com fóton resulta na perda de energia, e conseqüentemente são espalhados com maior frequência quando comparado ao fóton incidente; iii) Espalhamento Rayleigh, entendido como espalhamento elástico recorrente da interação da radiação com a matéria sem alteração na frequência do fóton incidente e do fóton refletido.

A incidência de onda eletromagnética sobre um material, mais especificamente o campo elétrico oscilante, imprime deslocamentos nos seus íons constituintes, resultando em momentos de dipolos oscilantes que influem na susceptibilidade elétrica e consequentemente na polarização do material [25].

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos [29]. O princípio básico de funcionamento de microscópio eletrônico de varredura fundamenta-se na exploração da superfície da amostra através de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, por sucessivas camadas, a fim de transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com a do feixe incidente [29]. Uma representação esquemática de um MEV está representado na Figura 3.12.

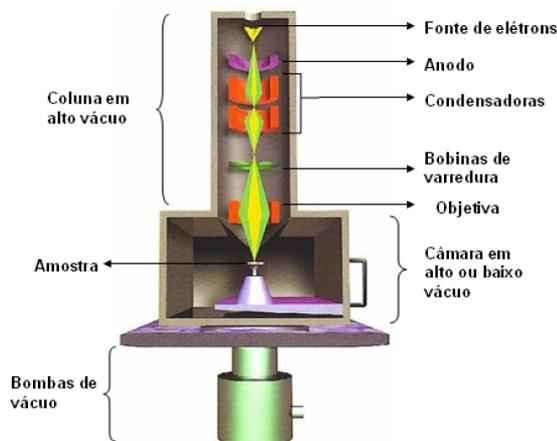


Figura 3.12: Representação da microscopia eletrônica de varredura em forma de torre [30]

Os elétrons termo-iônicos emitidos de um filamento de tungstênio são direcionados ao ânodo, focalizados por duas lentes sucessivas em um feixe com seção transversal de aproximadamente 50 \AA . A varredura ocorre por meio de bobinas magnéticas que por sua vez refletem o feixe linearmente ou em uma área retangular da superfície da amostra [30]. A energia típica do feixe varia entre 15-50 KeV. Quando colidem contra a amostra, os elétrons primários sofrem desaceleração e parte da energia perdida é transformada em colisões inelásticas entre outros elétrons do material. Após sucessivos eventos de espalhamento, o feixe primário preenche um volume de interação na forma de gota (Figura 3.13).

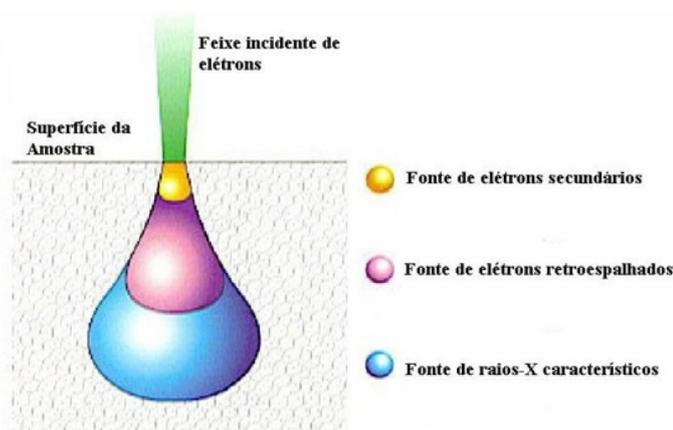


Figura 3.13: Pera de interação eletrônica no interior da amostra [30]

As diferentes regiões são destacadas mostrando a fonte do sinal para cada tipo de análise [31].

Durante o processo, raios x característico, calor, corrente e luz são produzidos e podem ser analisados com detectores apropriados. Comumente, o imageamento é feito pelos elétrons secundários, pois são os que possuem a mais baixa distribuição de energia dentre os espectros emitidos pela amostra durante o espalhamento [31].

3.10 Espectroscopia de Impedância Complexa

Espectroscopia de impedância complexa é um eficaz método que investiga as propriedades elétricas dos materiais. Por meio dessa, é possível estabelecer a relação entre a microestrutura de materiais policristalinos e as suas propriedades elétricas [32], assim

como viabiliza a distinção entre a contribuição dos componentes estruturais para a condutividade total das microregiões [33]. As cerâmicas possuem em sua estrutura a região denominada grão e outra denominada fronteira de grão. Essa técnica permite a identificação das propriedades elétricas de cada região.

A espectroscopia de impedância complexa possibilita a caracterização elétrica de materiais (vidros, cerâmicos, etc) a partir do estímulos elétricos, sobre uma amostra, gerados por uma tensão elétrica oscilante [11]. Ao aplicar um campo elétrico sobre um sólido dielétrico, dois efeitos podem ocorrer: polarização e/ou condução. A polarização pode ser de natureza eletrônica, iônica ou pode surgir por meio da reorientação local de defeitos que possuem momentos de dipolo. Já na condução ocorre movimento de translação de portadores de carga.

O resultado da aplicação de um campo elétrico oscilante em materiais cerâmicos pode ser a dispersão dos íons no material junto com a redistribuição da carga espacial difusa em sua estrutura. Tal processo necessita de uma defasagem no tempo para que os íons se repositionem em suas posições estáveis. Este parâmetro é chamado tempo de relaxação (τ) [11]. A utilização de um largo intervalo de frequências permite a resolução de diferentes processos de relaxação, associados a diferentes fenômenos de condução e polarização dos materiais [9]

Com um campo elétrico alternado sobre a amostra, os dipolos não são capazes de se reorientar na mesma frequência de oscilação. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, dando origem ao que chamamos de dissipação de energia. Formalmente, o efeito é chamado de relaxação dielétrica e a grandeza física que o quantifica é a permissividade elétrica:

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (3.7)$$

onde a parte real ϵ' define a permissividade relativa e a parte imaginária ϵ'' define o fator de dissipação elétrica do material.

Para fins de aplicação tecnológica, o potencial de aplicação $\tan(\delta)$, é escrito como:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.8)$$

Na caracterização EIC, a amostra é submetida a um potencial externo oscilante e responde a excitação com uma corrente, descritos por:

$$V^*(t) = V_0 \exp(ift) \quad (3.9)$$

e

$$I^*(t) = I_0 \exp i(ft + \phi) \quad (3.10)$$

onde ϕ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica e a impedância do material é definida como:

$$Z^*(t) = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad (3.11)$$

sendo grandezas complexas indicadas pelo asterisco. A defasagem entre o estímulo e a resposta do material é levada em conta e torna o conceito de impedância mais geral que resistência elétrica.

Por meio da EIC é possível obter um conjunto de propriedades elétricas a partir das medidas de Z^* realizadas em um intervalo de frequências. As medidas feitas por EIC podem ser estudadas em termo de quatro formalismos complexos: i) a impedância elétrica Z^* , ii) o módulo elétrico M^* , iii) a admitância Y^* , iv) e a permissividade elétrica ϵ^* . Estes formalismos relacionam-se através das expressões:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (3.12)$$

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{i\omega C_0} = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (3.13)$$

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} \quad (3.14)$$

onde C_0 é a capacitância da célula de medida.

Por meio de (3.7) e (3.13) pode-se escrever a permissividade elétrica como:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega\epsilon_0 \frac{A}{d} Z^*(\omega)} = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (3.15)$$

a permissividade no vácuo é expressa por ϵ_0 , a espessura da amostra por d e a área dos eletrodos por A .

Reescrevendo a (3.15) em termos de sua parte real e parte imaginária, chegamos as expressões:

$$\epsilon' = -\frac{dZ''}{\omega\epsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (3.16)$$

e

$$\epsilon'' = -\frac{dZ'}{\omega\epsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (3.17)$$

Por fim, é possível obter a permissividade da cerâmica em função da frequência de excitação, assim como é possível fazer a mudança de formalismo entre permissividade e impedância. Por outro lado, pode-se escrever a parte real da condutividade em função de ϵ'' , conforme a equação:

$$\sigma' = \omega\epsilon_0\epsilon'' \quad (3.18)$$

No tratamento de dados experimentais, a resposta das cerâmicas pode ser simulada por meio de resistores, capacitores e indutores associados em um circuito, é o chamado modelo do circuito equivalente, posteriormente melhor explorado. Um dos modelos mais utilizados para representar a estrutura sistemas cerâmicos é chamado brick layer, que aproxima a microestrutura dos sistemas cerâmicos a grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos, conforme a Figura 3.14 a). As contribuições dos contornos de grãos planos paralelos ao campo aplicado são desprezadas em sistemas microcristalinos devido a sua alta resistividade [34].

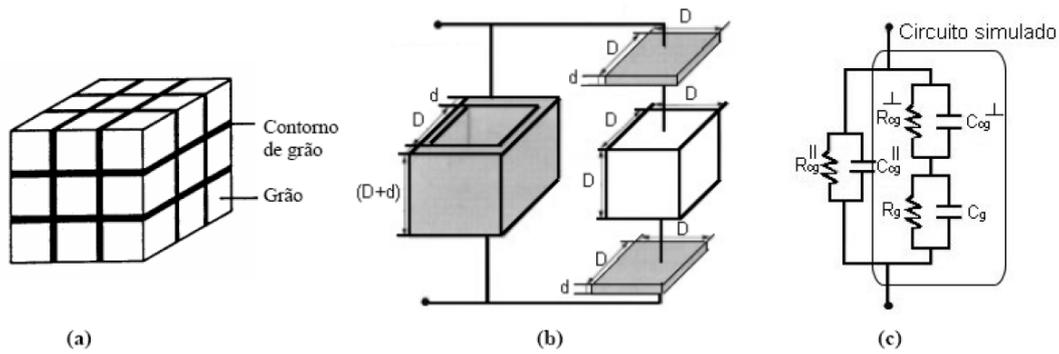


Figura 3.14: a) Representação do modelo brick layer b) Ilustração de um corpo cerâmico c) Circuito equivalente e circuito simulado [20]

Com a possibilidade da aproximação da resposta elétrica do material ao comportamento de um circuito RC, cada par desse circuito gera um semicírculo no plano complexo [34], dessa forma, em geral, cada material apresenta um diagrama com dois semicírculos, pois são caracterizados por dois elementos RC .

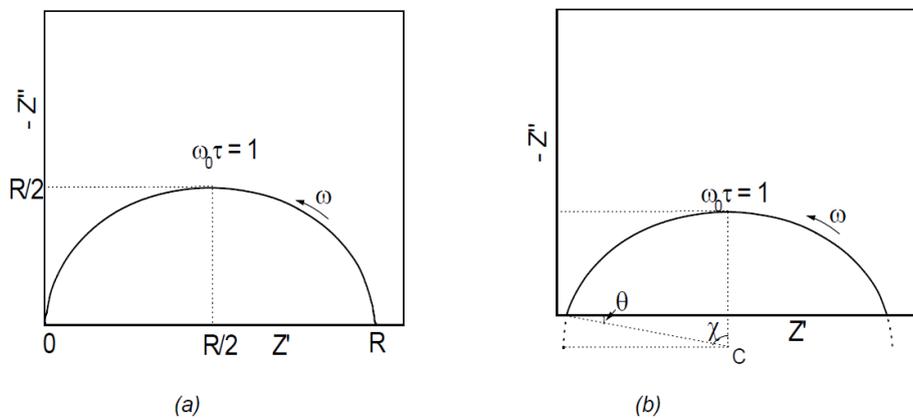


Figura 3.15: a) Diagrama de impedância no plano complexo com centro do semicírculo sobre o eixo das abscissas b) Diagrama de impedância com semicírculo descentralizado [34]

A análise dos dados de impedância complexa pode ser preferivelmente feita usando um circuito equivalente composto por dois resistores e dois capacitores associados em paralelo [32].

3.11 Modelos Físico-Matemáticos para a Caracterização Elétrica do Sistema

3.11.1 Equação de Joncher

Muitos modelos físicos propõem explicação para a condutividade iônica nos sólidos, análises da dispersão da condutividade em função da frequência e da temperatura possibilitam o entendimento dos mecanismos de condução nesses materiais [9].

A condutividade em função da frequência da tensão aplicada sobre a amostra pode ser expressa pela lei universal de Jonscher (3.19) e equação de Jonscher Estendida (3.20):

$$\sigma'(f) = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^n \right] \quad (3.19)$$

$$\sigma'(f) = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^n \right] + A(2\pi f)^p \quad (3.20)$$

Na equação 3.19, o termo σ_0 corresponde a condutividade DC, f é a frequência linear da tensão aplicada, f_0 é a frequência na qual a dispersão começa, A é um parâmetro que depende da temperatura, n e p são parâmetros exponenciais, n assume valores entre 0 e 1 e p valores próximo a 1. A equação 3.20 é formada por dois termos: o primeiro é chamada de primeira universalidade. Ele rege a condutividade DC das baixas frequências e o início da dispersão representado pelo expoente n na região de frequências intermediárias. Há várias décadas já se conhece o comportamento quase linear da parte real da condutividade com frequências a baixas temperaturas e/ou altas frequências. Este fenômeno é chamado NCL (Nearly Constant Loss). A segunda parte da equação está associada a NCL e é regida pela dispersão do expoente p associado às altas frequências. A transição entre o comportamento previsto por Jonscher e a NCL pode ser representado pela Figura 3.16.

A lei universal Jonscher apresentou resultados satisfatórios no presente trabalho, por isso, nos limitamos somente a utilização da equação 3.19. A Figura 3.16 ilustra uma curva experimental da condutividade em função da frequência ajustada com a equação de Jonscher.

Esta equação é muito útil na obtenção da condutividade total da amostra, porém ela não determina as condutividades do grão e fronteira de grão separadamente. Portanto faz-se necessário a utilização de outro método chamado método do circuito equivalente.

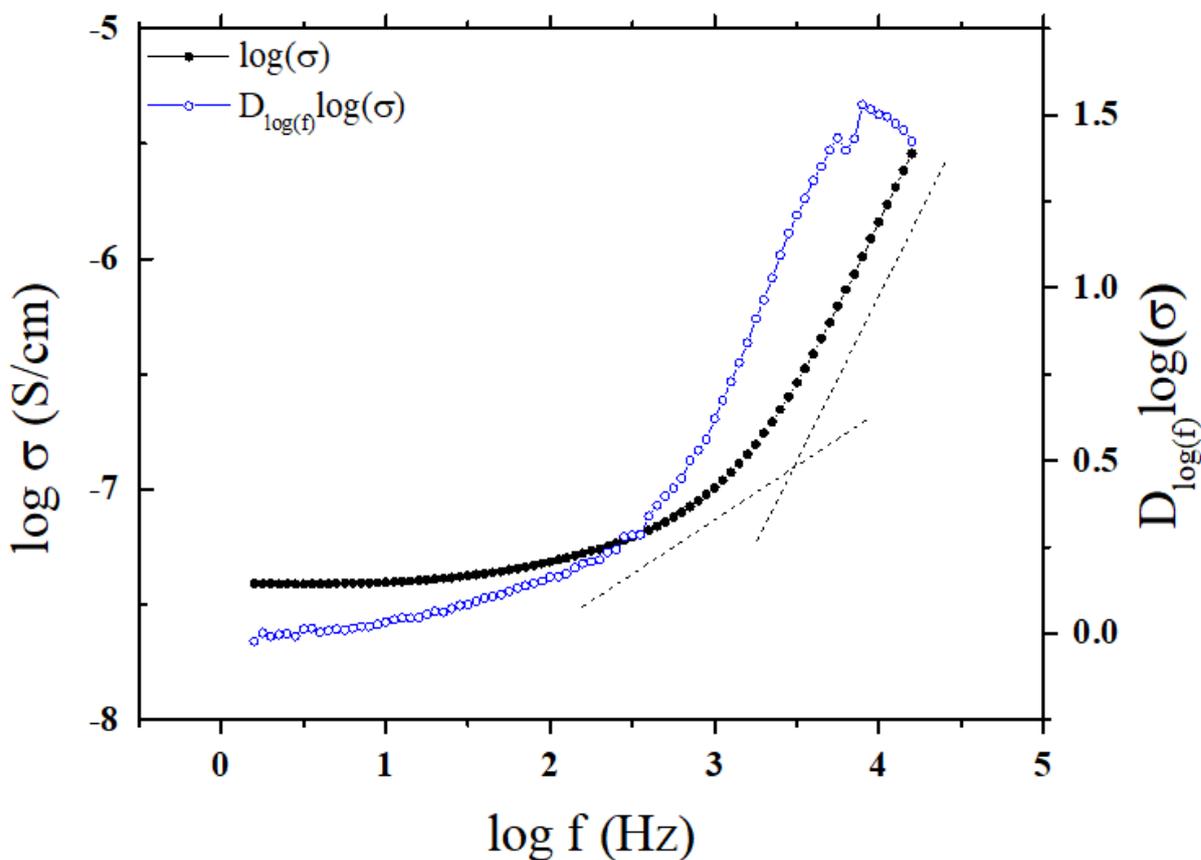


Figura 3.16: Transição entre o comportamento de Jonscher e o regime NCL [11].

3.11.2 Circuito Equivalente

A resposta de EIC é obtida por meio da análise do diagrama de Nyquist. Neste caso uma função no plano complexo (Z'' vs Z') com gráfico tipicamente na forma de semicírculo (região de altas frequências) acompanhada por uma parte crescente (região de baixa frequência) para amostras cerâmicas [11].

Características elétricas de amostras monocristalinas podem ser aproximadamente descritas por uma associação RC em paralelo. No entanto, a resposta elétrica da maior parte dos materiais são policristalinos e não podem ser descritos por essa associação. Em contrapartida houve bastante esforço na investigação de circuitos que permitem simular a resposta elétrica de amostras policristalinas. Chegou-se a conclusão que circuitos com

diversos dispositivos associados em série e/ou paralelo oferecem uma boa aproximação [9]. O comportamento elétrico pode ser estimado a partir dos seguintes circuitos:

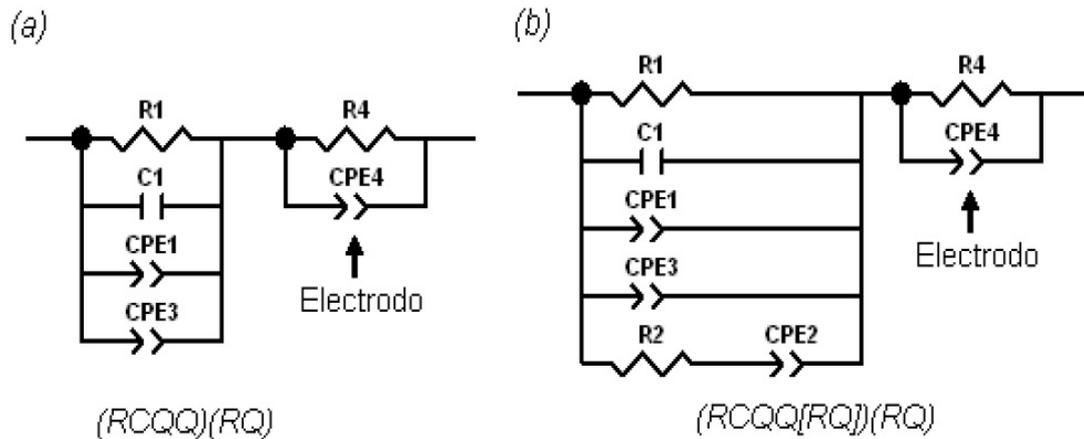


Figura 3.17: Circuito equivalente composto por resistores e capacitores e elementos constantes de fase (CPE) que simulam o comportamento elétrico a) de um monocristal e b) o bloqueio dos íons em amostras policristalinas sinterizadas [9].

O circuito equivalente que simula a resposta elétrica de amostras monocristalinas é muito simples. Ele é formado pela disposição de alguns resistores e capacitores associados em paralelo (Figura 3.17a)) e geram um único arco de impedância. Em contrapartida, para amostras policristalinas, existe um acréscimo de dispositivos associados em série, R2 e CPE2, que são inseridos devido ao bloqueio dos íons na fronteira de grão (Figura 3.17b).

A condutividade total de uma amostra simulada por um circuito com dois resistores associados em série com um capacitor e um CPE associados paralelamente aos resistores (circuito utilizados para simular a resposta elétrica da amostra cerâmica estudada nesse trabalho) pode ser calculada por meio da equação:

$$\sigma'_{CE} = \frac{e}{A} \left(\frac{1}{R1 + R2} \right) \quad (3.21)$$

onde (R1) representa a resistência elétrica do grão (R2) representa a resistência elétrica da fronteira de grão. Os parâmetros d e A são espessura e área total da amostra respectivamente.

3.11.3 Lei de Arrhenius

Neste trabalho foram realizadas medidas elétricas sob variação de temperatura. As propriedades elétricas de uma amostra dependem de muitos parâmetros que podem ser experimentalmente controlados. Um ponto crucial é o controle da dependência dos tempos de relaxação característicos com a temperatura. O modelo matemático mais simples que descreve com precisão a relação do comportamento térmico com a temperatura é a Lei de Arrhenius:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\kappa_B T}\right) \quad (3.22)$$

onde κ é taxa de reação na temperatura T , κ_0 é um fator pré-exponencial correspondente a taxa de reação mais rápida no limite $T \rightarrow \infty$, κ_B é a constante de Boltzmann e E_a é a energia de ativação.

A valor da condutividade a largo alcance, também denominado de condutividade dc é termicamente ativado e possui dependência com a temperatura de acordo com a Lei de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_\infty \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\kappa_B T}\right) \quad (3.23)$$

Na equação anterior, σ é a condutividade real da amostra, σ_∞ é um fator pré-exponencial que representa a extrapolação da condutividade quando a temperatura tende ao infinito.

Materiais e Métodos

4.1 Síntese das Amostras

Todos os reagentes utilizados eram de alta pureza e não se realizou nenhum tratamento adicional. As amostras foram sintetizadas por sonoquímica a partir de uma solução de hidróxido de sódio ($NaOH$, Merck, 99%) e isopropóxido de titânio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Aldrich, 97%), dissolvida em álcool isopropílico (C_3H_8O) e água ultrapura, obtida por um sistema integral de purificação de água (Milli- Q^R). A amostra foi submetida a agitação magnético (SPLabor) por 5 minutos para fim de homogenizar a solução. Irradiação ultrasônica foi realizada com potência de 487 W por 15 minutos, sobre pulso contínuo, mediante ao uso do ECO-SONICS, modelo QR750. Após a síntese, o produto resultante foi levado para uma estufa (modelo NI1512, da marca NOVA), onde permaneceu pelo período de 24 h, à $120^\circ C$, para secar a amostra. Em seguida, o pó foi submetido a tratamento térmico à $900^\circ C$ por 1h, com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ para induzir a cristalização no material. Após o tratamento térmico, a amostra foi macerada em um almofariz de ágata.

4.1.1 Especificações do Equipamento de DRX

As medidas DRX foram realizadas sobre o sistema NTO - Sem tratamento térmico e NTO - Tratado termicamente por meio de um difratômetro da marca Panalytical (Holland), onde 2θ variou de 5° até 80° , com um passo de $0,01313^\circ$ por minuto. Com o equipamento operando no modo de reflexão, usando um tubo de cobre como fonte de raios X ($k\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$, $k\alpha_2 = 1,544426 \text{ \AA}$, $k\beta = 1,392250 \text{ \AA}$), com tensão de 40 KV e corrente de 40 mA.

4.1.2 Especificações do Equipamento de Espectroscopia Raman

Os espectros raman do NTO- Sem tratamento térmico e NTO- Tratado foram coletados em um espectrômetro Horiba - iHR 550 equipado com laser de bombeio Spectra Physics - Millennia R eV^{TM} . As medidas foram realizadas usando uma potência 500 mW e linha de laser com 532 nm para excitar as amostras.

4.1.3 Conformação da Cerâmica

O pastilhamento foi realizado junto ao Grupo de Nanomateriais Funcionais (GNF), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

Previamente, foi separado 0,0225 g de pó a fim de que as pastilhas fossem mantidas com dimensões de 0,55 mm de espessura e diâmetro 2,82 mm. A medida da massa do pó foi realizada em um balança Marte Modelo AY220, conforme a Figura 4.1.



Figura 4.1: Balança utilizada para a medição da massa do pó cerâmico. Fonte: Autor

Para a conformação dos corpos cerâmicos, utilizou-se uma prensa hidráulica, conforme mostrada na figura 4.2, com aplicação de carga de magnitude igual à $80kgf/cm_2$. O pó cerâmico foi misturado com PVA que atua como ligante para aumentar a resistência

mecânica das amostras em verde.



Figura 4.2: Prensa hidráulica utilizada para o pastilhamento.
Fonte: Autor

4.1.4 Sinterização

Após o pastilhamento, todas as cerâmicas foram colocados numa barquinha de alumina e sujeitas ao processo de sinterização convencional num forno tubular (Figura 4.3). A sinterização foi executada a 900°C e 1000°C , com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, a partir 100°C por uma hora.

Quando retiradas do forno, as cerâmicas foram polidas a fim de assumirem a forma de capacitor plano. Posteriormente, colocou-se as amostras num béquer com água destilada, todos sujeitos a banho ultrassônico (equipamento mostrado na figura 4.4).



Figura 4.3: Forno tubular de platina utilizado para a sinterização.
Fonte: Autor



Figura 4.4: Dispositivo utilizado para banho ultrassônico. Fonte:
Autor

Posteriormente as amostras foram secadas em um estufa à temperatura de 85°C , por 5 minutos.

A fim configurar como dispositivo de eletrodo e de facilitar a passagem de corrente elétrica através das cerâmica, todas as amostras tiveram suas faces revestidas com tinta de prata. A secagem das pastilhas ocorreu com auxílio da estufa por 15 minutos, cada uma das faces. Após essa etapa, as cerâmicas foram identificadas e separadas para a medida elétrica.



Figura 4.5: Estufa utilizada durante a secagem das pastilhas.
Fonte: Autor

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A metalização foi realizada por meio do equipamento Sputtering, Kurt Laser 108 (Figura 4.11). Criou-se vácuo sobre as cerâmicas com pressão de 0,1 mbar. O tempo de metalização foi 40s.



Figura 4.6: Dispositivo de metalização

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram feitas em um equipamento JEOL JSM-65610LV - Scanning Electron Microscope (Figura 4.12), com ddp igual a 15kV. O aumento realizado sobre as imagens variou de 500 a 2000 vezes. As escalas utilizadas foram de 10 e 50 micrômetros.



Figura 4.7: Microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-65610LV do departamento de física da UFS

4.1.6 Medidas de EIC

Espectroscopia complexa possibilitou a caracterização elétrica das amostras. As medidas de impedância foram feitas num Analisador de Impedância Solatron Gain - Phase Analyzer 1260, acoplado a uma interface dielétrica (Solatron, 1296) na faixa de frequência de 10MHz à 1Hz, variando-se a temperatura de 240°C a 40°C, com tensão elétrica oscilante igual a 100 mV. Foram coletados 20 pontos experimentais para cada década de frequência.

As amostras foram colocadas em um porta-amostras com configuração de dois eletrodos, como detalhado na Figura 4.8, formado por fio de platina, disco de platina, placa de alumina e um termopar inserido no centro do disco de platina [35].

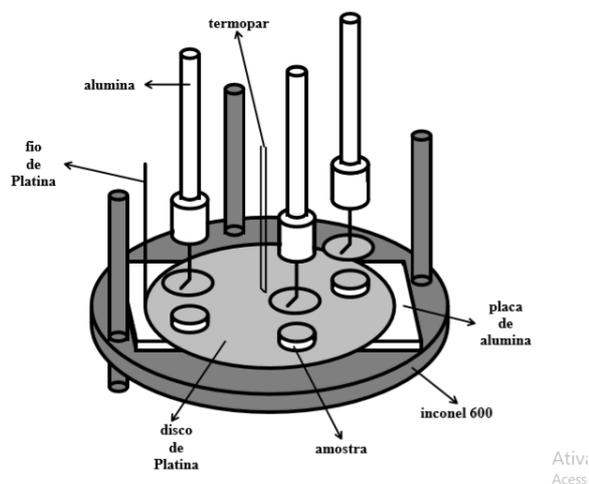


Figura 4.8: Detalhe esquemático da câmara porta-amostra utilizada para as medidas de impedância [35]

O porta-amostra físico, representado na Figura 4.9, é feito de Inconel 600 (liga de níquel - cromo: resistente a corrosão e suporta altas temperaturas) e podem ser acopladas até três amostras.

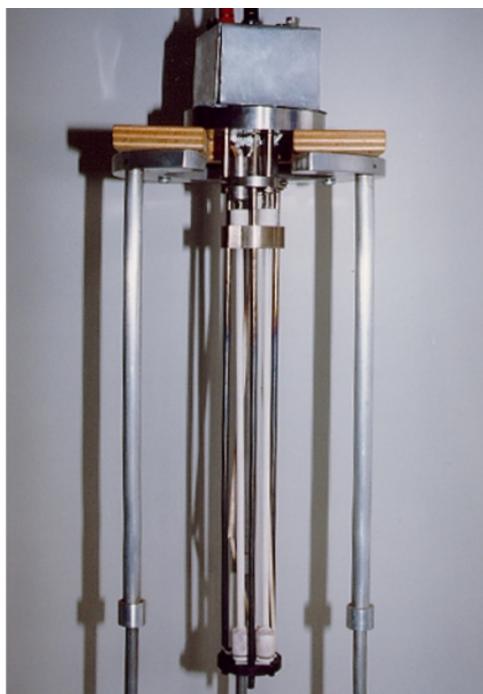


Figura 4.9: Porta amostras para medidas elétricas [35]

A aplicação oscilatória da tensão se deu por meio do impedanciômetro Solatron 1260 (Figura 4.13), fornecendo os estímulos elétricos no intervalo de frequências previamente selecionados. Utilizou-se de uma interface dielétrica (Figura 4.11) para ampliar

faixa de frequência na qual se realiza as medidas.



Figura 4.10: Equipamento usado para medir impedância elétrica.
Fonte: Autor



Figura 4.11: Interface dielétrica. Fonte: Autor

O aquecimento, e em seguida o resfriamento das cerâmicas, foram executados em um forno tubular de cilíndrico (Figura 4.12)

As especificações das medidas, tais como limite superior de temperatura, limite inferior de temperatura, intervalo de medida e quantidade de pontos experimentais por década de frequência, foram inseridas com auxílio do software *iTools*. A temperatura da amostra foi monitorada por um termopar conectado a um controlador de temperatura Eurotherm 2216e (Figura 4.13), o qual controlou o resfriamento da amostra, inicialmente a 240°C , com redução 20°C a cada medida, até a temperatura final igual a 30°C .

Os dados foram obtidos sob condições isotérmicas durante um ciclo de resfriamento,



Figura 4.12: Forno tubular cilíndrico. Fonte: Autor



Figura 4.13: Controlador de temperatura. Fonte: Autor

no intervalo de temperatura de 240°C à 40°C

Resultados e Discussões

5.1 Titanatos Volumétricos

Nesta seção trataremos a respeito dos resultados relacionados ao trititanato e hexatitanato de sódio ambos produzidos pelo método de síntese sonoquímica, conforme previamente descrito. Foi feita uma breve descrição da estrutura do sistema cerâmico, indentificação dos modos de vibração, análise da morfologia. Ao fim, desenvolveu-se uma detalhada caracterização da resposta elétrica da amostra, assim como o cálculo da energia de ativação para a identificação do portador de carga e mecanismo de condução.

5.2 Aspectos Estruturais

A fim de se obter informações estruturais do sistema cerâmico, foi realizada medidas de DRX sobre amostra sem tratamento térmico e amostra com tratamento térmico. Os dois padrões estão representados na Figura 5.1, na qual, comparativamente, é possível observar que ocorreu a cristalização da amostra, como consequência do tratamento térmico à 900°C por 1h.

O padrão de DRX da amostra sem tratamento térmico (Figura 5.1 linha preta) aponta para um estrutura semicristalina. Uma análise do padrão de difração da amostra tratada termicamente (Figura 5.1 linha vermelha) foi realizada por meio do software X'Pert Highscore Plus, o que apontou para a coexistência de duas fases. A primeira, referente ao $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ representada pela cartas cristalográficas ICSD - 15463. A segunda fase referente ao $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ representada pela carta cristalográfica ICSD - 23877. Os padrões de difração dos ICSD's anteriormente citados foram indexados considerando a estrutura monoclinica para as duas fases, com grupo espacial P21/m para o trititanato de sódio e grupo espacial C2/m para o hexatitanato de sódio . A estrutura do trititanato de sódio é formada por átomos de titânio, cada átomo coordenado a seis oxigênios em sua vizinhança,

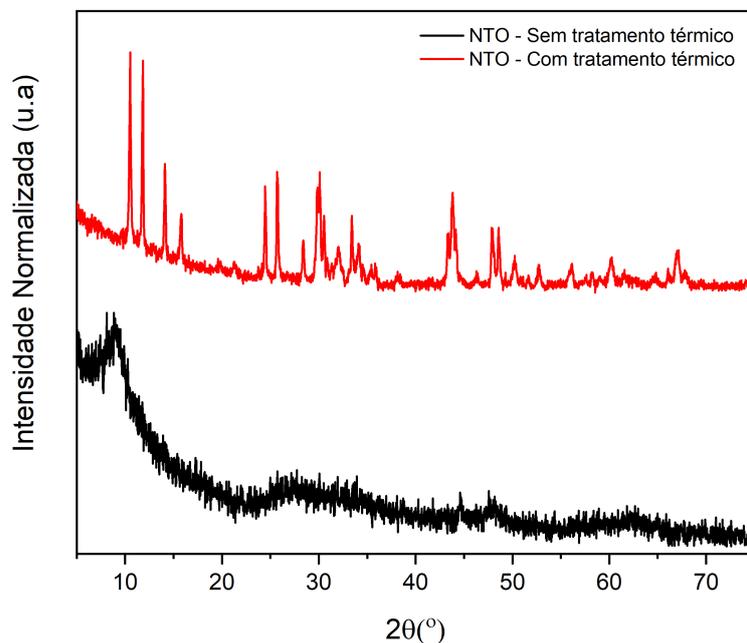


Figura 5.1: Difratograma da amostra sem tratamento térmico (linha preta) e com tratamento o térmico (linha vermelha)

formando octaedros distorcidos, como representado na Figura 5.2 a), em três posições cristalográficas não equivalentes. O agrupamento desses octaedros formam tiras ligadas umas as outras pelo oxigênio central em seu vértice. A junção dessas tiras forma uma estrutura lamelar semelhante a degraus (Figura 5.2 d)). A estrutura do hexatitanato de sódio é formada por três átomos de titânio em posições não equivalentes, cada átomo de titânio coordenado a seis oxigênios resultando em octaedros distorcidos. Há um agrupamento dos octaedros que resulta em forma de tiras a quais são conectadas pelos oxigênio localizado no vértice (círculo preto), conforme a figura 5.2 c) e d). A estrutura do hexatitanato e dos titanatos de sódio tipo $A_2Na_nTi_{2n+1}$ para $n > 5$ difere dos trititanato e dos demais ($n \leq 5$) por que todos os átomos de oxigênio estão coordenados por dois átomos de titânio ou mais. Dessa forma as lamelas vizinhas conectam-se pelo oxigênio em destaque com círculo vermelho representados na Figura 5.2 d), originando um agrupamento lamelar em forma de túnel. A região interlamelar é ocupada pelos átomos de sódio.

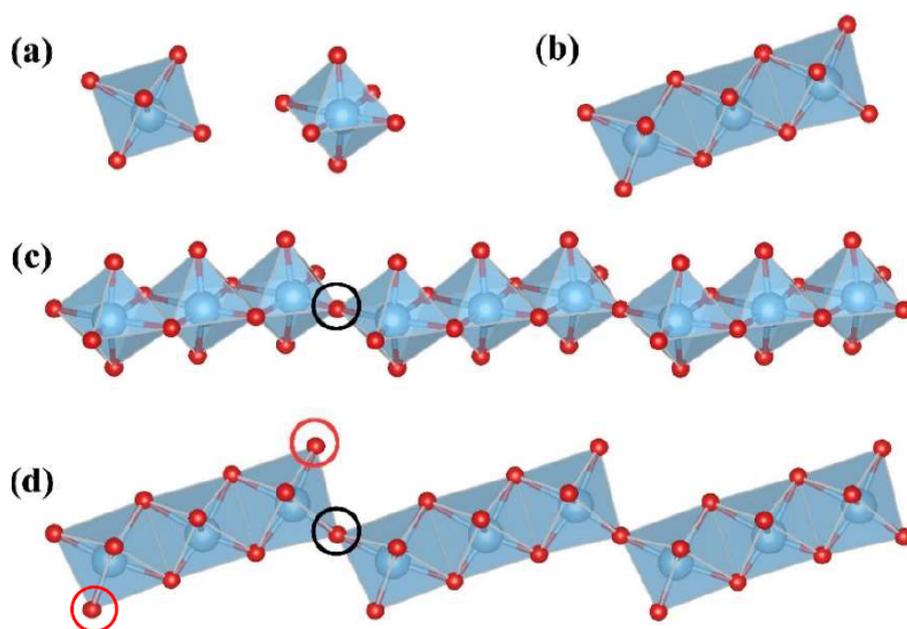
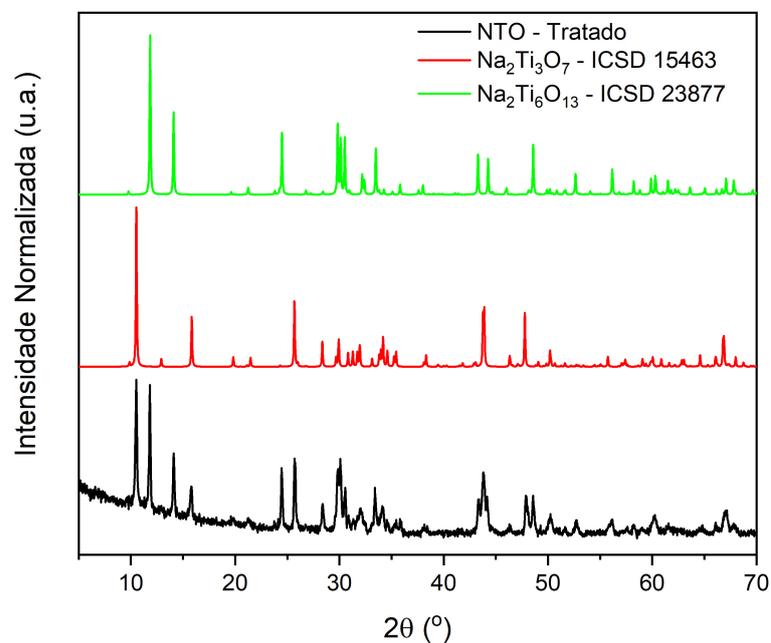


Figura 5.2: Difratoograma da amostra tratamento térmico (linha preta) idexada aos ICSDs a) Octaedros visualizados a diferentes orientações b) tira formada por três octaedros c) e d) agrupamento de tiras em orientações diferentes [23]

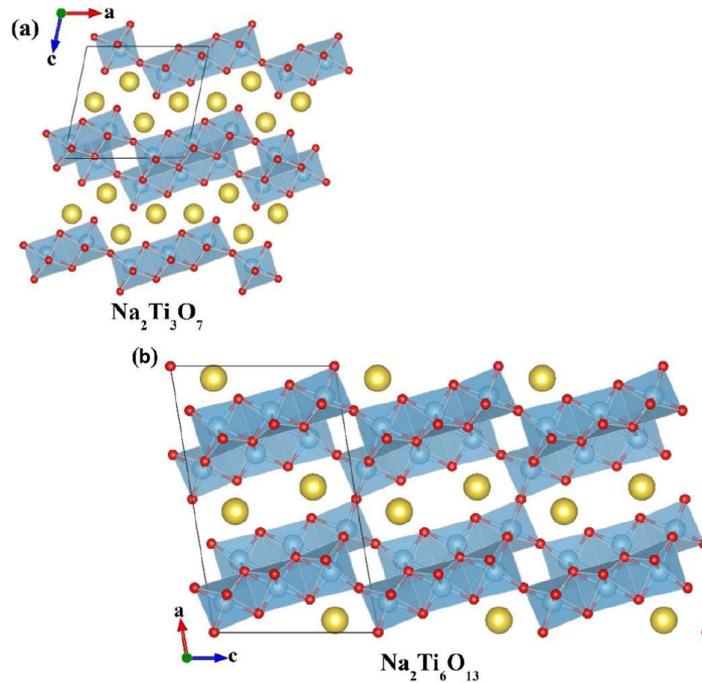


Figura 5.3: Projeção da estrutura cristalina do a) trititanato de sódio b) hexatitanato de sódio [23]

As curvas correspondentes ao refinamento, curva experimental referente a amostra tratada, curva calculada, linha de base (background) e curva residual estão representadas na Figura 5.4. O refinamento do padrão de drx da amostra cerâmica bifásica foi realizado pelo método de Rietveld através do qual foi possível identificar i) os parâmetro de qualidade do refinamento, ii) parâmetros de rede, iii) percentual de fase e iv) tamanho médio de cristalito. Os parâmetros de qualidade do refinamento são $\chi^2 = 1,29\%$, $R_{wp} = 10,33\%$ e $R_p = 8,03\%$. A fase trititanato de sódio apresenta os parâmetros estruturais $a = 8,564\text{\AA}$, $b = 3,7910\text{\AA}$, $c = 9,1255\text{\AA}$ e $\beta = 101,5570^\circ$ ocupando 53,80% no percentual de fase. O tamanho médio de cristalito calculado foi 55nm . A fase hexatitanato de sódio apresenta os parâmetros estruturais $a = 15,1033\text{\AA}$, $b = 3,7412\text{\AA}$, $c = 9,1548\text{\AA}$ e $\beta = 99,07^\circ$ ocupando 46,20% no percentual de fase. O tamanho médio de cristalito dos nanocristais foi calculado através da equação de Debye-Scherrer ($D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$), onde $K = 0,9$ é o fator de forma associado ao formato esférico de cada partícula, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, no nosso caso $CuK = 0,15406\text{nm}$, e β é a largura à meia altura (FWHM) dos picos presentes no padrão de difração associado a cada ângulo θ onde houve difração . O tamanho médio de cristalito calculado foi 58 nm. Todos os parâmetros estão representados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros estruturais

	$Na_2Ti_3O_7$	$Na_2Ti_6O_{13}$
a(Å)	8,564	15,1033
b(Å)	3,7910	3,7412
c(Å)	9,1255	9,1548
$\beta(^{\circ})$	101,5570	99,07
T.m. cristalito(nm)	55	58
P. de. fase (%)	53,80	46,20

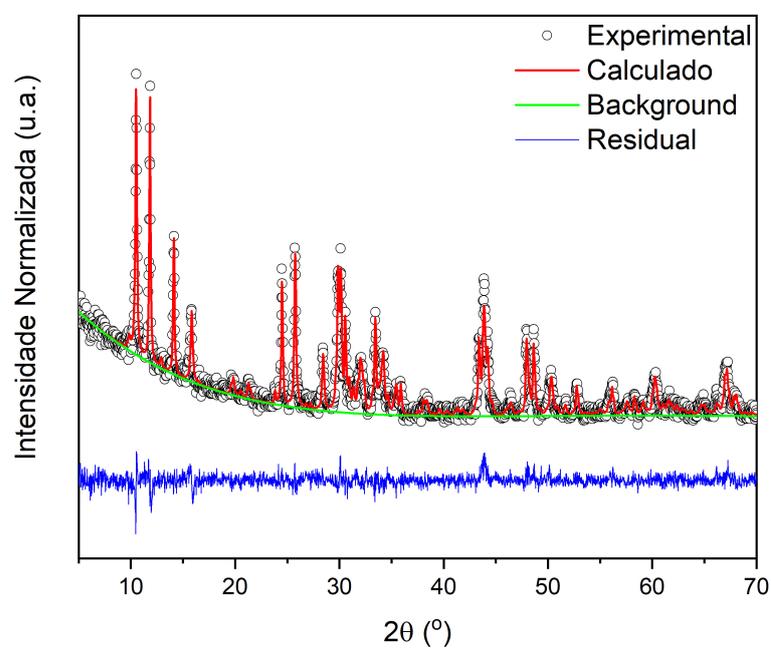


Figura 5.4: Refinamento pelo método de Rietveld sobre o padrão de DRX da amostra tratada termicamente

5.3 Aspectos vibracionais

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas a fim de corroborar as informações obtidas por DRX a partir da identificação dos modos vibracionais ativados do sistema cerâmico NTO - sem tratamento térmico e NTO - tratado termicamente. Os espectros vibracionais de ambas as amostras estão apresentados na Figura 5.5. Nesta figura estão identificados os modos de vibração na faixa de 50 a 1500 cm^{-1} de número de onda. Devido a sua simetria e grande número de átomos em sua célula primitiva, os espectros são compostos por um grande número de modos, principalmente na região de baixo número de onda [23].

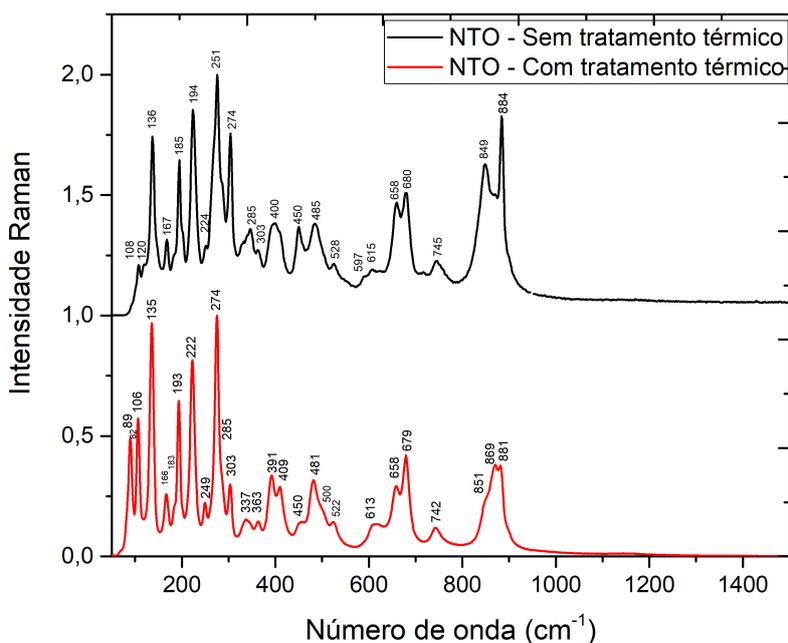


Figura 5.5: Espectro raman experimental do sistema NTO sem tratamento térmico (pós síntese) e NTO tratado a $900^{\circ}C$ por 1h

Os espectros raman do NTO - sem tratamento térmico e NTO - tratado foram ajustados com 25 e 27 linhas lorentzianas respectivamente. O ajuste de curva apresentado nas Figuras 5.6 e 5.7 possibilitou a identificação precisa do número de onda de cada modo vibracional.

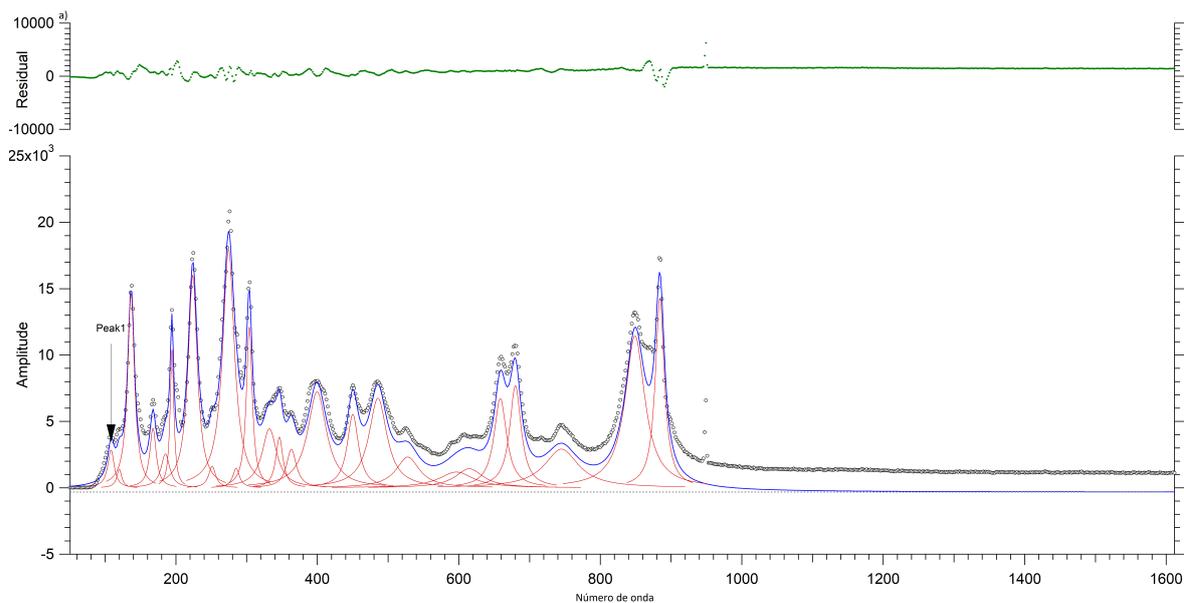


Figura 5.6: Espectro raman do sistema NTO sem tratamento térmico ajustado com curvas lorentzianas

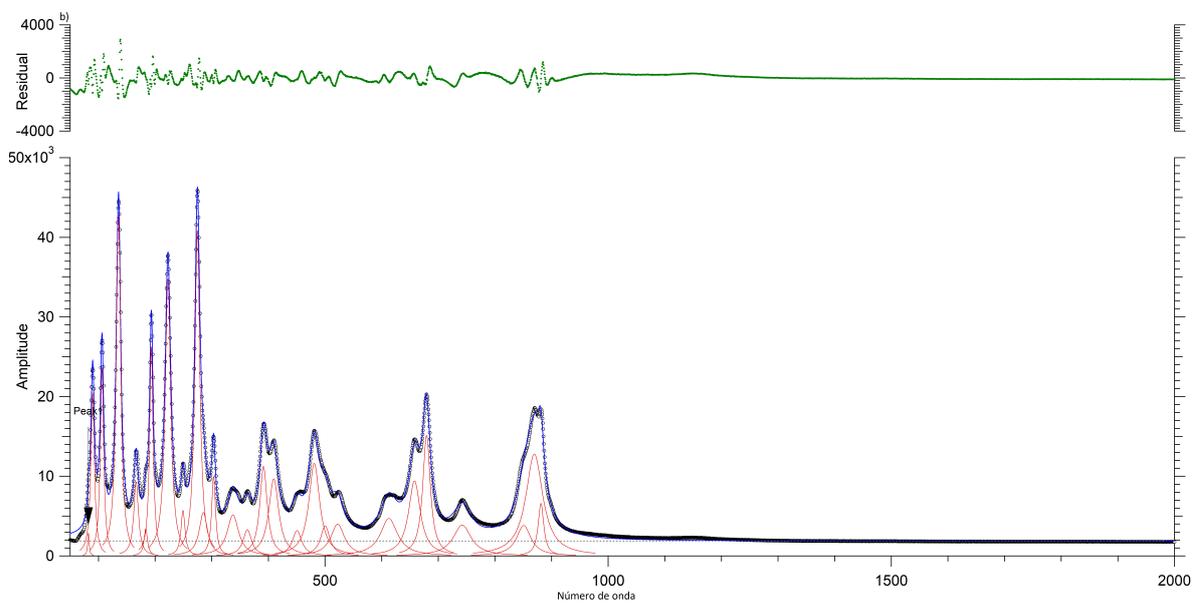


Figura 5.7: Espectro raman do sistema NTO tratado ajustado com curvas lorentzianas

Os valores das bandas dos modos foram comparados com os apresentados nas literaturas [36] [37]. Através dos quais, foi possível identificar modos similares para o trititanato de sódio e para o hexatitanato de sódio. As tabelas 5.2 e 5.3 apresentam os resultados dos números de onda experimentais desses fônons acompanhados de suas

respectivas referências. Os modos mais intensos da amostra sem tratamento térmico e da amostra tratada estão localizados respectivamente em 136, 224, 884 cm^{-1} e 135, 222, e 679 cm^{-1} . Em comparação com literatura [36] [37], os pontos mais intensos indentificados estão na posições 138, 277, 304 e 884 cm^{-1} . O modos não encontrados nas referências foram omitidos nas tabelas.

Tabela 5.2 - Resultados do ajuste das curvas lorentzinas sobre os modos vibracionais da amostra sem tratamento térmico

Exp (cm_{-1})	Referência
108.53 ± 0,00	[37] [36] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
136.86 ± 0,00	[36] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
167.68 ± 0,00	[37] [36] $Na_2Ti_6O_{13}$
194.49 ± 0,00	[37] [36] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
224.02 ± 0,00	[37] [36] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
251.41 ± 0,00	[37] [36] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
285.25 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$
303.84 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$
346.39 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$
450.23 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$
485.9 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_6O_{13}$
615.34 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_6O_{13}$
658.74 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
680.06 ± 0,00	[37]
745.70 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_6O_{13}$
884.28 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$

Tabela 5.3 - Resultados do ajuste das curvas lorentzinas sobre os modos vibracionais da amostra tratada

Exp (cm^{-1})	Referência
82.27 ± 0,00	[37] [36] $Na_2Ti_3O_7$
89.80 ± 0,00	[36] $Na_2Ti_3O_7$
106.33 ± 0,00	[36] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
135.49 ± 0,00	[36] $Na_2Ti_3O_7$
166.56 ± 0,00	[37] [36] $Na_2Ti_6O_{13}$
193.39 ± 0,00	[36] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
222.74 ± 0,00	[37] [36] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
249.32 ± 0,00	[37] [36] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
285.46 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$
303.32 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$
409.71 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_6O_{13}$
481.18 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_6O_{13}$
658.19 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$
679.37 ± 0,00	[37]
742.56 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$
851.05 ± 0,00	[37] $Na_2Ti_3O_7$

5.4 Morfologia e Composição Elementar

As morfologias das superfícies e da fratura da amostra tratada e sinterizada foram analisadas a fim de se obter informações e de seu interior. Para isso, foi usada a técnica de microscopia eletrônica de varredura, a qual foi aplicada nas amostras sinterizadas a 900°C e 1000°C por 1h.

Análises elementares foram feitas com auxílio do analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com a mesma voltagem de aceleração usada na micrografia. A análise elementar das pastilhas cerâmicas realizadas por EDS evidenciou a presença dos seguintes elementos químicos na pastilha: Na, Ti, O e Ag. Ag é um metal de transição inserido sobre a amostra antes da metalização. As Figuras 5.8 e 5.9 abaixo contêm as micrografias de duas regiões acompanhados dos seus respectivos espectros de energia dispersiva realizados a diferentes contagens.

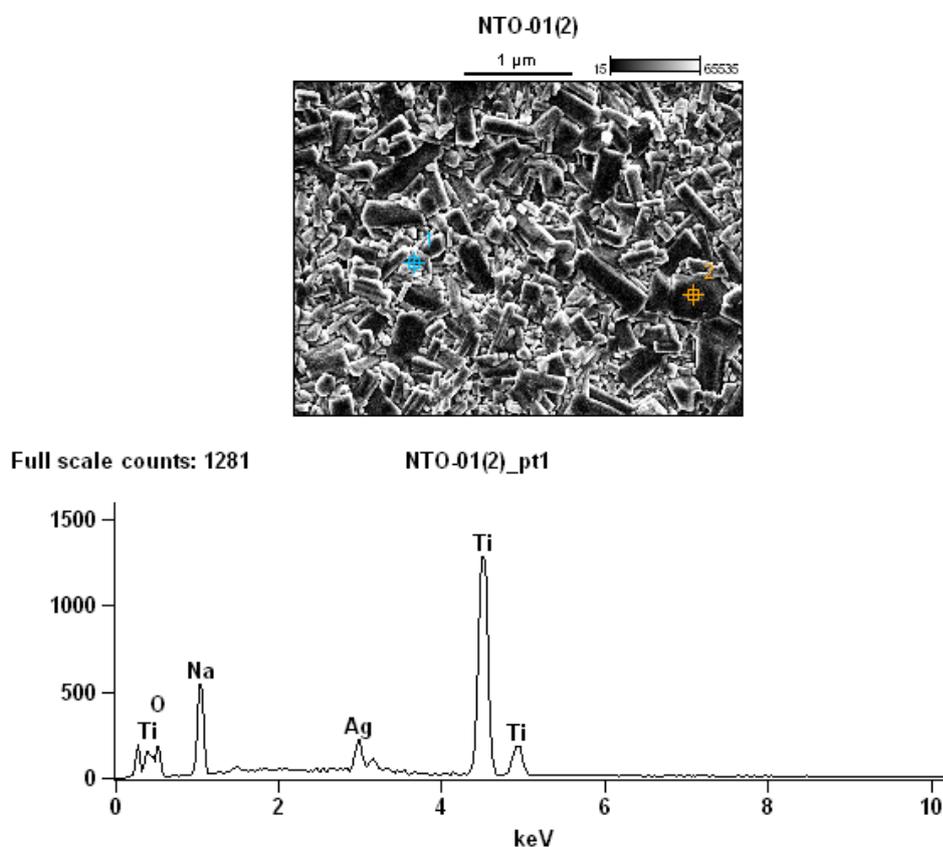


Figura 5.8: Resultado do MEV e EDS realizados sobre a pastilha metalizada

A intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra está relacionada com a concentração de cada elemento presente na amostra [38].

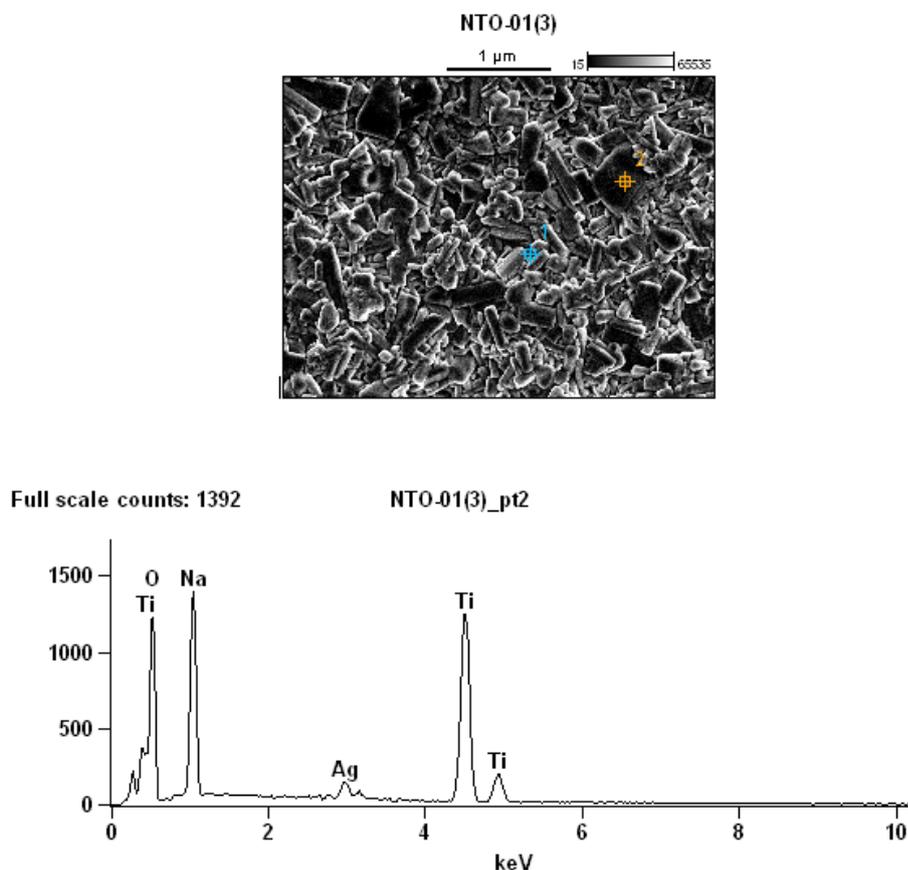


Figura 5.9: Resultado do MEV e EDS realizados sobre a pastilha metalizada

A fim de comparar micrografias, uma amostra sintetizada por um rota diferente da rota utilizada nesta dissertação, com morfologia similar (Figura 5.10), apresenta um formato de partícula bastante similar quando comparado as micrografias feitas para este trabalho, colaborando na identificação do formato de partícula mais favorável para o sistema cerâmico em estudo.

Tanto a porosidade quanto a densidade da amostra são fatores importantes que devem ser levados em conta quando se pretene investigar a condutividade elétrica do material. Na Figura 5.11 pode ser observada, com diferentes ampliações, a morfologia da superfície das amostras a) com tratamento térmico e sinterizada à 900°C, b) com tratamento térmico e sinterizada à 1000°C. A Figura 5.10 mostra imagen da amostra $Na_2Ti_6O_{13}$, a) sem tratamento térmico e b) tratado termicamente a 800°C por 1 h. Na

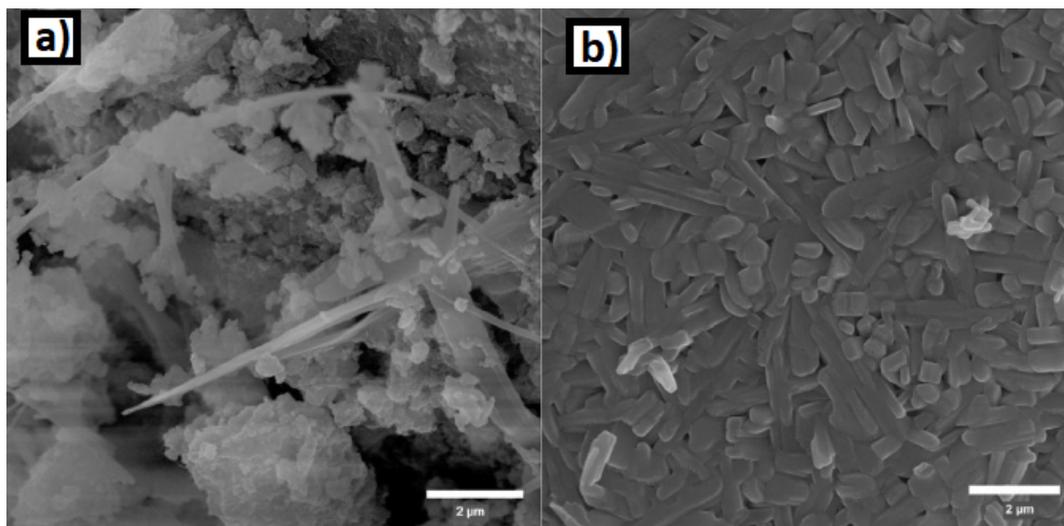


Figura 5.10: a) $Na_2Ti_6O_{13}$ sem tratamento térmico e b) $Na_2Ti_6O_{13}$ termicamente tratado à $800^\circ C$ por 1h [39]

Figura 5.10 a), é possível observar uma alta presença de aglomerados de pequenas partículas que dificilmente podem ser distinguidas. No entanto, também pode ser observada uma formação incipiente de estruturas em forma de barra de tamanhos heterogêneos [39]. Enquanto na 5.10 b), pode-se observar claramente que o tratamento térmico a $800^\circ C$ induziu alterações na microestrutura, com uma morfologia mais homogênea na forma de barras. Por outro lado, é claro que a formação semelhante de grãos em forma de tipo observada na Figura 5.10 a) é consistente com uma formação de fase única, que é identificada por DRX como $Na_2Ti_6O_{13}$ [39]. A temperatura de sinterização influenciou a porosidade e a densidade das amostras, como prova disso, as pastilhas sinterizadas à $900^\circ C$ se mostraram mais porosas e menos densas (Figura 5.11), portanto mais quebradiças, quando comparadas às sinterizadas à $1000^\circ C$. As pastilhas sinterizadas a $1000^\circ C$ notavelmente apresentam maior homogeneidade, e maior densidade, quando comparadas àquelas sinterizadas à $900^\circ C$. Portanto, as medidas de impedância complexa foram realizadas somente sobre as pastilha sinterizadas à $1000^\circ C$.

A figura 5.12 mostra a micrografia da região da fratura das amostras a) com tratamento térmico e sinterizada à $900^\circ C$, b) com tratamento térmico e sinterizada à $1000^\circ C$. Claramente, é possível observar que o tratamento térmico e a temperatura de sinterização induziram mudanças na microestrutura tanto na superfície quanto na fratura da pastilha, com mais homogeneidade morfológica em forma de barras.

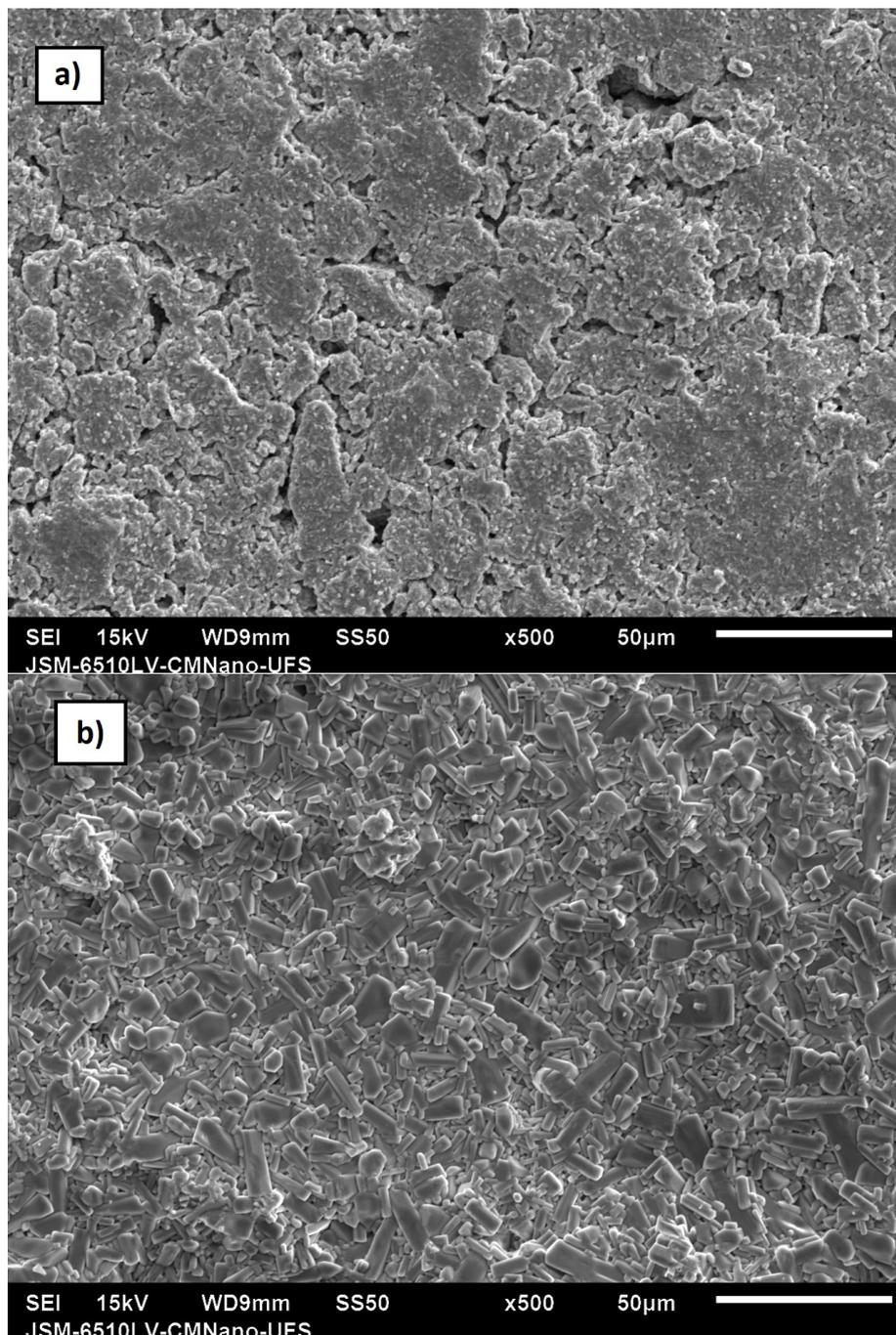


Figura 5.11: Imagens de MEV da superfície da pastilha de Titanato de Sódio a) com tratamento térmico sinterizado a 900°C b) com tratamento térmico sinterizado à 1000°C

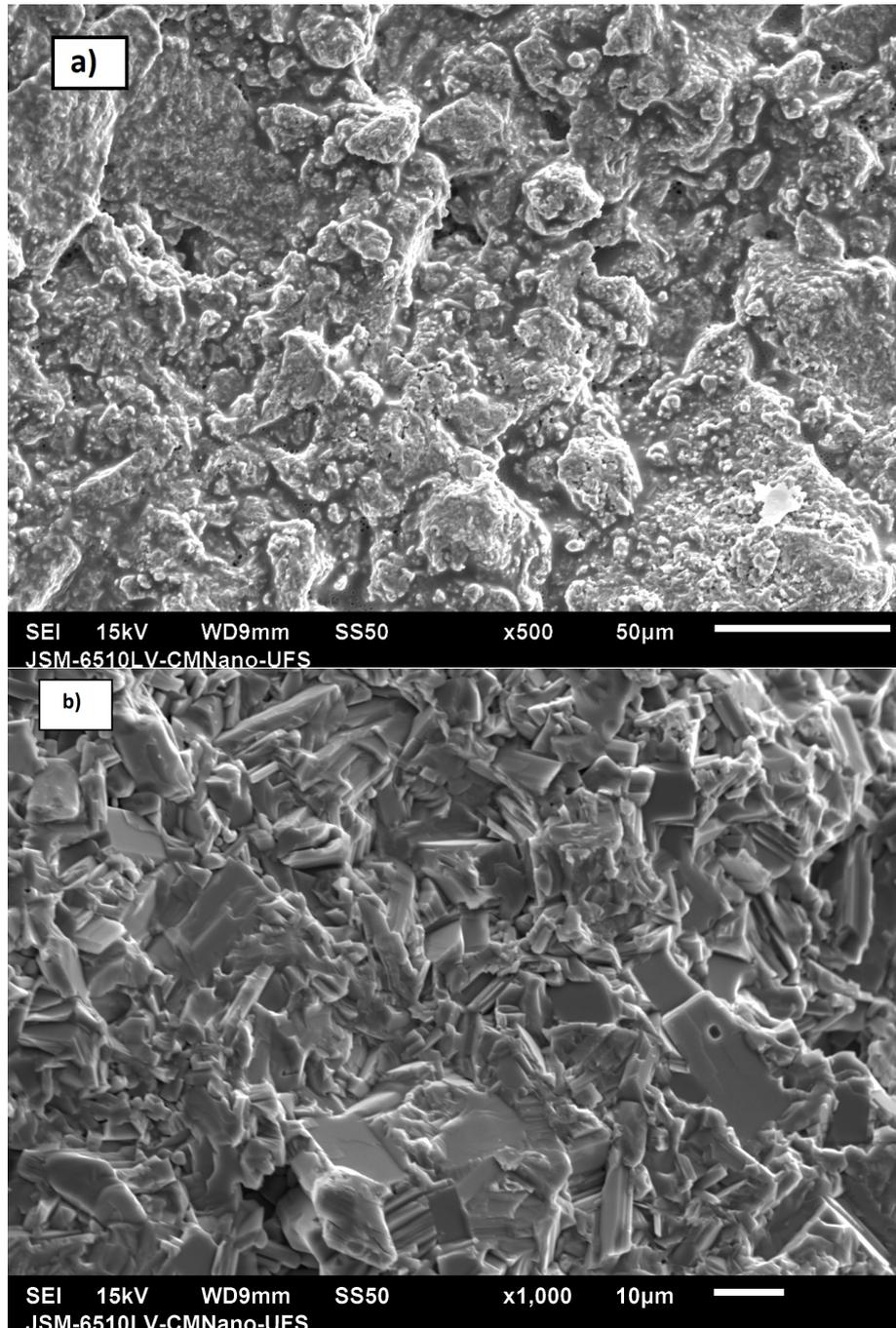


Figura 5.12: Imagens de MEV da fratura da pastilha de Titanato de Sódio a) com tratamento térmico sinterizado a 900°C b) com tratamento térmico sinterizado a 1000°C

5.5 Análise da Resposta Elétrica por Espectroscopia de Impedância Complexa e Simulação do Circuito Equivalente

As medidas de impedância foram realizadas sobre as amostra mais densas e menos quebradiças, que conforme discutido na seção anterior, são àquelas sinterizadas à 1000°C .

As temperaturas de medida variaram de 240°C até 40°C , durante um ciclo de resfriamento. Foi realizada uma medida a cada 20°C de redução da temperatura, totalizando em 11 medidas experimentais.

Para caracterização elétrica da amostra sinterizada à 1000°C em função da temperatura e frequência, depositou-se tinta de prata sobre as faces das pastilhas, afim de obter a configuração de capacitor de placas paralelas como configuração final. Para realizar as medidas de impedância, variou-se a frequência do estímulo elétrico mantendo-se a temperatura fixa, e obteve-se os espectros de impedância apresentados na Figura 5.13. Em geral, a espectroscopia de impedância, no formalismo de Z'' x Z' , realizado num intervalo de frequência definido, gera dois semicírculos. O primeiro referente a impedância do grão, e o segundo referente a impedância do contorno de grão. O diâmetro do semicírculo indica o valor da resistência elétrica total da amostra.

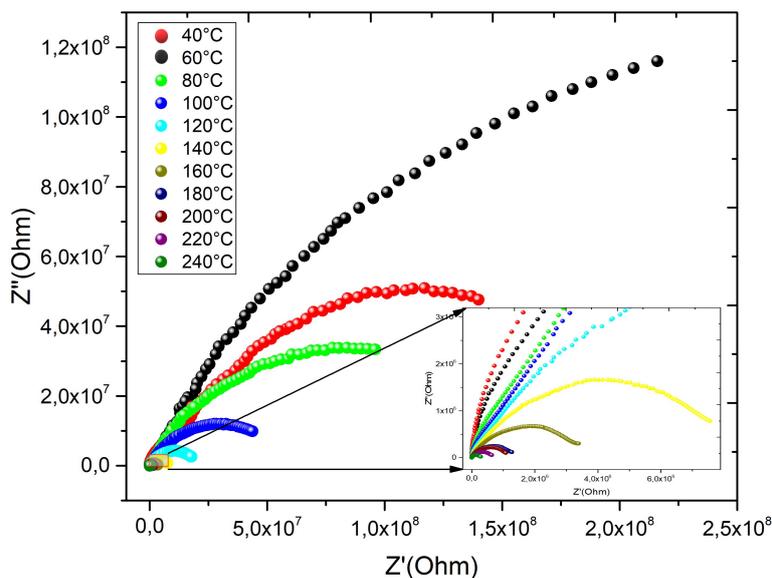


Figura 5.13: Diagrama de impedâncias sob as temperatura 240°C à 40°C

Como consequência da superposição da resposta elétrica das microregiões, os diagramas de impedância abaixo apresentados são formados por apenas um semicírculo, ao invés de dois, para cada temperatura. A Figura 5.13 mostra espectros de impedância da amostra sinterizada à 1000°C , com medidas feitas sob variação de temperatura, partindo de 240°C à 40°C . Nela é possível ver a gradual redução do diâmetro do semicírculo com

o aumento da temperatura na qual foi realizada a medida.

Ao se comparar a resistência total medida à 240°C com a resistência total medida à 40°C é possível inferir que a ela sofreu uma redução de 3 ordens de grandeza.

A simulação do circuito equivalente foi realizada com auxílio do software ZView 2, no qual foi possível simular o circuito sobre todas curvas de $Z''\times Z'$ na faixa de temperatura de 240°C até 40°C . A simulação permitiu distinguir as contribuições das microregiões da amostra no que diz respeito ao grão (R1) e contorno de grão (R2). Para descrever esse comportamento através do circuito equivalente, seria necessário uma malha complicada com vários resistores e capacitores associados. Este problema foi resolvido após a inserção de um novo elemento "CPE" (Elemento constante de fase ou capacitor universal), chegando a configuração representada na Figura 5.14, o que muito simplificou o circuito equivalente favorecendo a interpretação de resultados. O elemento constante de fase CPE-T apresenta valores de capacitância não ideal e CPE-P aponta para redução do comportamento capacitivo da amostra em função da temperatura, pois CPE-T com valores acima de 0,5 denominam comportamento capacitivo, e com valores abaixo de 0,5 denominam comportamento resistivo.

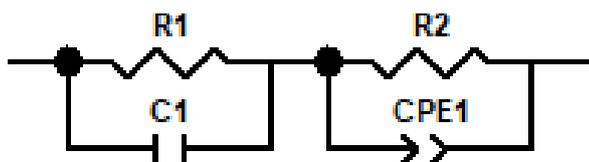


Figura 5.14: Circuito equivalente utilizado durante a simulação

A Figura 5.15 mostra o diagrama de impedância simulado a partir do circuito apresentado na Figura 5.14 junto ao diagrama de impedância experimental realizada à 240°C . Os dois semicírculos não aparecem no diagrama de impedância experimental por conta de efeito de superposição da resposta elétrica do grão e da fronteira de grão. Entretanto, a separação da resposta de cada microrregião pode ser identificada no digrama simulado por circuito equivalente, onde se pode ver a formação dos dois semicírculos. Esse comportamento é característico de material com resposta elétrica heterogênea, com grão semicondutor e fronteira de grão isolante [40].

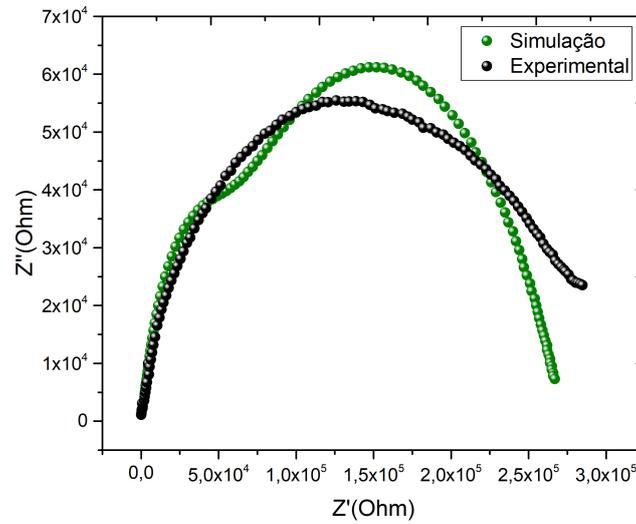


Figura 5.15: Diagrama de impedância simulado por circuito equivalente versus diagrama de impedância experimental à 240°C

A simulação divergiu da medida experimental. Isso ocorre por que o modelo brick Layer, modelo utilizado para simulação, adota apenas as fronteiras de grãos planas e perpendiculares ao campo elétrico aplicado [20].

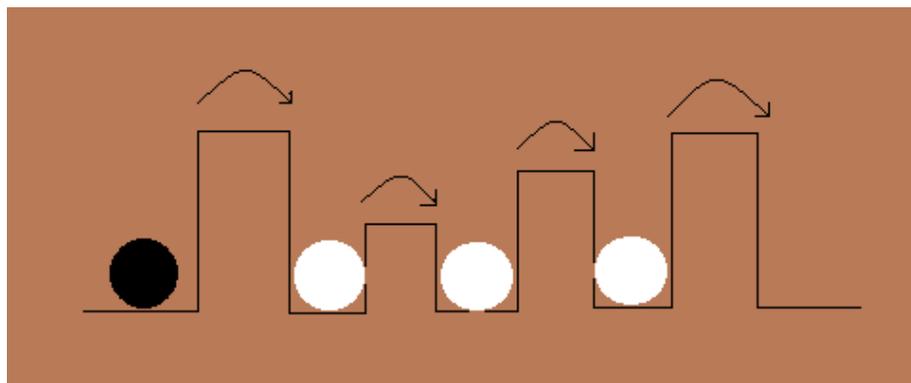


Figura 5.16: Movimento de portadores de carga sobre barreiras de potenciais mediante ao fornecimento de energia ao sistema.

Com a variação da frequência elétrica, os portadores de carga passam a se mover no interior da amostra, conforme a Figura 5.16. Todos os valores das resistências elétrica das microregiões e dos elementos constantes de fase citados anteriormente, acompanhados

dos seus respectivos erros estão, contidos nas tabelas 5.4 e 5.5.

Tabela 5.4 - Valores de $T(^{\circ}C)$, $R_1(\Omega)$, $R_2(\Omega)$ e $C1(F)$ e seus respectivos erros simulados

T($^{\circ}C$)	$R_1(\Omega)$	Erro %	$R_2(\Omega)$	Erro %	C1(F)	Erro %
40	$9,7835 \cdot 10^6$	5,2924	$1,258 \cdot 10^8$	4,513	$7,121 \cdot 10^{12}$	3,8107
60	$5,1675 \cdot 10^6$	6,4135	$2,234 \cdot 10^8$	4,9456	$7,978 \cdot 10^{-12}$	4,6382
80	$2,016 \cdot 10^6$	6,9638	$8,3087 \cdot 10^7$	4,0839	$8,802 \cdot 10^{-12}$	5,2235
100	$1,0956 \cdot 10^6$	7,0236	$3,5855 \cdot 10^7$	3,4966	$9,141 \cdot 10^{-12}$	5,4183
120	$6,02250 \cdot 10^5$	6,9719	$1,4364 \cdot 10^7$	3,0344	$9,601 \cdot 10^{-12}$	5,5471
140	$3,49300 \cdot 10^5$	6,9027	$6,212 \cdot 10^6$	2,7384	$1,001 \cdot 10^{-11}$	5,6453
160	$1,92360 \cdot 10^5$	6,9188	$2,7192 \cdot 10^6$	2,43	$1,078 \cdot 10^{-11}$	5,8598
180	$1,02200 \cdot 10^5$	7,0213	$1,1035 \cdot 10^6$	2,207	$1,179 \cdot 10^{-11}$	6,1645
200	$9,3132 \cdot 10^4$	7,0585	$9,43020 \cdot 10^5$	2,1301	$1,179 \cdot 10^{-11}$	6,1837
220	$6,6285^4$	7,2022	$5,55920 \cdot 10^5$	2,0951	$1,248 \cdot 10^{-11}$	6,4226
240	$3,7409 \cdot 10^4$	7,9999	$2,26760 \cdot 10^5$	2,5431	$1,362 \cdot 10^{-11}$	6,9771

Tabela 5.5 - Valores de $T(^{\circ}C)$, $CPE1 - TeP$, $CPE2 - TeP$ e e seus respectivos erros simulados

T($^{\circ}C$)	CPE1-T e P	Erro%
40	$3,300 \cdot 10^{-10}$ e 0,78737	8,3702 e 1,2574
60	$2,606 \cdot 10^{-10}$ e 0,7896	6,8483 e 1,1175
80	$4,146 \cdot 10^{-10}$ e 0,75656	7,7996 e 1,1841
100	$5,752 \cdot 10^{-10}$ e 0,73782	8,5594 e 1,2529
120	$8,385 \cdot 10^{-10}$ e 0,71638	9,2192 e 1,2953
140	$1,240 \cdot 10^{-9}$ e 0,69542	9,9565 e 1,3533
160	$1,975 \cdot 10^{-9}$ e 0,66998	10,713 e 1,4065
180	$3,458 \cdot 10^{-9}$ e 0,64057	11,852 e 1,5011
200	$3,264 \cdot 10^{-9}$ e 0,64501	12,171 e 1,5079
220	$4,848 \cdot 10^{-9}$ e 0,62463	13,374 e 1,621
240	$4,992 \cdot 10^{-9}$ e 0,63357	17,759 e 1,9267

O valor da resistência elétrica de cada microregião, com medida realizada à $40^{\circ}C$, é $R1 = 9,7835 \cdot 10^6 \Omega$ (Resistência elétrica do grão) e $R2 = 1,258 \cdot 10^8 \Omega$ (Resistência elétrica do contorno de grão). Em Nosso grupo de pesquisa foi relatado no artigo [41] $R1 = 1,237 \cdot 10^5 \Omega$ e $R1 = 5,39 \cdot 10^5 \Omega$ para a mesma rota de síntese. A diferença nas resistências está associada a potência utilizada e ao tempo de síntese. Para a medida realizada à $240^{\circ}C$, os valores são $R1 = 3,7409 \cdot 10^4 \Omega$ (Resistência elétrica do grão) e $R2 = 2,26760 \cdot 10^5 \Omega$ (Resistência elétrica do contorno de grão). A variação de temperatura reduziu a resistência elétrica do grão em 3 ordens de grandeza e a resistência elétrica da fronteira de grão em 4 ordens de grandeza, indicando que o aumento de temperatura favorece o desbloqueio e movimento dos portadores de carga em ambas regiões. A Figura 5.17, representa a redução da resistividade elétrica, propriedade inerente a amostra juntamente com a suas dimensões, em função da temperatura de medida.

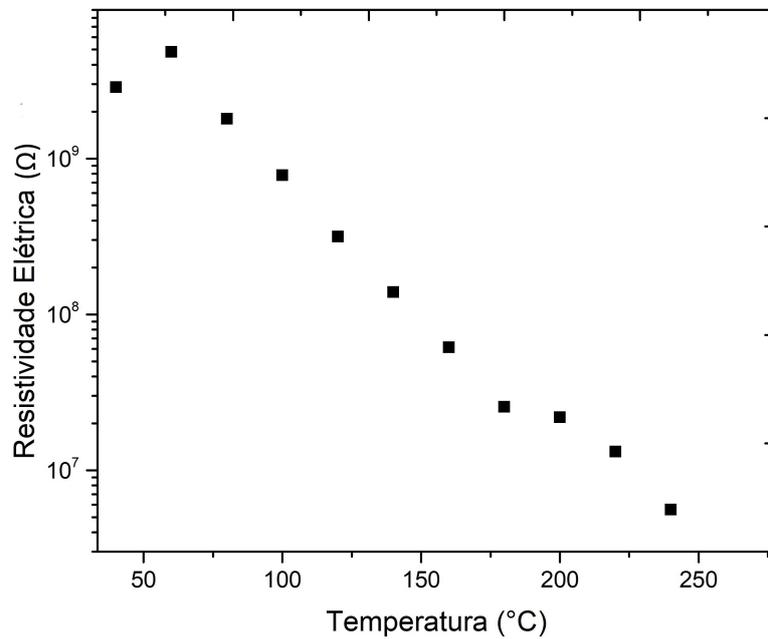


Figura 5.17: Resistividade elétrica do sistema cerâmico em função da temperatura na faixa de 240°C à 40°C

Nos condutores iônicos, a difusão iônica é favorecida pela distribuição desordenada de íons moveis em estruturas com vacâncias disponíveis à ocupação. Do ponto de vista energético, as vacâncias são equivalentemente energéticas aos sítios ocupados por íons moveis, o que viabiliza o salto iônico através da estrutura e conseqüentemente na difusão iônica de longo alcance [42]. A condutividade é então proporcional a densidade de portadores, e também a sua mobilidade, assim como, ao número de vacâncias. [43].

5.6 Determinação da Energia de Ativação

A finalidade desse tópico é calcular a energia de ativação da amostra pastilhada e sinterizada à 1000°C a partir da equação de Arrhenius aplicada a três formalismos diferentes. Para isso, calculou-se a energia de ativação do processo de condução partindo diretamente do diagrama de impedância ($Z'' \times Z'$), posteriormente a partir do formalismo de módulo elétrico ($M'' \times \ln(f)$), e finalizando no formalismo de condutividade real ($\sigma' \times \ln(f)$). Para determinar a impedância complexa do sistema cerâmico, foram realizadas medidas de EIC variando-se a frequência e a temperatura sobre a qual a medida foi realizada.

5.6.1 Cálculo da Energia de Ativação a partir de $Z'' \times \ln(f)$

A Figura 5.18 mostra a parte imaginária da impedância do sistema cerâmico bifásico trititanato de sódio e hexatitanato de sódio na faixa de frequência de 1Hz a 1MHz fixando a temperatura a cada medida, partindo 240°C a 40°C . Nela é possível identificar uma gradual redução da impedância imaginária em função do aumento de frequência e temperatura. O valor máximo da impedância imaginária está na ordem de grandeza 10^8 . Essa mudança aponta para um processo termicamente ativado comprovado pelo deslocamento dos picos de impedância em função do logaritmo neperiano da frequência de excitação. A medida foi realizada iniciando em 1MHz e finalizado em 1Hz, nesse aspecto pode-se observar que a impedância imaginária é praticamente constante em altas frequências e sofre dispersão em baixas frequências. Nesse formalismo, é possível identificar que o mecanismo de condução está associado a região de baixas frequências, pois os pontos máximos de relaxação elétrica neste formalismo estão majoritariamente nesta região.

Da Figura 5.18 foram retirados alguns parâmetros importantes, como Z''_{max} , o valor máximo da impedância imaginária medida a cada temperatura, F_{max} , que corresponde a frequência associada a cada pico no gráfico apresentado anteriormente, ambos associados ao valor específico de temperatura na qual foi realizada a medida. A tabela 5.6, apresenta todos os parâmetros necessários para o cálculo da energia de ativação.

A determinação do valor da energia de ativação em cada processo é uma forma precisa da identificação do possível mecanismo de condução a partir do espectro de impedância. A energia de ativação do processo de relaxação da cerâmica em estudo foi determinada usando valores da frequência máxima dos picos de relaxação nas diferentes

temperaturas nas quais foram realizadas as medidas.

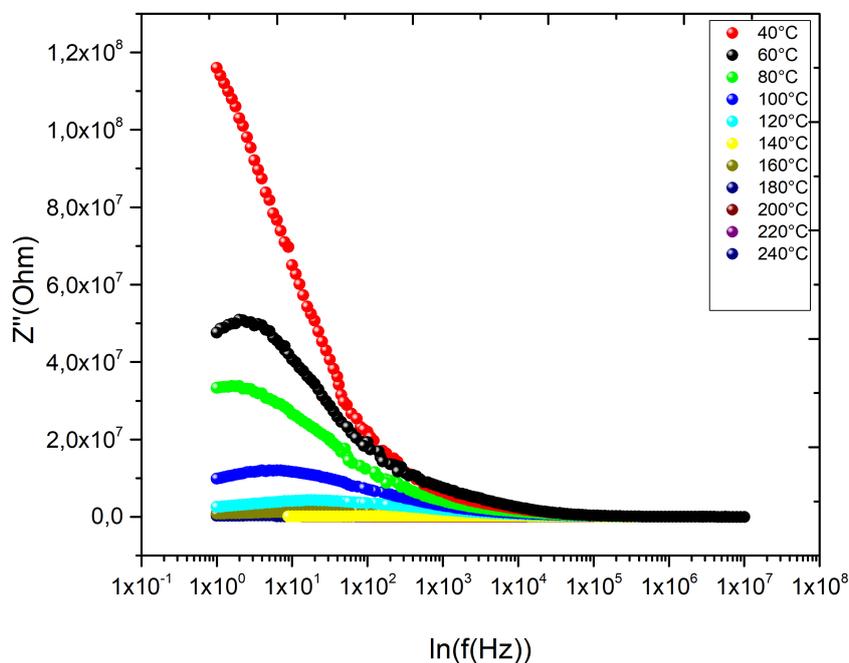


Figura 5.18: Dependência da parte imaginária da impedância do sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio em função do logaritmo neperiano da frequência e temperatura na faixa de 240°C a 40°C .

Tabela 5.6 - Valores de $T(^{\circ}\text{C})$, $T^{-1}(\text{K}^{-1})$, $Z''_{max}(\text{Ohm})$ e $F_{max}(\text{Hz})$

$T(^{\circ}\text{C})$	$T^{-1}(\text{K}^{-1})$	$Z''_{max}(\text{Ohm})$	$F_{max}(\text{Hz})$
40	0,00319	50900000	1
60	0,003	116000000	1,9952
80	0,00283	33800000	1,9952
100	0,00268	12000000	7,0794
120	0,00254	4304132	19,952
140	0,00242	1679663	39,81
160	0,00236	672901,3	158,48
180	0,00226	248386,2	707,94
200	0,00216	220345,6	794,32
220	0,00207	122522,4	2511,8
240	0,00199	55437,3	15848

O comportamento de Arrhenius foi plotado por meio dos parâmetros mostrados na Tabela 5.6. A Figura 5.19, onde temos $\ln f_{max}$ em função de $1000/T$, apresenta tal comportamento, uma linha reta que decresce com $1000/T$. Essa dependência obedece a relação de Arrhenius. Sobre a reta foi realizado um ajuste linear para identificação da

inclinação.

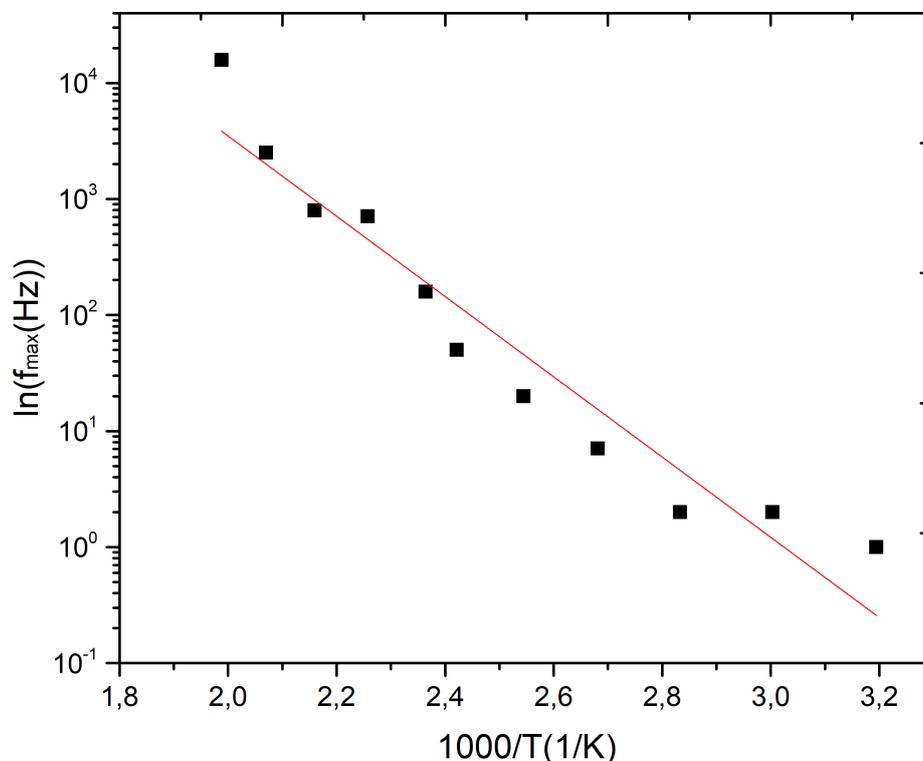


Figura 5.19: Comportamento de Arrhenius no processo de condução usando o formalismo de impedância para o sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio na faixa de temperatura de 240°C a 40°C

A energia de ativação foi calculada por intermédio da equação de Arrhenius, conforme a equação 3.23 . O ajuste linear identificou o coeficiente angular da reta, o valor encontrado foi $-3458,7703$. Ao multiplicar este valor pela constante de Boltzmann expressa em eV/K , obteve-se $E_a = 0,298 \pm 0,02eV$. Esse alto valor de energia de ativação referente a processos na região de baixas frequências indica que há uma forte contribuição dessa região para bloquear os portadores de carga, afetando a condutividade total do material [40].

5.6.2 Cálculo da Energia de Ativação a partir do Formalismo de Módulo Elétrico

A energia de ativação pode ser calculada alternativamente através do formalismo do módulo elétrico [44].

Utilizou-se da equação 3.12 para transição do formalismo de impedância ao formalismo de módulo elétrico. Na Figura 5.22 pode-se observar a dependência do módulo elétrico com o logaritmo neperiano da frequência do estímulo elétrico para amostra cerâmica bifásica tri e hexatitanato de sódio na faixa 240°C a 40°C . Experimentalmente, os picos deslocam-se para a esquerda e levemente para baixo quando usamos de referência o pico do módulo elétrico com medida realizada à 240°C . Isso aponta para um processo termicamente ativado. Pode-se ver claramente a divergência no comportamento ideal na representação da parte imaginária do módulo elétrico, pois os pontos máximos de relaxação estão deslocados, evidenciando uma distribuição de tempos de relaxação e a movimentação de curto alcance dos portadores de carga. Os máximos assimétrico, indicam a interação entre portadores de carga ao desenvolverem transporte de carga elétrica no interior da amostra [45]. Como os valores máximos da parte imaginária do módulo elétrico estão majoritariamente localizados na região de altas frequências, pode-se concluir que nessa região há outro mecanismo de condução diferente daquele evidenciando no formalismo $Z''\ln(f)$, na seção anterior.

Do gráfico apresentado na Figura 5.20 foram retirados alguns parâmetros importantes, como M''_{max} , o valor máximo do módulo elétrico imaginário medida a cada temperatura, e f_{max} , que corresponde a frequência associada a cada pico no gráfico apresentado anteriormente, ambos associados ao valor específico de temperatura na qual foi realizada a medida. A tabela 5.7, apresenta todos o parâmetros necessários para cálculo da energia de ativação.

O comportamento de Arrhenius foi plotado por meio dos parâmetros mostrados na Tabela 5.7. A Figura 5.21, onde temos $\ln f_{max}$ em função de $1000/T$, apresenta tal comportamento, uma linha reta que diminui com o aumento de $1000/T$, dependência que obedece a relação de Arrhenius. Foi realizado um ajuste linear para o cálculo da inclinação da reta.

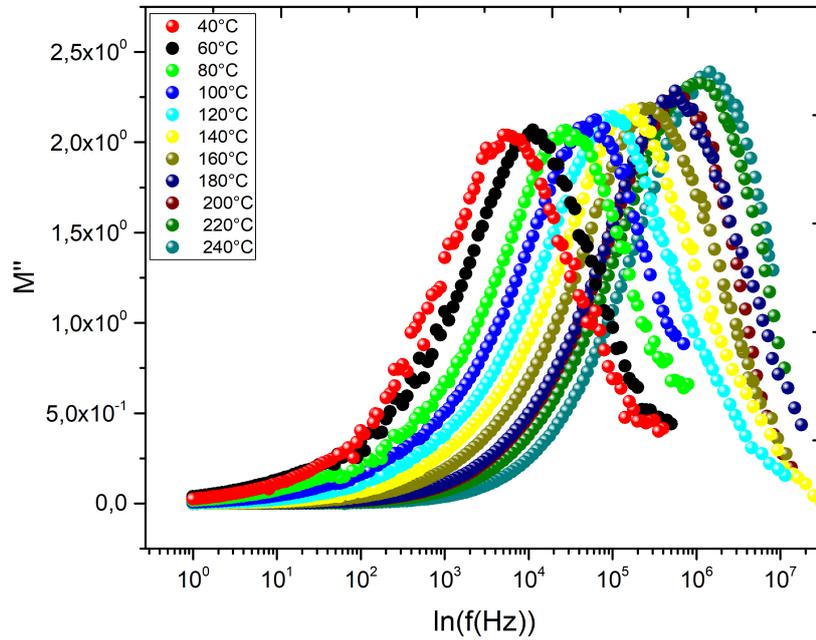


Figura 5.20: Dependência da parte imaginária do módulo elétrico do sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio em função do logaritmo neperiano da frequência e temperatura na faixa de 240°C a 40°C.

Tabela 5.7 - Valores de $T(^{\circ}C)$, $T^{-1}(K^{-1})$, M''_{max} e F_{max}

$T(^{\circ}C)$	$T^{-1}(K^{-1})$	$M''_{max}(Ohm)$	$F_{max}(Hz)$
40	0,00319	2,03948041	5011,8
60	0,003	2,06751	11220
80	0,00283	2,06629	28183
100	0,00268	2,12458	63095
120	0,00254	2,1431	100000
140	0,00242	2,17922	177828
160	0,00236	2,18865	281838,3
180	0,00226	2,283482	562341,3
200	0,00216	2,25224	562341,3
220	0,00207	2,36057	1,12655E6
240	0,00199	2,38912	1,4477E6

A energia de ativação foi calculada mediante a equação de Arrhenius, conforme a equação 3.23. O ajuste linear identificou o coeficiente angular da reta, e o valor encontrado foi -2073,41042. Ao multiplicar este valor pela constante de Boltzmann expressa em eV/K ,

obteve-se $E_a = 0,178 \pm 0,004 eV$. Este valor corresponde ao movimento de portadores de carga no grão, favorecendo a condutividade total da amostra. A energia de ativação referente a processos na região de altas frequências é praticamente a metade da energia total. Este fato pode ser entendido considerando-se que o processo de condução iônica ocorre de maneira mais no grão do que na fronteira de grão [40].

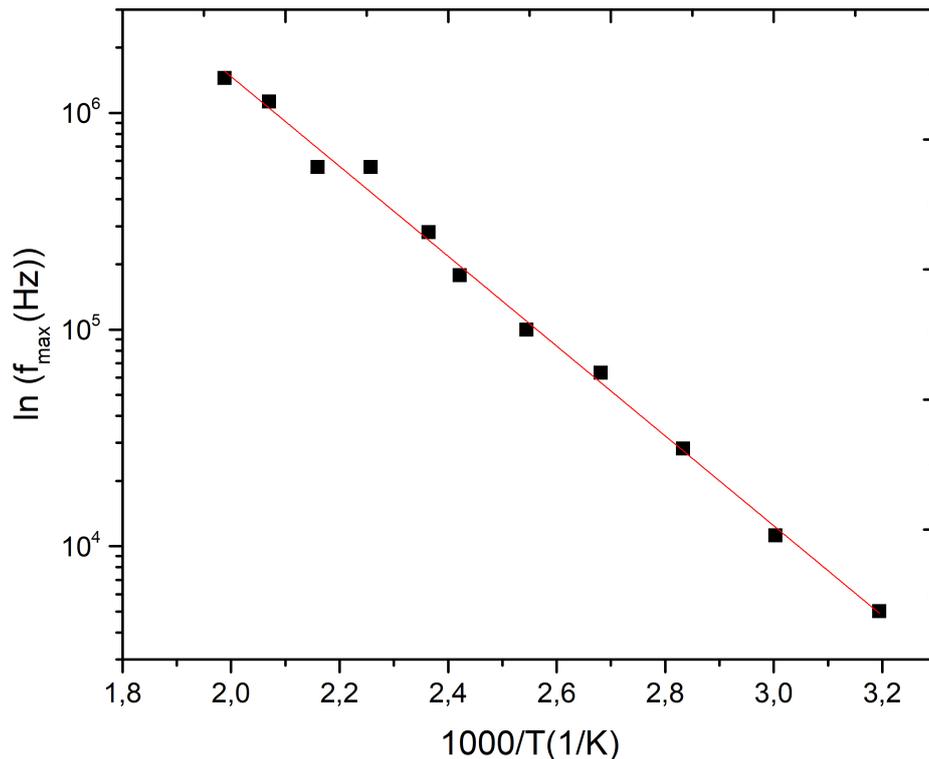


Figura 5.21: Comportamento de Arrhenius no processo de condução usando o formalismo do módulo elétrico para o sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio na faixa de temperatura de $240^{\circ}C$ a $40^{\circ}C$

5.6.3 Cálculo da Energia de Ativação a partir do Formalismo de Condutividade Real

A dependência da condutividade com a frequência foi obtida a partir da equação 3.18 está apresentada na Figura 5.22, na qual é possível observar uma pequena região onde a condutividade permanece constante mediante ao estímulo elétrico, evidenciando a independência da condutividade com a frequência na região de baixas frequências. Tal condutividade é conhecida como condutividade DC. Inicialmente, a condutividade real

permanece constante mediante a variação de frequência e temperatura, posteriormente ela sofre uma dispersão atrelado ao aumento da frequência e temperatura de medida que está associado ao hopping iônico. Na região de baixas frequências é possível observar a diminuição da condutividade, em função da redução da temperatura, devido ao bloqueio do portadores de carga na fronteira de grão da amostra cerâmica. O valor da condutividade DC aumenta com o aumento de temperatura apontando para um processo termicamente ativado, onde o crescimento da temperatura suprime o bloqueio dos portadores de carga.

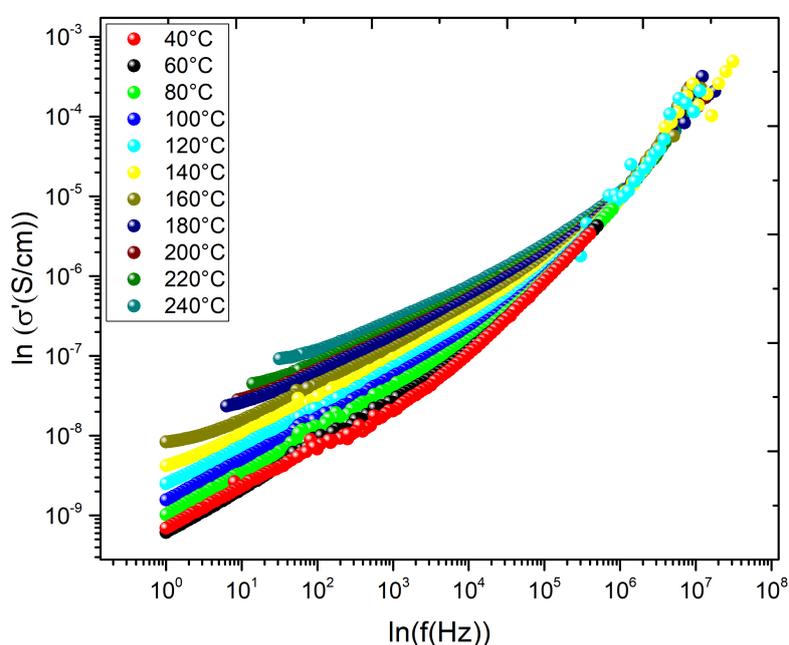


Figura 5.22: Dependência da condutividade real do sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio em função do logaritmo neperiano da frequência e temperatura na faixa de 240°C a 40°C.

Como se pode ver na Figura 5.22, o aumento da frequência gera um comportamento dispersivo sobre condutividade. Isso ocorre porque em altas frequências é favorecido o movimento de portadores de carga no grão. O que é atribuído a processos condutivos que geralmente ocorrem em materiais iônicos [40]. Em resumo este comportamento é descrito pela lei universal de Jonscher 3.19. As medidas da condutividade real em função da frequência e temperatura foram ajustadas conforme a equação 3.19 e alguns desses ajustes estão demonstrados na figura 5.23.

Através dos ajustes realizado foi possível obter a condutividade DC, assim como o

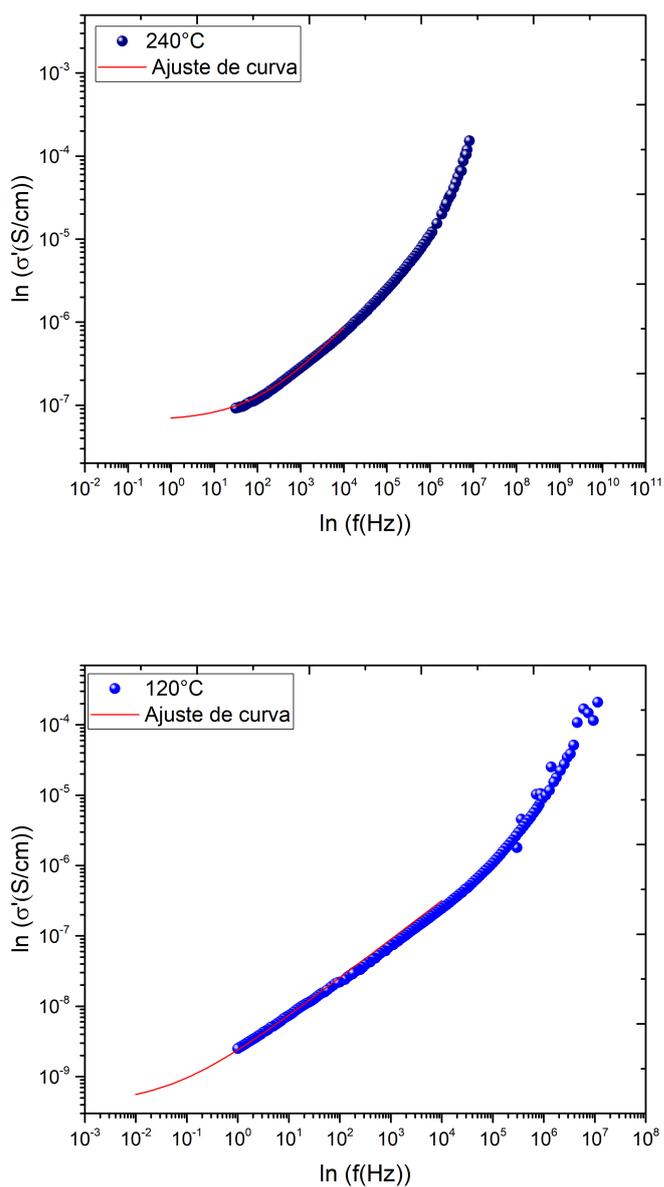


Figura 5.23: Curvas experimentais de $\ln(\sigma') \times \ln(f)$ a $240^{\circ}C$ à $120^{\circ}C$ ajustadas com a lei universal de Jonscher (linha vermelha)

parâmetro n pertinente a Lei universal de Jonscher. Todos os valores estão presentes na tabela 5.8.

O valor expoente n de Jonscher obtido para a amostra foi 0,55. Esse valor está coerente com o valor encontrado por [45] $n = 0,58$, o que caracteriza, portanto, condução iônica no sistema NTO - Tratado. A condutividade do NTO para medições em altas temperaturas ($120^\circ C$) geralmente segue um comportamento do tipo Arrhenius [46].

Tabela 5.8 - Valores de $T(^{\circ}C)$, $T^{-1}(K^{-1})$, $\sigma_{DC}(S/cm)$ e n

$T(^{\circ}C)$	$T^{-1}(K^{-1})$	$\sigma_{DC}(S/cm)$	n
40	0,00319	$1E - 12$	0,55
60	0,003	$5E - 12$	0,55
80	0,00283	$2E - 11$	0,55
100	0,00268	$9E - 11$	0,55
120	0,00254	$4E - 10$	0,55
140	0,00242	$1,6E - 9$	0,55
160	0,00236	$6,3E - 9$	0,55
180	0,00226	$1,3E - 8$	0,55
200	0,00216	$1,5E - 8$	0,55
220	0,00207	$2,5E - 8$	0,55
240	0,00199	$6,5E - 8$	0,55

O comportamento de Arrhenius foi plotado por meio dos parâmetros acima mostrados. O gráfico 5.24, onde temos $\ln\sigma'$ em função de $1000/T$, apresenta tal comportamento, uma linha reta que decresce com o aumento de $1000/T$, dependência que obedece a relação de Arrhenius. Sobre a reta foi realizado um ajuste linear de curva para o cálculo da inclinação da reta decrescente.

Observa-se ainda na figura 5.24, que a condutividade do sistema cerâmico à temperatura de $40^\circ C$ assume valor com ordem de grandeza $10^{-12} S/cm$, enquanto que à $240^\circ C$ a ordem de grandeza da condutividade está é $10^{-8} S/cm$. É esse alto valor de condutividade que faz da amostra um condutor iônico à altas temperaturas e frequências [42].

A energia de ativação foi calculada mediante a equação de Arrhenius, conforme a equação 3.23. O ajuste linear identificou o coeficiente angular da reta, e o valor encontrado foi -4148,06298. Ao multiplicar este valor pela constante de Boltzmann expressa em eV/K , obteve-se $E_a = 0,357 \pm 0,01 eV$. Esse valor corresponde a energia total de do sistema que está associado ao movimento de íon Na^+ , sendo portanto, o principal transportador de carga nesse material. Na literatura [47], foram propostas três trajetórias específicas com

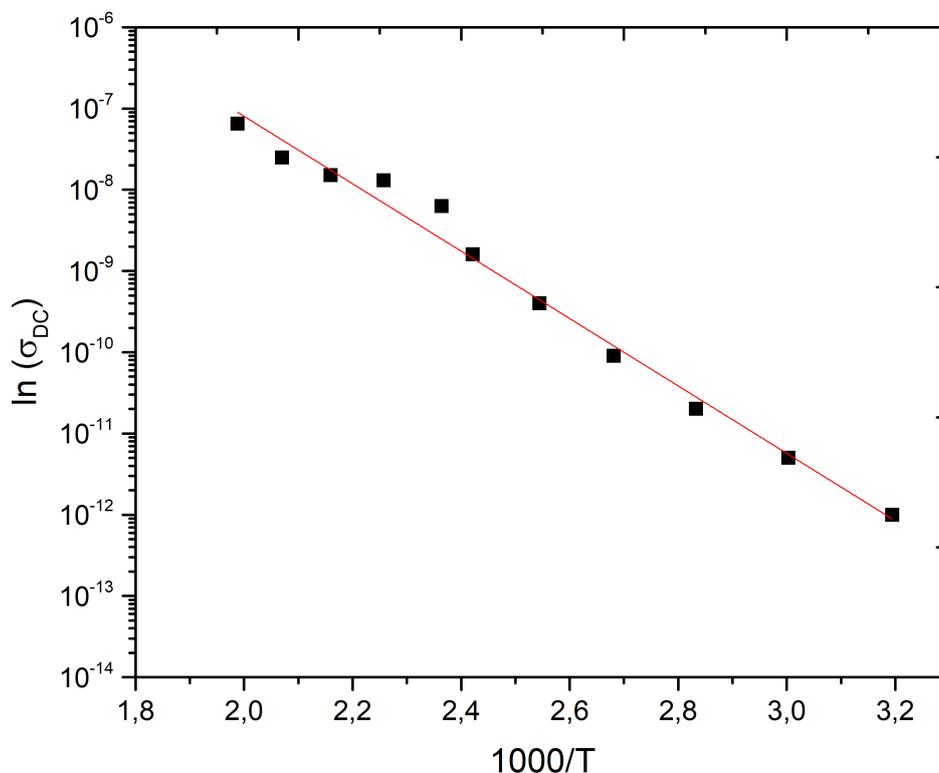


Figura 5.24: Comportamento de Arrhenius no processo de condução usando o formalismo da condutividade real para o sistema cerâmico tri e hexatitanato de sódio na faixa de temperatura de 240°C a 40°C

energias de ativação razoavelmente baixas, 0,186, 0,219 e 0,226 eV para o movimento de Na^+ através das vacâncias [47]. A mais baixa energia de ativação com que os íons Na^+ se movem entre as camadas de octaedro de TiO_6 é de 0,186 eV [47]. A energia de ativação calculada a partir do formalismo da condutividade real está próxima do valor encontrado por [42] para condutores iônicos, com $E_a = 0,36 \pm 0,02 eV$. O valor da energia de ativação, calculado por [46], durante primeira fase de aquecimento, entre 200°C e 400°C, ficou em torno de $E_a = 0,5 eV$,

As Figuras 5.19, 5.21, 5.24 juntamente com os ajustes decrescem linearmente e sugerem comportamento de tipo Arrhenius em toda faixa de temperatura estudada, o que indica que apenas um processo de condução é predominante, o que é comumente atribuído à migração de íons de vacâncias em vacâncias (o que equivale a falar em migração de

vacâncias de oxigênio) [20] e [42]. Em contrapartida, é importante salientar que esse entendimento não exclui a contribuição eletrônica (condução por elétron, buracos).

As diferenças nas energias estão associados ao parâmetros dimensionais presentes em dois formalismos juntamente com existência de dois mecanismo distintos de condução elétrica confirmados pelos máximos de $Z''xlnf$ (Figura 5.18) localizados região de baixas frequências e máximos de $M''xlnf$ (Figura 5.20) localizados região de altas frequências.

Os valores da energia de ativação calculados a partir dos formalismos $Z''xln(f)$ e do módulo elétrico são respectivamente $E_a = 0,298 \pm 0,02eV$ e $E_a = 0,178 \pm 0,004eV$, obviamente diferentes porque correspondem a resposta elétrica da região de baixas e altas frequências respectivamente. O valor calculado pelo formalismo da condutividade real foi $E_a = 0,357 \pm 0,01eV$. E pode ser concluído que o processo de condução é denominado pelo movimento do íons de sódio por vacâncias de oxigênio.

Para processos referentes a região de altas frequências, de 10^4HZ à 10^6HZ , valor calculado para um sistema cerâmica a base de íon lítio, e , foi $E_a = 0,24eV$ [40]. A energia de ativação calculada pelo formalismo da condutividade total está coerente com o valor calculado por Silva [20]. Em particular, o movimento iônico é favorecido pelo aumento de temperatura [20].

Conclusões

Esta pesquisa apresentou seis etapas: 1) a síntese do sistema cerâmico bifásico através de método de síntese sonoquímica aplicado a uma solução de hidróxido de sódio e isopropóxido de titânio dissolvida em álcool isopropílico caracterização 2) estrutural, 3) vibracional, 4) morfológica, 5) caracterização elétrica do sistema cerâmico bifásico composto pelas fases $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$ e 6) cálculo da energia de ativação para identificação do mecanismo de condução no interior da cerâmica.

A síntese do sistema cerâmico, resultou na amostra em forma de pó, com estrutura semicristalina. A síntese do sistema cerâmico, mais o tratamento térmico à $900^\circ C$ por 1 h, resultou na formação do sistema cerâmico bifásico trititanato de sódio e hexatitanato de sódio. Esses resultados foram comprovados por DRX.

A análise do padrão de difração da amostra tratada termicamente apontou para a coexistência de duas fases. A primeira referente ao $Na_2Ti_3O_7$ representada pela cartas cristalográficas ICSD - 15463. E a segunda referente ao $Na_2Ti_6O_{13}$ representada carta cristalográfica ICSD - 23877. A fase trititanato de sódio pertence ao grupo espacial P21/m enquanto a fase hexatitanato de sódio pertence grupo espacial C2/m. Tanto a estrutura do $Na_2Ti_3O_7$ quanto a do $Na_2Ti_6O_{13}$ são formados por octaedros distorcidos com átomos de titânio ocupando o centro, coordenando seis oxigênios em sua vizinhança. O agrupamento desses octaedros forma lamelas que por sua vez assumem forma de degrau na fase $Na_2Ti_3O_7$. Na fase $Na_2Ti_6O_{13}$, por haverem dois átomos de titânio não coordenados a nenhum oxigênio, essas lamelas agrupam-se em forma de túnel. Os parâmetros de qualidade de refinamento são $\chi^2 = 1,29\%$, $Rwp = 10,33\%$ e $Rp = 8,03\%$. A fase trititanato de sódio apresenta os parâmetros estruturais $a = 8,564\text{Å}$, $b = 3,7910\text{Å}$, $c = 9,1255\text{Å}$ e $\beta = 101,5570^\circ$ ocupando 53,80% no percentual de fase. O tamanho médio de cristalito calculado foi 55 nm. A fase hexatitanato de sódio apresenta os parâmetros estruturais $a = 15,1033\text{Å}$, $b = 3,7412\text{Å}$, $c = 9,1548\text{Å}$ e $\beta = 99,07^\circ$ ocupando 46,20% no percentual de fase. O tamanho médio de cristalito calculado foi 58 nm.

Os espectros Raman do NTO - sem tratamento térmico e NTO - tratado foram ajustados com 25 e 27 linhas lorentzianas respectivamente. Por meio dos ajustes foi possível identificar os modos vibracionais do trititanato de sódio e do hexatitanato de

sódio, e compara-los com os resultados da literatura. Os pontos com maior intensidade Raman identificados, presentes no espectro experimental e na literatura, estão nas posições 138, 277, 304 e 884 cm^{-1} . Esse resultado corrobora com a identificação das fase por DRX.

A análise elementar das pastilhas cerâmicas realizadas por EDS evidenciou a presença dos seguintes elementos na pastilha: Na, Ti, O e Ag. Na morfologia das amostras produzidas pelo método sonoquímica, tratadas termicamente e sinterizadas à 1000°C , observou-se uma alta presença de aglomerados de pequenas partículas que dificilmente podem ser distinguidas. No entanto, também pode ser observada uma formação incipiente de estruturas em forma de barra de tamanhos heterogêneos. Claramente, é possível observar que o tratamento térmico e a temperatura de sinterização induziram mudanças na microestrutura, tanto na superfície quanto na fratura da pastilha. Ambos influenciaram na homogeneidade morfológica em forma de barras.

O diagrama de impedância obtido por EIC possibilitou a identificação da ordem de grandeza da resistência total para cada temperatura de medida. À 240°C a resistência total assumiu valor da ordem de 10^8 e à 40°C assumiu valor da ordem de 10^5 . Ao se comparar a resistência total medida à 240°C com a resistência total medida à 40°C é possível inferir que a ela sofreu uma redução de 3 ordens de grandeza. A simulação do circuito equivalente permitiu distinguir as contribuições das microrregiões da amostra. À 40°C , $R_1 = 9,7835 \cdot 10^6 \Omega$ (Resistência elétrica do grão) e $R_2 = 1,258 \cdot 10^8 \Omega$ (Resistência elétrica do contorno de grão). Para a medida realizada à 240°C , os valores são $R_1 = 3,7409 \cdot 10^4 \Omega$ (Resistência elétrica do grão) e $R_2 = 2,26760 \cdot 10^5 \Omega$ (Resistência elétrica do contorno de grão). Essa redução na resistência da froteira de grão ocorre devido ao desbloqueio dos portadores de carga. Os ajustes com a equação de Jonscher denota que a condutividade DC do sistema cerâmico à temperatura de 40°C assume valor com ordem de grandeza 10^{-12} S/cm , enquanto que à 240°C a ordem de grandeza da condutividade é 10^{-8} S/cm . É esse valor alto de condutividade que faz do composto um condutor iônico à altas temperaturas e frequências. A energia de ativação calculada a partir de $(z'' \times \ln(f))$ foi $E_a = 0,298 \pm 0,02\text{ eV}$. Esse alto valor indica que há uma forte contribuição dessa região para bloquear os portadores de carga. A energia de ativação calculada a partir de $(M'' \times \ln(f))$ foi, $E_a = 0,178 \pm 0,004\text{ eV}$. Este valor corresponde ao movimento de portadores de carga que saltam sobre bloqueios, favorecendo a condutividade total da amostra. A energia de ativação calculada a partir da condutividade real foi $E_a = 0,357 \pm 0,01\text{ eV}$. E pode ser concluído que o processo de condução é denominado pelo movimento dos íons Na^+ .

Referências

- [1] KP Abhilash, P Christopher Selvin, B Nalini, K Somasundaram, P Sivaraj, and A Chandra Bose. Study of the temperature dependent transport properties in nanocrystalline lithium lanthanum titanate for lithium ion batteries. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 91:114–121, 2016.
- [2] Youngjin Kim, Kwang-Ho Ha, Seung M Oh, and Kyu Tae Lee. High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chemistry–A European Journal*, 20(38):11980–11992, 2014.
- [3] Haomiao Li, Kangli Wang, Wei Li, Shijie Cheng, and Kai Jiang. Molten salt electrochemical synthesis of sodium titanates as high performance anode materials for sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(32):16495–16500, 2015.
- [4] Ondrej Cech, Klara Castkova, Ladislav Chladil, Premysl Dohnal, Pavel Cudek, Jiri Libich, and Petr Vanysek. Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sodium titanates with nanorod-like structure as negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 14:391–398, 2017.
- [5] G Vītiņš, G Kizāne, A Lūsis, and J Tīliks. Electrical conductivity studies in the system Li_2TiO_3 - $\text{Li}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6(5):311–319, 2002.
- [6] Jeferson do Rosário Almeida. Síntese sonoquímica de novos nanohíbridos de óxido de vanádio/polímero condutor. 2014.
- [7] Y Leyet, F Guerrero, J Anglada-Rivera, RFB de Souza, WR Brito, L Aguilera, LA Pocrifka, R Peña-Garcia, E Padrón-Hernández, and 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. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(5):1315–1319, 2018.
- [8] Ching-Kit Ho, Chi-Ying Vanessa Li, and Kwong-Yu Chan. Scalable template-free synthesis of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanorods with composition tunable for synergistic

- performance in sodium-ion batteries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(38):10065–10072, 2016.
- [9] Wilmer Oswaldo Buchelli Erazo. *Estudio de la movilidad local ya larga distancia en conductores iónicos de litio con estructura tipo Perovskita y Nasicon*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [10] Evgenij Barsoukov and J Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2018.
- [11] Jonathas da Silva Pereira et al. Caracterização elétrica dos sistemas cerâmicos de la $(2/3-x)$ Li_3TiO_3 e Li_2TiO_3 . 2018.
- [12] Augusto Dias Melo et al. Síntese e caracterização de titanato de sódio dopado com lítio para eletrólitos de estado sólido. 2019.
- [13] Valéria Vidal de Oliveira et al. Síntese de nanofitas de titanatos de sódio com potencial fotocatalítico bactericida. 2012.
- [14] Jose Dilmar Obregon do Carmo et al. Atividade fotocatalítica de nanotubos de titanatos frente a bactérias. 2009.
- [15] C Barry Carter, M Grant Norton, et al. *Ceramic materials: science and engineering*, volume 716. Springer, 2007.
- [16] Nivaldo Freire de Andrade Neto. Estudo das atividades fotocatalítica e antimicrobiana de partículas de agcl impregnadas com cuo obtidas via síntese sonoquímica. Master's thesis, Brasil, 2017.
- [17] Paulo Roberto Ribeiro de Mesquita. Síntese via rota sonoquímica e caracterização de nanopartículas de sulfeto de bismuto. 2012.
- [18] Laura Ximena Lovisa. Propriedades fotoluminescentes do ZnMoO_4 codopado com íons de terras raras obtidos a partir do método sonoquímico. 2018.
- [19] Isabela de Macedo Tomitão et al. Síntese rápida para obtenção de óxido de estanho utilizando agitação mecânica associada a sonoquímica. 2018.
- [20] RS Silva. Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.30$) sinterizadas a laser. *Universidade de São Paulo*, 2006.
- [21] F Iran Gomes de Brito, Katarine F Medeiros, and Jorge Magner Lourenço. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. *Holos*, 3:204–211, 2007.
- [22] Zélia Soares Macedo. *Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$* . PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2003.

- [23] Fábio Lacerda Resende et al. Estudo das propriedades vibracionais de titanatos lamelares. 2017.
- [24] Person Pereira Neves. *Caracterização estrutural de cerâmicas ferroelétricas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ e $Pb_{1-x}Ba_xZrO_3$, $65TiO_3$, $35O_3$ por espectroscopia de absorção de raios-x e difração de raios-x*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2006.
- [25] Ariano De Giovanni Rodrigues and José Cláudio Galzerani. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 34(4):4309, 2012.
- [26] Camila Jéssica Letti. Estudo de nanocompósitos formados por partículas de óxidos de ferro e polímeros por meio da espectroscopia raman. 2013.
- [27] Cláudio Natálio Lima et al. Produção e caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora nisb2. 2014.
- [28] Francisco Nascimento Lopes. *Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I-pinturas rupestres*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2005.
- [29] Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, and Giovanna Machado. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdiPUCRS, 2007.
- [30] Fernando Bonatto. Síntese e caracterização de nanoestruturas formadas pela anodização de titânio. 2009.
- [31] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [32] Baljinder Kaur, Lakhbir Singh, V Annapu Reddy, Dae-Yong Jeong, Navneet Dabra, and Jasbir S Hundal. Ac impedance spectroscopy, conductivity and optical studies of sr doped bismuth ferrite nanocomposites. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11:4120–4135, 2016.
- [33] Iryna Brodnikovska, Mykola Brychevskyia, Yehor Brodnikovskiyi, Dmytro Brodnikovskiyi, Oleksandr Vasylyev, and Alevtina Smirnova. Joint impedance spectroscopy and fractography data analysis of ceria doped scandia stabilized zirconia solid electrolyte modified by powder types and sintering temperature. *French-Ukrainian Journal of Chemistry*, 6(1):128–141, 2018.
- [34] Jerre Cristiano Alves dos Santos et al. Estudo do comportamento ptcr em cerâmicas de bct dopadas com íons terra raras. 2012.

- [35] Daniel Zanetti de Florio. *Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia-ítria por espectroscopia de impedância*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 1998.
- [36] Fábio Lacerda Resende e Silva, Adailton Azevedo Araújo Filho, Mauricélio Bezerra da Silva, Karla Balzuweit, Jean-Louis Bantignies, Ewerton Wagner Santos Caetano, Roberto Luiz Moreira, Valder Nogueira Freire, and Ariete Righi. Polarized raman, ftir, and dft study of na₂ti₃o₇ microcrystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 49(3):538–548, 2018.
- [37] Carlos E Bamberger and George M Begun. Sodium titanates: stoichiometry and raman spectra. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(3):C–48, 1987.
- [38] Elenir Souza Santos, Ednilton Moreira Gama, RS França, Anderson Santos Souza, and Roberta Pereira Matos. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. *Enciclopédia Biosfera*, 9(17):3413–3432, 2013.
- [39] NG Fagundes, FX Nobre, LAL Basilio, AD Melo, B Bandeira, JCC Sales Jr, JCS Andrade, J Anglada-Rivera, L Aguilera, J Pérez de la Cruz, et al. Novel and simple way to synthesize na₂ti₆o₁₃ nanoparticles by sonochemical method. *Solid State Sciences*, 88:63–66, 2019.
- [40] J S Pereira, F. Guerrero, Y Romaguera-Barcelay, J Anglada-Rivera, J C C Sales, R S Silva, Y Zulueta, R Poyato, A Gallardo, A Almeida, J Agostinho Moreira, and Y Leyet. La_{0.59}li_{0.24}ti₃o₃ ceramics obtained by spark plasma sintering: electric behavior analysis. *Materials Research Express*, 6(1):015504, oct 2018.
- [41] L Aguilera, N Fagundes, AD Melo, B Bandeira, FX Nobre, J Anglada-Rivera, JP Silva, J Pérez de la Cruz, and Y Leyet. Influence of sonication time on the structure and electrical properties of na₂ti₆o₁₃ ceramics: An approach applying the mott-schottky model. *Ceramics International*, 46(7):8706–8710, 2020.
- [42] Alberto Carlos Rivera Calzada. *Movilidad iónica en conductores superiónicos : movilidad local, percolación y relajación vibracional*. PhD thesis, Madrid, 2004. Tesis de la Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Físicas, leída el 11-07-2003.
- [43] HAM Van Hal, WA Groen, S Maassen, and WC Keur. Mechanochemical synthesis of batio₃, bi_{0.5}na_{0.5}ti₃o₃ and ba₂nanb₅o₁₅ dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11):1689–1692, 2001.
- [44] James Ross MacDonald. Impedence spectroscopy—emphasizing solid materials and systems. *Wiley-Interscience, John Wiley and Sons*, pages 1–346, 1987.

- [45] Alberto Rivera-Calzada. Movilidad iónica en conductores superiónicos : movilidad local, percolación y relajación vibracional. 01 2003.
- [46] M Dynarowska, J Kotwiński, M Leszczynska, M Marzantowicz, and F Krok. Ionic conductivity and structural properties of na₂ti₃o₇ anode material. *Solid State Ionics*, 301:35–42, 2017.
- [47] Huilin Pan, Xia Lu, Xiqian Yu, Yong-Sheng Hu, Hong Li, Xiao-Qing Yang, and Liquan Chen. Sodium storage and transport properties in layered na₂ti₃o₇ for room-temperature sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 3(9):1186–1194, 2013.